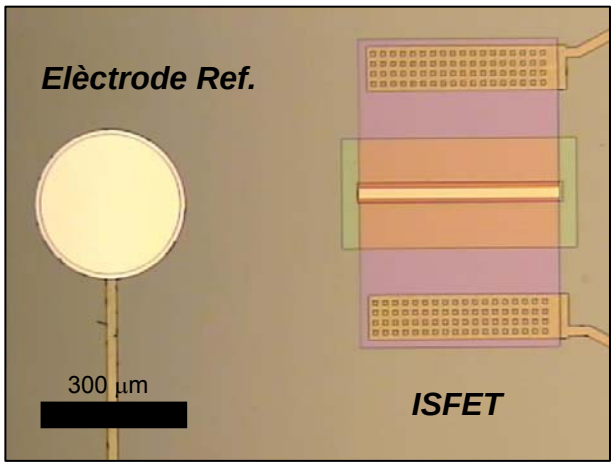
Microsensors Químics: ISFET i MEMFET



Microscòpia realitzada a la superfície sensible del sensor ISFET (esquerra); Sensor ISFET (dreta).

Autor: Javier Fernández Abad
Tutor: Adrià Roca
Tutor al PCB: Johan Gustavsson
Curs: 2007/2008
IES Enric Borràs

Dades de l'autor: Javier Fernández Abad
Alumne de 2n de Batxillerat de l'IES Enric Borràs
Correu electrònic: jfabdn@msn.com
Telèfon: 93 383 24 19

Dades del tutor: Adrià Roca Trescents
Professor de Física i Química de l'IES Enric Borràs
Passatge dels Encants s/n
08914 Badalona
Correu electrònic: aroca@xtec.cat
Telèfon: 93 460 34 50

Índex

Continguts **Pàgina**

PRÒLEG.....4
PRESENTACIÓ.....5
1.- PART TEÒRICA.....7
1.1.- Introducció.....8
1.2.- Objectius del treball.....9
1.3.- Microelectrònica.....10
1.4.- Microfabricació.....11
1.5.- Transistors.....14
1.5.1.- Funcionament d'un transistor.....16
1.5.2.- Tipus de transistors.....16
1.6.- Sensor químic tipus ISFET.....17
1.6.1.- Història del sensor tipus ISFET.....18
1.6.2.- Funcionament del transistor MOSFET.....19
1.6.3.- Funcionament del sensor tipus ISFET.....21
1.7.- Sensor químic tipus MEMFET.....22
1.7.1.- La membrana.....23
1.8.- Aplicacions del sensor ISFET i del sensor MEMFET.....24
2.- PART EXPERIMENTAL.....25
2.1.- Instrumental utilitzat.....26
2.2.- Reactius i productes.....32
2.3.- Estudi experimental de les característiques dels sensors.....35
2.3.1.- Calibració del pH-metre.....36
2.3.2.- Determinació del pH amb el sensor ISFET i elèctrode de referència extern.....36
2.3.3.- Mesura de la sensibilitat de l'ISFET amb l'elèctrode de referència intern.....40
2.3.4.- Estudi de la resposta del sensor ISFET als canvis de concentració de l'ió potassi.....43
2.3.5.- Preparació de membranes per modificar els sensors ISFET.....47
2.3.6.- Sensor MEMFET.....48
2.3.7.- Determinació de les propietats superficials de les Membranes (Microscopi òptic, AFM i perfilador).....48
2.3.9.- Mesura de la concentració de ió potassi amb el sensor MEMFET amb membrana de valinomicina.....52
2.3.10.- Estudi de la resposta als canvis de pH del sensor MEMFET preparat amb membrana de valinomicina.....54
2.3.11.- Estudi de la resposta als canvis de concentració de ló potassi, del MEMFET preparat amb membrana de calixarene.....56
3.- CONCLUSIONS GENERALS.....59
Bibliografia i planes web consultades.....60

PRÒLEG

The work presented here has been carried out within the framework of "Recerca a secundària" at Parc Cientific de Barcelona (PCB). This activity is intended to make the research carried out within the academic world available to the society, but more than anything is intended to introduce and inspire young students to the world of research.

As supervisor of the project, my objectives primarily were to give Javier possibility to compose a project in line with his personal interests. Nevertheless, my ambition was to emphasize the interdisciplinary art of the research, as I personally believe that this kind of research is the most fruitful one as it provides possibilities to view any problem or challenge from many different viewpoints. Carrying out the work at the Nanobiolaboratory of PCB, we were provided conditions and facilities to design such an interdisciplinary project working with electrochemical sensors. The development and application of such sensors naturally comprises both (micro) electronics and chemistry, and can be applied in various fields of interest (biology, food industry, medicine, etc).

The work that Javier presents in this report demonstrates how microelectronic sensors that usually only can detect pH can be modified to extend its selectivities to other ions than only hydrogen. The results obtained in this work are very promising, as they demonstrate that one can use certain chemical modifications of the surface to change the selectivity of the sensor. The results hold great promise to construct multisensors measuring several different parameters at the same time in a very small amount of liquid (μl).

Besides that Javier has been able to produce very interesting research results that holds promise for applications in many different fields of interest (particularly in tissue engineering; controlling cellular cultures), he has also demonstrated a unique interest for the work, and for research in general. He has shown that he is able to analyze and critize any results obtained as well as any sources of information. I believe he has developed a very good sense for what research today is, and how it works, and with that my personal objective is fulfilled.

Johan Gustavsson,
Tutor, PCB

Barcelona, 18th February, 2008

PRESENTACIÓ

Vaig començar a interessar-me per la Nanociència i la Nanotecnologia quan tenia 16 anys, i estava fent el Crèdit de Síntesi de quart d'ESO. El treball d'aquest crèdit consistia en conèixer els requisits per accedir a diferents professions o a estudis posteriors no obligatoris. Com que tenia intenció de cursar alguna carrera de ciències, vaig visitar la Facultat de Física de la UB i vaig tenir l'oportunitat d'entrevistar a un estudiant de doctorat que treballava en el camp de la Nanociència. A partir d'aquí em va començar a interessar el tema.

Per aquest motiu, l'any passat vaig assistir al cicle de conferències que oferia la UAB anomenades "Els dissabtes de la Física" i que giraven entorn a la Nanotecnologia; aquestes conferències van fer créixer el meu interès pel tema i vaig decidir que el meu treball de recerca hauria de permetre'm aprofundir aquest camp de la Ciència.

Una vegada triada aquesta opció de treball, el problema era disposar dels mitjans per poder-lo dur a terme. Com que pretenia que el meu treball de recerca no fos sols teòric, i els aspectes experimentals no estan a l'abast d'un IES, vaig recórrer al projecte "Recerca a Secundària" organitzat Parc Científic de Barcelona (PCB), el qual oferia la possibilitat de passar-hi uns dies fent un treball pràctic tutorat per un estudiant de doctorat.
El meu tutor ha estat Johan Gustavsson i he d'agrair-li que m'hagi dedicat molt més temps i esforços dels que estableix el programa "Recerca a Secundària", per introduir-me en el món de la recerca i ajudar-me a desenvolupar el meu treball.
Entre els mesos de juliol, agost i setembre de l'any 2007 he passat 18 dies als laboratoris del Parc Científic, treballant amb uns sensors anomenats ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor), l'estudi i millora dels quals és un objectiu important del treball que duu a terme Johan Gustavsson.
També he tingut l'oportunitat de conèixer les instal·lacions del PCB i part de l'instrumental emprat en la recerca d'alt nivell.

La nanobiotecnologia és una branca de la nanociència i/o nanotecnologia que previsiblement tindrà un gran creixement i impacte durant els propers anys en molts camps i especialment en el de la diagnosi i tractament de malalties. Això requereix disposar de biosensors a escala nanomètrica que siguin molt sensibles i selectius enfront d'agents químics i biològics, a fi de poder obtenir dades en temps real "in situ" a nivell cel·lular i facilitar tractaments específics i personalitzats.
Un petit pas previ als nanobiosensors és el que s'ha estudiat en aquest treball de recerca que s'ha centrat en els microsensors químics, que poden ser fàcilment implantats en teixits humans sense lesionar-los i proporcionar mesures freqüents o contínues del pH o de la concentració de diversos ions: K^+, Na^+... que són dades importants per determinar l'estat de salut d'una persona.
Els sensors ISFET tenen una configuració que els permet detectar i mesurar les concentracions de ions H^+, per tant mesuren el pH. Aquests sensors són d'una mida extremadament petita: entre 20 i 400 micròmetres. Entre les seves

aplicacions hi destaca la gran eficàcia en la detecció del ió H^+ en petites concentracions, que, entre altres usos com els biomèdics, és de gran importància en la mesura de la qualitat dels terrenys de cultiu.
Si el sensor tipus ISFET és modificat mitjançant una membrana, com es fa en el present treball, pot desenvolupar moltes aplicacions en el camp de la salut, com és el cas de la detecció de cèl·lules mortes dins el cos humà, i per tant detectar de manera precoç la necrosi.

El treball que he dut a terme ha estat molt satisfactori, tant per l'experimentació concreta que he realitzat com per la visió més general que m'ha donat del món de la recerca. També m'ha acabat de decidir per cursar estudis de Química o Enginyera Química i la posterior especialització en alguna branca de la nanociència o nanotecnologia.

El treball s'ha estructurat en dues parts; en la primera, part teòrica, es descriuen els fonaments dels sensors que s'empraran, mentre que en la segona, part experimental, es descriu l'instrumental utilitzat i les experiències realitzades amb els resultats i conclusions.

La part experimental d'aquest Treball de Recerca no hauria estat possible sense el projecte "Recerca a Secundària" que des de fa uns quants cursos organitza el Parc Científic de Barcelona, i que confio que segueixi molts anys per potenciar la Ciència entre els estudiants de secundària.

A més de l' agraïment que ja he expressat per Johan Gustavsson, també he d'agraïr el suport que els professors: Adrià Roca, Rosa Santó, David Mira i Jesús González de l'IES ENRIC BORRÀS que m'han oferit en diferents moments del treball.

Part Teòrica

1.- PART TEÒRICA

1.1.- Introducció

Un sensor químic, quimiosensor biològic o biosensor, és un dispositiu que respon de forma selectiva a un analit generant una resposta específica que es pot quantificar, és a dir, efectua mesures de paràmetres físics, químics o biològics, i consta d'un element detector de reconeixement i d'un transductor.
El sensor integra la majoria de les etapes d'un procediment analític i les redueix a dues: el reconeixement i la transducció.

El terme *transducció* prové del llatí "*transducere*" que es pot traduir com "*fer passar a través de"*. D'alguna manera un transductor fa passar l'energia obtinguda en l'etapa de reconeixement cap a un senyal útil per obtenir informació analítica.

La interacció de la mostra amb l'element de reconeixement provoca la variació d'un senyal de tipus òptic, màssic, tèrmic o elèctric que el transductor transforma en un senyal secundari de tipus elèctric que pot ser amplificat i processat. Els materials emprats com a element de reconeixement així com els tipus de transductors determinen les utilitats concretes dels sensors.

Als receptors, elements de reconeixement del sensor, se li poden incorporar molècules o reactius capaços de formar complexos receptor-analit altament selectius tant per mecanismes físics (forma, dimensions) com químics (energies d'enllaç). Així s'obtenen quimiosensors que tenen com a element de reconeixement reactius ionòfors, receptors de macromolècules o reactius selectius.
Ionòfors o portadors mòbils, són molècules orgàniques que s'usen principalment com a receptores de cations i en alguns casos d'anions.
Receptors moleculars, són macromolècules amb cavitats de geometries definides i amb característiques hidròfiles o lipòfiles per fer-les més selectives en la seva interacció amb molècules de l'analit.
Si l'element de reconeixement es basa en enzims o en material genètic, llavors s'obtenen biosensors. Aquest han experimentat una gran evolució i creixement en els últims anys, ja que els materials biològics incorporats al receptor són altament selectius no sols en el reconeixement molecular sinó de les funcions biològiques.

Els microsensors incorporats a dispositius poden millorar tot el procés analític, simplificant-lo, i fer-lo més ràpid i econòmic, ja que:

- L'anàlisi es pot efectuar in situ, per tant s'elimina la presa de mostra i el transport.
- Es redueix el tractament previ de la mostra a analitzar.
- Es redueix el temps d'anàlisi, ja que també es poden reduir etapes del procés.
- El consum d'analit és mínim, es pot parlar de "micromostra".

- Es poden tenir dispositius que detectin i mesurin simultàniament diferents analits (multisensors).
- Els equips d'anàlisi poden portàtils, petits, d'ús simple, robustos i econòmics.

Per les característiques esmentades i pel fet que els microsensors es poden integrar en un sol xip que conté la part elèctrica d'ampliació i tractament del senyal, així com obtenir "multisensors", és a dir diversos sensors units que mesuren diferents característiques simultàniament, són nombrosos els projectes de recerca actual que s'ocupen dels microsensors.
El desenvolupament dels microsensors ha estat possible gràcies a la miniaturització creixent que permet la tecnologia microelectrònica actual i al desenvolupament d'eines matemàtiques que permeten el tractament ràpid de les dades.
L'aplicació de microsensors cada vegada és més extensa en tots els camps de la recerca i de la indústria i també en molts dispositius d'us domèstic.
Com a curiositat es pot dir que en els últims anys s'han aconseguit dispositius que es poden denominar com "nas electrònic" i "llengua electrònica"; és a dir, sistemes d'anàlisi que estan formats per matrius de sensors poc selectius o amb selectivitat creuada que detecten i classifiquen aromes o sabors.

De totes maneres cal tenir present que els microsensors presenten alguns inconvenients o limitacions deguts a la relació senyal/soroll o a fenòmens d'histèresi i de deriva, i també a la selectivitat de l'element de reconeixement i a interferències.
Els sensors químics d'estat sòlid, basats en silici, són els que no tenen cap component intern líquid (semiconductors, electròlits sòlids, metalls o membranes plàstiques), i a més dels avantatges generals que s'han descrit, són versàtils pel que fa a la posició d'ús. Ja són àmpliament utilitzats i poden constituir el que es pot denominar "laboratori en un xip".

1.2.- Objectius del treball

Gràcies al projecte "Recerca a Secundària" del PCB, i d'acord amb el meu tutor al Parc Científic, J. Gustavsson, el primer objectiu va ser conèixer el món de la recerca científica, i més concretament la que es fa al Parc Científic de Barcelona, així com les seves instal·lacions i l'instrumental que s'empra en les diferents línies d'investigació, i a continuació els objectius més concrets del treball han estat:

1. Estudiar i comprendre el funcionament del sensors tipus ISFET
2. Determinar la sensibilitat del sensor ISFET als canvis de pH
3. Sintetitzar dos tipus de membranes per modificar el sensor
4. Obtenir els sensors MEMFET amb els dos tipus de membrana.
5. Determinar la sensibilitat als canvis de concentració de ió potassi dels sensors MEMFET obtinguts
6. Estudiar les característiques de les membranes amb un perfilador i amb les imatges obtingudes amb un microscopi òptic i amb un microscopi de forces atòmiques (AFM)

1.3.- Microelectrònica

El Diccionari de la llengua de l'Institut d'Estudis Catalans defineix microelectrònica com "branca de l'electrònica que tracta del disseny, de la producció i de l'aplicació dels dispositius electrònics de petites dimensions". Aquestes dimensions poden ser microscòpiques i fins i tot de nivell molecular; a més una altra característica important és la seva fiabilitat i el baix cost en relació als dispositius electrònics anteriors.

Els primers circuits electrònics, construïts entorn de l'any 1925, utilitzaven vàlvules termoiòniques, que eren la base de l'electrònica fins la dècada de 1950, i es podien aconseguir muntatges de fins a 100 elements per decímetre cúbic. La reducció del volum de les vàlvules va permetre que 15 anys més tard ja es poguessin instal·lar 200 elements per dm^3.

Al 1948, John Bardeen i Walter Brattain van crear un "transistor", una capa de germani amb uns cables que, amb cura, tocaven la superfície de germani. Aquest aparell funcionava com a vàlvula i com a amplificador, és a dir, podia controlar el pas del corrent elèctric o ampliar el senyal d'aquest corrent.

El transistor inicia una revolució en el món de l'electrònica associat a l'aparició del "circuit integrat". Aquest dispositiu electrònic, que és l'element bàsic de la microelectrònica, consta d'un suport, denominat "substrat", que té integrats diferents components, transistors, resistències, condensadors, etc, connectats permanentment i que constitueixen un circuit miniaturitzat que desenvolupa les mateixes funcions que un circuit electrònic basat en vàlvules.

L'any 1962 s'anuncia la fabricació d'un circuit amb 16 dispositius MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) en un xip de 2,5 mm^2. Aquesta fita es pot considerar el naixement de la microelectrònica.
En pocs anys, gràcies als circuits integrats, s'assoleixen densitats d'un quants milers de components per dm^3, però la tendència a la miniaturització s'accelera l'any 1965 amb l'aparició dels circuits integrats de silici, que ja als inicis permeten instal·lar fins a 15 components per mm^2 i actualment ja s'ha arribat a alguns milions en un sol xip.

Un bon exemple de microelectrònica són els ordinadors. Els ordinadors utilitzen milions de transistors pel seu funcionament. La velocitat d'un ordinador ve determinada pel nombre de transistors que disposa i de la seva velocitat de reacció. Durant les darreries del segle XX, es va anar augmentant la producció massiva d'ordinadors. L'abaratiment i la producció massiva de circuits integrats, inicialment sols destinats a aplicacions militars, va ser la base del que es denomina **revolució informàtica**.
Amb aquesta revolució informàtica, arribaren, els xips, les memòries, els microprocessadors, tots ells contenent cada vegada més transistors i **més petits**. Aquesta revolució encara continua i ara els científics es troben davant del gran repte de miniaturitzar cada vegada més els dispositius electrònics, podent arribar a parlar actualment de **Nanofabració** i **Picofabricació**.

Figura 1.El primer ordinador ENIAC.
(Electronic Numerical Integrator and Calculator)

Era un aparell de 30 tones, que ocupava uns 150 m^2, contenia 18.000 vàlvules i el seu consum elèctric era com el d'una petita ciutat.
Una calculadora de butxaca actual té més potència de computació.

1.4.- Microfabricació

El conjunt de tècniques emprades per a la fabricació dels dispositius microelectrònics (microdispositiu), constituïts per components a escala micromètrica, es pot designar com "microfabricació". Com a mínim una de les dimensions dels microdispositius és de l'ordre de pocs micròmetres.
L'origen d'algunes d'aquestes tècniques es pot situar a finals del segle XIX.

Els dispositius són normalment fets d'oblees de silici encara que també s'utilitza el vidre, el plàstic i altres materials. Les oblees normalment estan formades per un monocristall de silici i el seu diàmetre està entre 100 mm i 300 mm. Els dispositius microelectrònics inclouen circuits integrats (xips) i microsensors.

Les tècniques tradicionals de maquinació com les "electro-discharge machining", "spark erosion machining" i el "laser drilling" van passar a ser utilitzats des de l'escala mil·limètrica fins a l'escala micromètrica. Però aquestes tècniques no comparteixen la idea principal de l'aplicació d'aquestes a la microfabricació: disposar d'una fabricació, paral·lela amb l'antiga en alguns paràmetres, exactament igual de milions d'estructures.
Aquest paral·lelisme, està present en diverses tècniques d'impressió, assemblatge i modelació que han estat aplicades satisfactòriament en el camp de la microelectrònica. Per exemple, el modelatge d'injecció per als discs compactes produeix forats d'escala micromètrica al disc.

Per a la fabricació de sistemes integrats es disposa de dues tècniques bàsiques: fotolitogràfiques ("thin film") i serigràfiques ("Thick film"). El procés de fabricació s'ha de fer en una instal·lació especial, denominada *sala blanca*, que és un laboratori amb un control estricte de la humitat, pressió, temperatura i qualitat de l'aire.

Per fabricar un microdispositiu, s'han de dur a terme molts processos, un rere l'altre, i moltes vegades també s'han de repetir. En la fabricació d'un xip de memòria es poden necessitar fins a 30 processos de litografia, 10 processos d'oxidació, 20 processos de neteja (etching), i 10 processos més de dopatge (doping).

Un procés típic de la Microfabricació inclou:

- **Fotolitografia**: en un dispositiu microelectrònic és necessari definir les zones actives (elèctrodes, contactes de sensors) sobre algunes capes del material dipositat. Els motius geomètrics d'una màscara, generalment de vidre, es transfereixen a l'oblea per irradiació amb llum UV, gràcies a que l'oblea s'ha recobert amb una "fotoresina" (resina fotosensible a la irradiació, que canvia la seva solubilitat). La complexitat d'un procés de fabricació es defineix pel nombres de màscares emprades. Amb una solució adequada s'eliminen les restes de resina i així queda transferida la màscara a l'oblea. Per processos químics, generalment reaccions redox, s'ataquen les zones no protegides de l'oblea. Per exemple, en el sensor tipus ISFET que s'ha utilitzat al llarg del treball s'han requerit sis processos de fotolitografia.

- **Neteja** (Etching): Serveix per eliminar químicament capes de la superfície d'una oblea mentre es manufactura. Aquest procés és molt important i cada oblea experimenta tots els processos de neteja possibles abans que es completi la seva fabricació. A vegades en aquests processos, l'oblea és recoberta d'un material protector o encapsulant que resisteix la neteja. En molts casos aquest material és un fotoresistent o, si es vol, una màscara més resistent com nitrur de silici (Si_3N_4).

- **Deposició d'una capa fina** mitjançant sputtering, el CVD (deposició química de vapor), la deposició evaporativa o epitaxy: és una tècnica de disposició de fines capes de materials en un substrat o en unes capes prèviament dipositades. El gruix d'aquesta "capa fina" pot ser d'uns quants nanòmetres, és a dir, d'uns pocs àtoms. El nitrur de silici que es troba a la capa de l'ISFET utilitzat ha estat dipositat per una tècnica anomenada Low Pression Chemical Vapor (LPCVD), o el que és el mateix, deposició química de vapor a baixa pressió.

- **Oxidació tèrmica**: És una tècnica emprada per a la producció d'una fina capa d'òxid (normalment diòxid de silici) sobre la superfície de l'oblea (semiconductor) que actua com a font del material dipositat. Aquesta tècnica força a l'agent oxidant a difondre's cap a l'oblea a unes altes temperatures (1000-1300ºC) i reaccionar amb l'oblea. El resultat és una capa de SiO_2 molt estable. L'agent oxidant pot ser oxigen amb aigua i les reaccions que tenen lloc són:

  $$Si_{(s)} + O_{2(g)} \longrightarrow SiO_{2(s)}$$

  $$Si_{(s)} + 2H_2O_{(g} \longrightarrow SiO_{2(s)} + 2H_{2(g)}$$

  La reacció del silici de l'oblea amb nitrogen i/o amoníac a altes temperatures origina capes de Si_3N_4.

- **Doping**: En el procés de fabricació de semiconductors, doping és refereix al procés intencionat d'introduir "impureses" (un àtom de "contaminant" per cada 10 milions d'àtoms de semiconductor) a un material semiconductor extremadament pur (com a màxim un àtom d'altres elements per cada mil milions d'àtoms del semiconductor) amb la finalitat de canviar les seves propietats elèctriques. Aquestes impureses depenen del material del semiconductor pur (intrínsec), que una vegada "dopat", es pot anomenar extrínsec. Per exemple, el sensor objecte d'estudi disposa de silici dopat positivament i negativament. La porta i la font disposen de silici dopat negativament i entre aquestes dues parts es troba el silici dopat positivament. Existeixen dos tipus de dòping:
  - **Tipus p**: Positiu. Amb àtoms d'elements de la família 13 de la Taula periòdica (bor, alumini, gal·li, indi).
  - **Tipus n**: Negatiu. Amb àtoms d'elements de la família 15 de la Taula periòdica (arsènic, antimoni).

- **Interconnexió de cables**: És un mètode per crear interconnexions entre un microxip i altres dispositius electrònics com a una part de la fabricació d'un dispositiu semiconductor. El cable està fet normalment d'or, alumini o coure i té un diàmetre d'uns 15 μm.
  Existeixen dues formes d'interconnectar els cables d'un microxip: la interconnexió Ball i la interconnexió Wedge.

- **Polidesa mecanicoquímica (CMP)**: És una tècnica emprada en la fabricació de semiconductors per polir la superfície d'una oblea semiconductora o un altre substrat. Mitjançant substàncies abrasives, que solen ser col·loïdals, s'eliminen les imperfeccions de la superfície del substrat i així s'obté una superfície perfectament llisa.

- **Neteja de l'oblea o preparació de la superfície**: En aquest procés s'intenta netejar la superfície de l'oblea de diferents contaminants. Les oblees són netejades abans de realitzar qualsevol procés dels esmentats anteriorment. Per exemple, s'utilitzen dissolucions de peròxid d'amoni ($(NH_4)_2O_2$) per eliminar les partícules i les restes orgàniques, de peròxid d'hidrogen o d'àcid clorhídric per eliminar les impureses metàl·liques; l'àcid sulfúric elimina qualsevol substància orgànica, l'àcid fluorhídric elimina els òxids que procedeixen de la superfície de silici. També existeixen tractaments on no s'utilitzen dissolucions com per exemple: el plasma d'argó i oxigen s'utilitza per eliminar les capes de l'oblea que són innecessàries.

1.5.- Transistors

Un transistor és un dispositiu electrònic d'estat sòlid basat en les propietats conductores dels semiconductors dopats. El seu nom deriva dels mots "transport" i "resistència" que corresponen a dues de les seves funcions fonamentals.

Un transistor és un dispositiu electrònic extremadament petit, inicialment d'una mida al voltant d'1cm que s'ha anat reduint fins als 200 micròmetres, que posseeix dues propietats clau:

1. Pot amplificar el senyal elèctric.
2. Pot obrir o tancar un circuit, deixant passar el corrent o bloquejant-lo, si fos necessari.

Figura 2.William B. Shockley(1910-1989) , John Bardeen(1908-1991) i Walter H. Brattain (1902-1989) guardonats amb el Premi Nobel de la Física 1956 per la invenció del transistor.

A la primavera de l'any 1945, Shockley dissenyà el que ell esperava que fos el primer amplificador semiconductor, anomenat "**field effect**", o el que és el mateix, efecte de camp. Aquest dispositiu no funcionava.

Bardeen i Brattain, van treballar conjuntament per obtenir un dispositiu que funcionés, i el 1948 van descobrir el que es va conèixer com a "transistor de puntes", que tres anys més tard fou abandonat pel denominat "transistor de junció" proposat per Shockley i que és la base de l'electrònica actual.

El "transistor de puntes", o de "punt de contacte" estava constituït per un cristall de germani amb dos elèctrodes en contacte amb la seva superfície i situats a 0.05 mm un de l'altre. Però era un dispositiu poc estable i feble.

El "transistor de junció" és format per tres capes de semiconductor dopat, alternades. Una de tipus "n" entre dues de tipus "p" dóna lloc als transistors denominats "pnp", mentre que si és una capa de tipus "p" entre dues "n", el transistor es denomina "npn". La capa central és la "base", i les altres dues són l'"emissor" i el "col·lector". Així un transistor té dues juncions "pn" i tres elèctrodes connectats a les diferents capes.

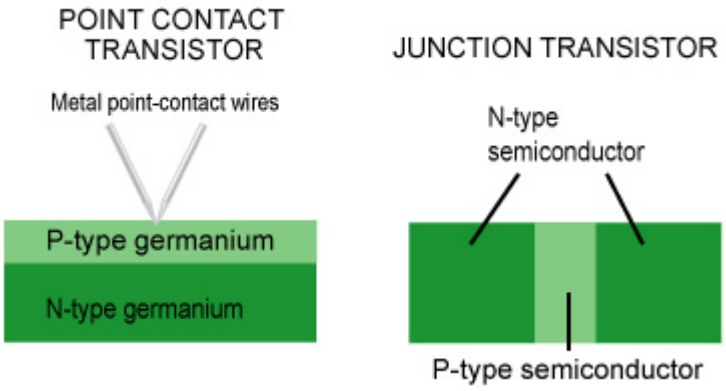


Figura 3. Esquema dels dos primers transistors que es van inventar.

Figura 4. Primer transistor inventat en els laboratoris Bell.

1.5.1.- Funcionament d'un transistor.

En un transistor:

- **L'emissor**. Aporta el corrent al transistor.
- **La base**. Pot deixar passar el corrent o bloquejar-lo, normalment el bloqueja a no ser que se li apliqui un petit voltatge.
- **El col·lector**. Condueix el corrent elèctric fora del transistor, sempre i quan la base no ho hagi impedit.

En un transistor "npn" si s'aplica al col·lector un potencial positiu respecte a l'emissor, no hi ha pas de corrent, però si ara s'aplica un petit potencial positiu a la base respecte l'emissor, s'estableix un corrent d'electrons des d'aquest cap a la base i de la base cap al col·lector. Petites variacions del corrent entre l'emissor i la base poden provocar grans variacions del corrent entre l'emissor i el col·lector (efecte transistor), aquest fenomen fonamenta l'ús del transistor com amplificador.
Un transistor també pot funcionar com a interruptor (saturació-blocatge). Aquesta qualitat és la base de l'electrònica digital.

1.5.2.- Tipus de transistors

Existeixen molts tipus de transistors, però els més importants per al present treball són: el MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), l'ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor) i el MEMFET (Membrane Field Effect Transistor), tots basats en transistors d'efecte de camp (FETs).
A continuació, es descriuen breument els principals tipus de transistors:

- **Transistor bipolar d'unió (BJT) o de junció** Va ser el primer transistor en ser produït en massa. Com ja s'ha dit, existeixen dos tipus de transistors bipolars d'unió:
    - npn
    - pnp

- **Transistor d'efecte de camp (FET)**: Els FET tenen quatre terminals, fonamentals en el disseny del sensor:
    - Gate (Porta): Es pot definir com el control d'una porta física, és a dir, que es pot tancar o obrir. Aquesta porta permet als electrons fluir a través del transistor, o bloquejar el seu pas creant o eliminant un canal entre la font i el drenador.
    - Drain (Drenador): Part on el corrent subministrat per la font surt del Transistor, tancant el circuit sempre i quan la porta o permeti.
    - Source (Font): Subministra el corrent al transistor.
    - Substrat (Substrat): És el material semiconductor on reposen tots els elements anteriors.

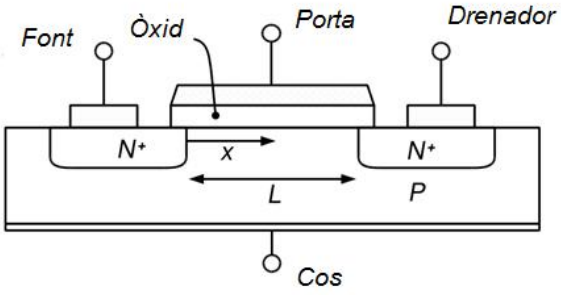


Figura 5. Tall de secció d'un transistor MOSFET

Aplicant un senyal variable a la porta s'obtenen variacions molt superiors del corrent font-drenador.

Hi ha molts tipus de transistors FET :

- MOSFET. (Metal-Oxide Semiconductor Field Effect Transistor), és a dir, transistor d'efecte de camp amb un semiconductor òxid-metall. Aquest transistor s'explicarà al següent apartat.
- JFET. (Junction Gate Field Effect Transistor). Aquest sensor és el tipus més simple de sensor d'efecte de camp que existeix. Entre les seves utilitats destaca la seva funció com a interruptor de l'electricitat, és a dir, és capaç de controlar el corrent que passa dins d'un circuit elèctric. Disposa d'una capa de semiconductor p-n.
- MESFET (Metal-Semiconductor Field Effect Transistor), que substitueix la capa p-n per GaAs.
- MEMFET (Membrane Field Effect Transistor), que consisteix en un transistor tipus FET, on la seva porta està recoberta d'una membrana que el fa sensible a determinats tipus de ions o espècies químiques.
- ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor), que és el transistor objecte d'estudi del present treball, i que és un sensor que és capaç de mesurar el pH d'una dissolució.

1.6.- Sensor químic tipus ISFET

Com s'ha indicat en apartats anteriors, en el camp dels sensors i transductors destaquen els construïts amb tecnologia microelectrònica, com són els "transistors d'efecte camp sensibles a ions" (ISFET). Aquests són transistors MOSFET que químicament es poden classificar com sensors de pH.

L'ISFET es pot definir com un sensor potenciomètric resultat de la combinació de la tecnologia microelectrònica i els elèctrodes selectius a ions (ISE).

Els seus principals avantatges són les seves reduïdes dimensions (de l'ordre de mm), que el fa adequat per equips portàtils per fer mesures *in situ* que requereixen mostres molt petites i el seu baix cost, si bé el cost inicial de la infraestructura necessària per a la seva fabricació és alt.

1.6.1.- Història del sensor tipus ISFET

Al començament dels anys 70 no s'havia descobert que la tècnica MOSFET també podia ser utilitzada per a detectar concentracions de diferents ions en líquid .Especialment es va desenvolupar un sensor, l'ISFET que podia detectar ions d'hidrogen.

L'ISFET(Ion Sensitive Field Effect Transistor) va ser desenvolupat per Bergveld l'any 1970, si bé l'explicació de les seves característiques i del seu funcionament no la va fer fins l'any 1972.

El dispositiu descrit per Bergveld consistia en un simple transistor MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) al qual se li ha eliminat el metall de la porta i així el SiO_2 queda en contacte amb la solució problema. Després de protegir la totalitat del dispositiu menys la regió de la porta amb una resina tipus epoxy aïllant i impermeable, Bergveld va observar que el dispositiu responia a les variacions del pH i de la concentració d'ions Na^+ presents a la solució a analitzar, de manera anàloga a com els elèctrodes de vidre responen als canvis de pH, si bé els mecanismes per explicar aquesta resposta no podien ser els mateixos.

Matsuo i Wise, plantejaren un ISFET de característiques molt semblants al fabricat per Bergveld, afegint una capa de nitrur de silici (Si_3N_4) sobre l'òxid de silici. El sensor mostrava una sensibilitat bastant propera a la nernstiana (52-56 mV/pH). La sensibilitat del nitrur de silici a possibles ions que interferissin la mesura d'un ió en concret era mínima.

Figura 6. Sensor ISFET amb el que es va treballar. Aquest sensor consta de dos ISFET's i un elèctrode de referència. Area activa: 2 x 8 mm^2 (fotografia de mida real)

Posteriorment, es van desenvolupar dispositius amb diferents materials dielèctrics com l'alúmina (Al_2O_3), òxid de tàntal (Al_2O_3) i triòxid de wolframi amorf (a-WO_3). La sensibilitat química obtinguda mitjançant aquests dispositius és de l'ordre de 53-57 mV/pH, molt similar a l'aconseguida en el cas del nitrur de silici. Aquests materials proporcionen també una gran estabilitat en la resposta, un temps de vida efectiu molt llarg i una selectivitat molt important ja

que la influència dels ions Na^+ i K^+ interferents és molt petita. No obstant això, el principal inconvenient consisteix en què cap d'ells és un material utilitzat a la tecnologia microelectrònica del silici.

1.6.2.- Funcionament del transistor MOSFET

Per entendre millor el funcionament dels sensors tipus ISFET, objecte d'estudi d'aquest treball, s'exposa primer la constitució i funcionament dels transistors tipus MOSFET, que són la base dels ISFET.
Un transistor tipus MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) està basat en l'estructura MOS i és el més utilitzat en el món de la microelectrònica.

Com s'indica a la figura, el substrat és de silici dopat tipus "p" i la font i el drenador són de silici dopat tipus "n". La porta és un metall que al ser polaritzat respecte al substrat crea un camp elèctric que al seu torn polaritza l'òxid i incrementa la densitat de portadors minoritaris "n" a la regió que separa la font (S, source) del drenador (D, drain) i així es permet el pas de corrent des de la font al drenador (I_{DS}).

A partir de les figures 7 i 8 es pot entendre millor el funcionament del MOSFET:
1.- La conductivitat elèctrica entre la font (S) i el drenador (D) es controla aplicant, voltatge entre la porta (G) i el cos (S).
2.- Si s'aplica una diferència de potencial entre el drenador i la font, V_{DS}, quan la diferència de potencial entre la font i la porta, V_{GS}, és zero, no hi ha pas de corrent entre la font i el drenador. L'únic efecte que s'aconsegueix augmentant la V_{DS}, és que s'incrementi la zona de deplecció al voltant del drenador. S'entén per zona de deplecció una àrea on no hi ha transport de càrregues (Càrregues positives, "forats" o "holes", els llocs buits que deixen els electrons quan es dopa positivament un semiconductor).

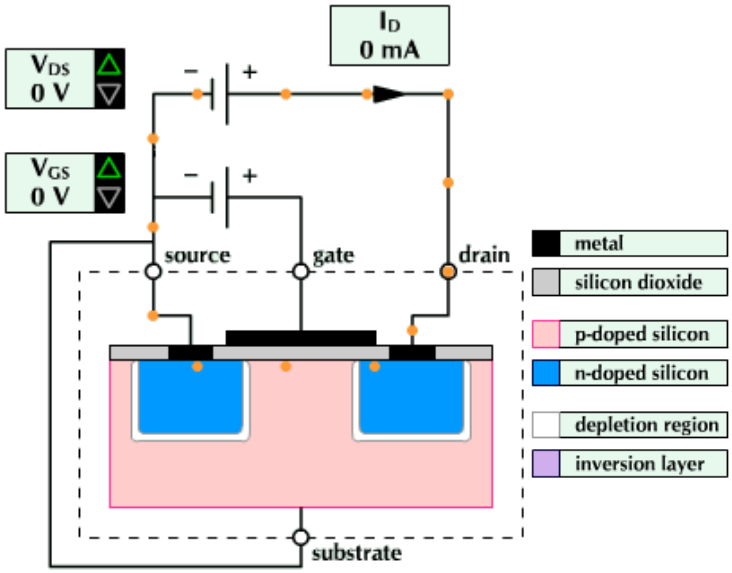


Figura 7 . Esquema d'un MOSFET

3.- Si la diferència de potencial entre la porta (G) i la font (S) és diferent de 0, per exemple V_{GS} = 2V, es produirà un camp elèctric que repel els "forats en el substrat dopat-p fins convertir-lo en substrat acceptor negatiu de càrregues. Per altra banda, el camp creat també atrau electrons mòbils de la part n-dopada de la font i d'algunes regions del drenador, i també alguns electrons de forma minoritària en el substrat. S'acaba d'establir el que s'anomena com un canal conductor de tipus n (negatiu), entre les regions de la font i el drenador, i és un fenomen que és coneix com la inversió de la capa o la capa invertida. El "canal" es produeix sempre que el potencial positiu de la porta sigui superior al potencial llindar (V_T), característic de cada dispositiu, i el corrent entre la font i el drenador és modulat pel potencial aplicat a la porta.

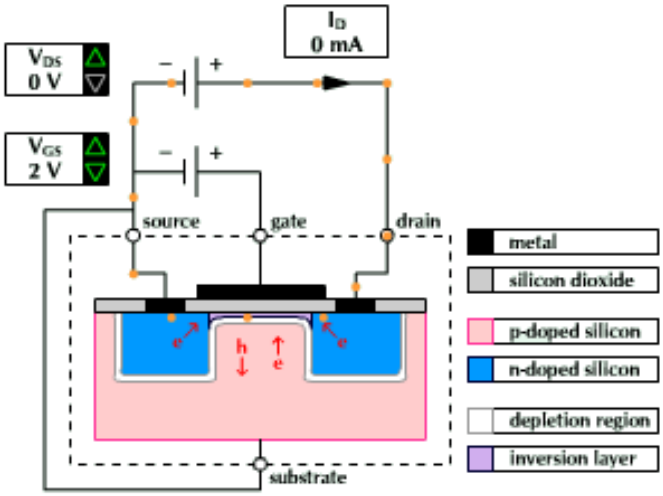


Figura 8. MOSFET en funcionament.

4.- Si s'incrementa la $V_{DS,}$ per exemple a 1V, es pot demostrar parcialment el fenomen de la capa invertida ja que es compleix que V_{GS} =$V_{T,}$ això vol dir que el voltatge entre la porta i el canal és més petit en el final del drenador que en el final de la font, és a dir**,** que en aquest precís instant, s'està començant a donar el fenomen de la capa invertida i el canal està "apagat", i el corrent encara no pot fluir.

5.- Una diferència de potencial més gran entre la porta i la font (V_{GS}) implica que s'incrementin el nombre d'electrons mòbils al canal, incrementant la profunditat de la capa invertida.

En resum, el corrent pot viatjar des de la font cap al drenador, només si hi ha un voltatge aplicat a la porta. El voltatge de la porta crea i afecta la connexió entre el drenador i la font, i per tant, un petit canvi de voltatge pot resultar un gran variació en el corrent drenador-font.

1.6.3.- Funcionament del sensor tipus ISFET

El funcionament d'un ISFET s'explica a partir del d'un MOSFET , respecte al qual presenta una diferència fonamental: el metall de la porta del MOSFET s'ha substituït per una capa fina d'algun òxid inorgànic (SiO_2, Al_2O_3, Ta_2O_5) o nitrur de silici (Si_3N_4), que es comporta com una membrana sensible als ions hidrogen, i que entra en contacte directe amb l'electròlit. Per tancar el circuit és necessari un elèctrode de referència.

La porta del MOSFET es troba a la superfície del sensor i per tant només funciona amb sòlids, i a l'ISFET aquesta porta és la solució a analitzar. La porta del sensor ISFET consisteix en la modificació realitzada per Bergveld amb la deposició d'una capa de Si_3N_4 com a substrat del sensor, un medi líquid que seria la solució a analitzar i l'elèctrode de referència que ens proporcionaria els valors de les diferències de potencials creades per la interacció del sensor amb el medi líquid (*Figura 9)*.

Els canvis de concentració dels ions hidrogen en la dissolució problema originen un potencial a la interfície òxid de porta-electròlit, "potencial de porta", que modula el corrent entre la font i el drenador (canal "n") i per tant es poden establir relacions entre les concentracions de l'iò hidrogen i el corrent del canal "n".

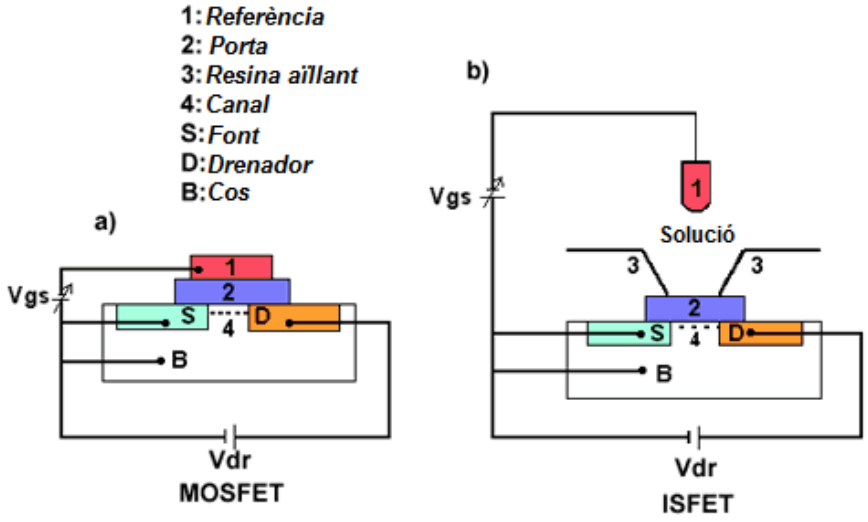


Figura 9. Esquemes dels sensors MOSFET i ISFET, on és apreciable que l'única diferència entre els dos és la porta.

Aquestes diferències de potencial que es mesuren i en definitiva permeten determinar el pH, són degudes a les reaccions que es produeixen al substrat del sensor on hi ha grups hidròxid (OH) i grups amino (NH_2) (*figura 10).* Aquestes interaccions s'expliquen mitjançant la Teoria dels Centres Actius, que permet proposar els mecanismes que tenen lloc a la superfície de l'òxid que actua com a membrana. A la superfície de l'òxid de la porta es generen grups hidròxid que actuen com a "centres actius" que poden guanyar o perdre ions

hidrogen segons el pH de la solució. Així canvia la càrrega total de la superfície de l'òxid i, per tant, el potencial de la porta que origina variacions en el corrent de la font al drenador. Les petites variacions d'aquest corrent, que són proporcionals al pH, són captades per un amplificador que està connectat a un ordinador per fer tot el tractament de dades.

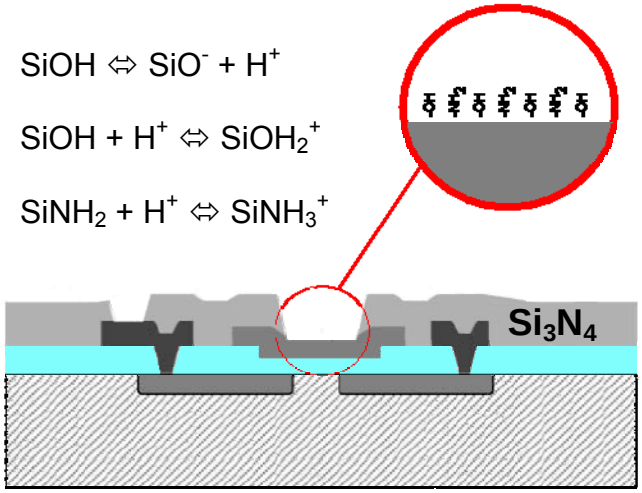


Figura 10. Processos que tenen lloc a la interfase dielèctric-electròlit.

1.7.- Sensor químic tipus MEMFET

En el desenvolupament dels sensors potenciomètrics d'estat sòlid, la deposició de membranes selectives a ions sobre el transductor ha representat un gran avenç. Així s'obtenen els sensors químics tipus MEMFET (Membrane Field Effect Transistor). La resposta d'aquests sensors i la seva selectivitat a ions es basa en processos de transferència de càrrega i depèn de les característiques de la membrana aplicada.

Per exemple i en el cas del present treball, el principal objectiu és la modificació del sensor tipus ISFET, mitjançant una membrana, sintetitzada al laboratori, perquè detecti ions potassi (K^+). El sensor tipus ISFET només detecta el pH, és a dir, la concentració d'ions hidrogen que es troben en una solució i per tant la incorporació de la membrana fa, que aquest sensor, detecti les concentracions de potassi.

1.7.1.- La Membrana

La membrana està formada essencialment per quatre components:

1.- El polímer. Constitueix la matriu polimèrica que dóna rigidesa, i és el component que fixa els altres dins d'una xarxa tridimensional. Ha de ser soluble en un dissolvent volàtil per facilitar l'obtenció de membranes homogènies. Destaca el PVC com a polímer bàsic per a construir membranes, ja que a partir d'aquest es poden obtenir fàcilment films flexibles, homogenis i estables; de totes maneres l'escassa adherència de les membranes de PVC sobre la superfície silanitzada dels ISFET, obliga a buscar-li alternatives. El polímer representa de l'ordre d'un 30% de la membrana final.

2.- El ionòfor que és l'element de reconeixement; serveix per a captar els ions que són objecte d'estudi, en aquest cas el K^+. Es pot considerar el component més important ja que determina el grau de selectivitat del sensor. La pèrdua de l'ionòfor des de la membrana cap a la dissolució és la responsable de la limitació dels temps de vida dels dispositius. Normalment el ionòfor és un lípid soluble sintetitzat per un microorganisme, i també al laboratori, per transportar ions a través de la bicapa lipídica de la membrana d'una cèl·lula. Els ionòfors han de tenir grups polars i apolars, i aquests han de formar una cavitat polar adequada al ió amb el que s'han de coordinar; el grups apolars, lipofílics, han d'assegurar la seva solubilitat en el plastificant de la membrana. Alguns ionòfors tenen propietats antibiòtiques i actuen com a defensa contra microbis patògens. Els ionòfors poden ser utilitzats per a incrementar la permeabilitat de membranes biològiques a certs ions. La proporció de l'ionòfor en la membrana és de l'ordre d'un 1%.

En aquest treball s'han utilitzat els ionòfors **calixarene** i **valinomicina.**

3.- El plastificant o dissolvent mediador que estabilitza el conjunt, i pot representar quasi un 70% de la membrana, confereix a aquesta la seva consistència plàstica i permet retenir el ionòfor, que normalment està en proporcions molt inferiors. Aquest solvent ha de ser molt poc soluble en aigua, posseir una elevada viscositat i estabilitat i no interferir en la selectivitat de la membrana. S'utilitzen diversos plastificants, però tots han de ser immiscibles en aigua, tenir baixa pressió de vapor i ser compatibles amb la resta de components de la membrana.

4.- L'additiu que incrementa la selectivitat de la membrana.

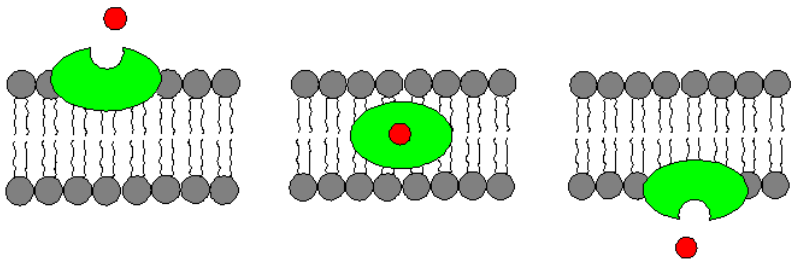


Figura 11. Actuació de l'ionòfor a la bicapa lipídica de la membrana d'una cèl·lula

1.8.- Aplicacions del sensor ISFET i del sensor MEMFET

Els dos sensors tenen moltes aplicacions en molt diversos camps ja que poden funcionar com a detectors de concentracions ínfimes d'ions.

En el món de la salut, el sensor modificat per una membrana (MEMFET), té una gran aplicació en quant a la detecció precoç de la necrosi. Les cèl·lules quan són vives, tenen al seu citoplasma una concentració de potassi molt gran respecte a la del medi exterior. Quan hi ha una necrosi la membrana de la cèl·lula es trenca i allibera al medi exterior tot el potassi que portava al seu citoplasma. Per tant, si s'injecta un sensor al cos humà i detecta concentracions anòmales de potassi, es pot afirmar que existeix una necrosi.

Entre d'altres aplicacions també es troben la mesura dels components d'unes terres de conreu, la detecció de qualitat de productes com també la detecció de l'acidesa d'un aliment.

Part Experimental

2.- PART EXPERIMENTAL

Bona part de l'instrumental i dels reactius emprats en la part experimental d'aquest treball no són assequibles per un Institut d'Ensenyament Secundari; per tant un dels objectius d'aquest treball de recerca era estudiar i conèixer tots els dispositius i productes necessaris.

Els dos primers apartats d'aquesta part experimental es destinen a descriure breument l'instrumental i els reactius i productes, i en la tercera part s'expliquen els procediments, mètodes i resultats de l'experimentació duta a terme.

2.1.- Instrumental utilitzat

1.- pH-metre

El pH-metre utilitzat ha estat de la marca Crison, model GLP 21.

El pH-metre convencional utilitzat és un potenciòmetre amb els elèctrodes adequats per a mesurar el pH.

El mesurament del pH d'una solució amb aquest aparell, està basat en la transformació de la senyal elèctrica obtinguda per un elèctrode de vidre i un altre elèctrode de referència, els quals es troben al mateix aparell. És un dispositiu anterior a l'aparició de la microelectrònica.

Un dels fruits de la recerca amb microsensors pot ser la substitució d'aquest aparell per altres dispositius més petits, senzills, robustos i econòmics.

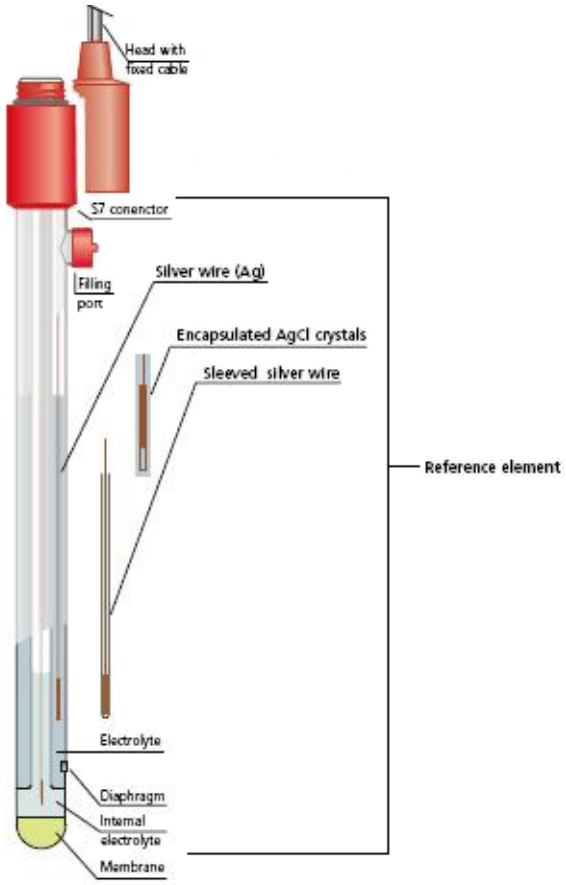


Figura 12. Esquema del pH-metre

Els elements de l'elèctrode combinat són

- *Cable de Plata*. Es galvanitzat amb clorur d'argent (AgCl) i és el típic element de referència pels elèctrodes de baix cost.

- *Cristalls de clorur d'argent encapsulats*. El fil de plata toca parcialment aquests cristalls que es troben dins d'un tub de vidre.

- *Cable de plata cobert*. Consisteix en un fil de plata recobert per un tub. Aquest element de referència està protegit de possibles alteracions que poden passar a l'electròlit.

- *Electròlit*. Es una solució d'alta concentració salina en el que l'element de referència és submergit. Pot ser líquid, sòlid (polímer), o gel. En aquest treball es va utilitzar dissolució de clorur de potassi.

- *Diafragma*. Es el punt d'unió entre la mostra i l'electròlit. Es la part més sensible de l'elèctrode.

- *Membrana de vidre*. La composició de la membrana de vidre afecta a moltes característiques del pH-metre com poden ser la sensibilitat química, tèrmica, així com la resistivitat mecànica. La membrana per a la mesura de pH que va ser utilitzada al treball, conté una petita concentració d'àcid fluorhídric (HF).

2.- Balança

La balança que va ser utilitzada en aquesta part experimental és de gran precisió; la seva sensibilitat és de 0,0001 g. Aquesta balança ha de tenir al seu voltant una caixa vidre que la protegeixi de l'exterior, ja que les partícules de pols poden interferir en les mesures.

Figura 13. La balança utilitzada té una sensibilitat de 0,0003 gr

3.- Amplificador

Aquest aparell permet mesurar la diferència de potencial dels dos ISFET a la vegada, així com controlar el corrent elèctric que hi passa. Aquesta funció és molt útil per poder fer mesures independentment de la temperatura amb la que es treballa. Ha estat construït al Centre Nacional de Microelectrònica de Bellaterra.

Figura 14. L'amplificador ens dóna les dades que s'analitzaran com per exemple les diferències de potencial

4.- Elèctrode de referència

Aquest aparell és fonamental en tota l'experimentació amb sensors ISFET, tal com s'ha explicat a la part teòrica.

El que es mesura és la diferència de potencial entre l'elèctrode de referència i l'ISFET. Com que el potencial de l'elèctrode de referència no varia, els canvis en aquest valor són causats per l'ISFET.

L'elèctrode de referència que s'ha utilitzat és el que està format per plata i solució de clorur d'argent (AgCl). Les funcions de l'elèctrode son com un elèctrode redox i la reacció és entre la plata i la seva corresponent sal, el clorur de plata.

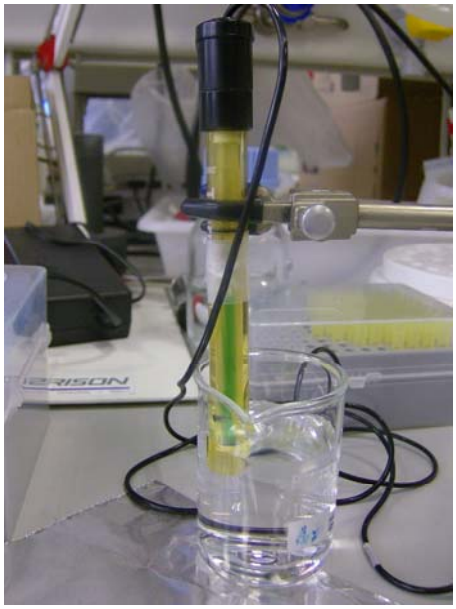


Figura 15. L'elèctrode de referència extern connectat a l'amplificador

Aquest elèctrode de referència s'omple amb dissolució clorur de plata per un forat que té a la part interior (s'ha de desmuntar), i cal omplir-lo cada vegada que s'utilitza.

5.- Sonicador

Aquest aparell serveix per mesclar i homogeneïtzar, per acció dels ultrasons, diverses mescles com la necessària per a preparar membrana que s'ha utilitzat en aquest treball per poder detectar les concentracions del ió potassi.

L'aplicació d'ones sòniques a un medi líquid heterogeni provoca una intensa agitació que trenca les partícules dels diferents components fins al nivell atòmic o molecular i així s'homogeneïtza la mescla. Un corrent elèctric es transmet a un sistema mecànic que provoca vibracions d'alta energia i freqüència (ultrasons) que originen microbombolles en el medi líquid. La brusca expansió d'aquestes microbombolles disgrega els materials. Aquest mateix principi s'aplica en aparells de neteja d'instrumental científic o domèstic, en el que es requereix poca aigua i en molts casos no fa falta cap detergent, i també en tractaments mèdics com l'eliminació de càlculs renals per ultrasons.

La mescla que es vol homogeneïtzar es posa en un recipient tancat que es submergeix parcialment en un altre que conté aigua, i el conjunt es posa dins del sonicador.

Figura 16. El sonicador, al costat d'un agitador magnètic, utilitza els ultrasons per a homogeneïtzar la mescla

6.- Perfilador Dektak 6M de Veeco

Aquest aparell permet analitzar la superfície d'algun substrat. En el present treball s'ha utilitzat per veure el gruix i l'amplada de la membrana, o més ben dit, la diferència d'alçada entre la superfície del sensor (porta) i el punt més alt de la membrana. També es pot determinar si un substrat és llis, o presenta rugositats. Pot mesurar alçades de menys de 100 àngstroms, també és capaç de mesurar la longitud d'una superfície mitjançant una petita punta que està en contacte amb la mostra i dóna el seu relleu. Es controla mitjançant l'ordinador al que està connectat, i que disposa del programari adequat per recollir dades i fer-ne el seu tractament.

El funcionament d'aquest aparell requereix un ambient en condicions totalment controlades i amb l'aire extremadament pur, per tant, es troba instal·lat a una sala especial, tancada hermèticament, anomenada *Clean-room*, on l'ambient és lliure de partícules que puguin interferir la mesura. Per treballar en aquesta sala cal dur un vestuari adequat, guants i gorra, per evitar contaminar-la.

Figura 17. El perfilador permet conèixer el relleu d'un substrat determinat.

7.- AFM (Microscopi de Forces atòmiques)

En el present treball s'ha utilitzat l'AFM per a conèixer la topografia, el relleu de la membrana que s'ha sintetitzat i, posteriorment, s'ha col·locat al sensor.

L'AFM pot mesurar si la membrana és llisa o presenta rugositats, fet molt important per a saber la funcionalitat i l'efectivitat de la membrana. A la part experimental corresponent hi ha la imatge obtinguda de la membrana.

El microscopi de forces atòmiques és un dels més de dotze tipus diferents de microscopis d'escaneig que existeixen. Tots aquests microscopis funcionen mesurant una propietat en particular com pot ser l'alçada, l'absorció òptica, o el magnetisme, amb una punta o sonda posada molt a prop de la mostra. La petita separació entre la punta i la mostra fa que sigui possible prendre mesures en una zona molt petita, de dimensions de l'ordre de menys de 500 nm. Per aconseguir una imatge, el microscopi rastreja/escaneja amb la sonda la mostra i determina el valor de la propietat física que l'aparell pot mesurar.

L'AFM avalua la topografia de la mostra utilitzant una punta de forces, és a dir, el microscopi mesura les forces d'atracció i de repulsió entre els àtoms de la punta i els de la superfície de la mostra.

L'AFM disposa d'una micropalanca, o cantilever, acabada en una punta molt petita i afilada (sonda) que és la que s'utilitza per escanejar la mostra. El cantilever té una petita curvatura de l'ordre d'uns quants nanòmetres. Quan la punta està a una distància d'uns 500 nm o menys de la mostra, les forces entre la superfície de la mostra i la punta indueixen a una deflecció (inclinació vertical) de la micropalanca d'acord amb la llei de Hooke. Normalment, la deflecció és mesurada utilitzant un làser que es reflexa des de l'extrem de la micropalanca cap a un conjunt de fotodíodes (*figura 18*).

Les forces que es mesuren poden ser de diversa tipologia com Van der Waals, electrostàtiques, etc. En el present treball la sonda estava especialitzada en forces d'atracció/repulsió. La resolució de l'AFM està al voltant d'uns 10 pm (picòmetres).

Bàsicament l'AFM que es va utilitzar en el present treball té dues maneres d'operar:

- El mode de no-contacte. On la punta és manté a una altura constant sobre la mostra
- "Tapping" mode. (Mode de contacte). Té el perill de danyar la mostra si no és dura, per tant, no s'utilitza normalment. Així es mesuren les forces atractives.

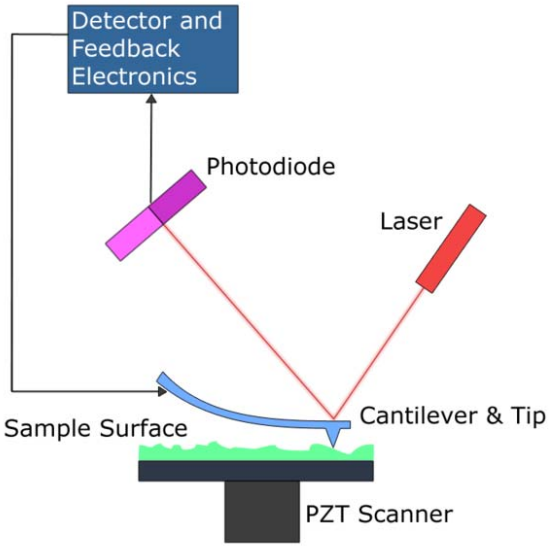


Figura 18. Esquema de l'AFM .

2.2.- Reactius i productes

A més de substàncies o reactius que són coneguts i s'utilitzen als cursos de química del batxillerat, com poden ser algunes dissolucions d'àcids, hidròxids i sals, se n'han utilitzat altres més específics i complexos que es descriuen breument a continuació.

1.- Valinomicina ($C_{54}H_{90}N_6O_{18}$)

La Valinomicina, subministrada per l'empresa Sigma-Aldrich (60403), de FLUKA, ha estat un dels dos ionòfors utilitzats en la preparació de membranes selectives a ions.

Com ja s'ha comentat en la part teòrica, el ionòfor és el component més important de la membrana i en la seva estructura i ha d'haver grups polars i no polars, així com deixar una cavitat al seu interior adequada al ió amb el que s'ha de coordinar.

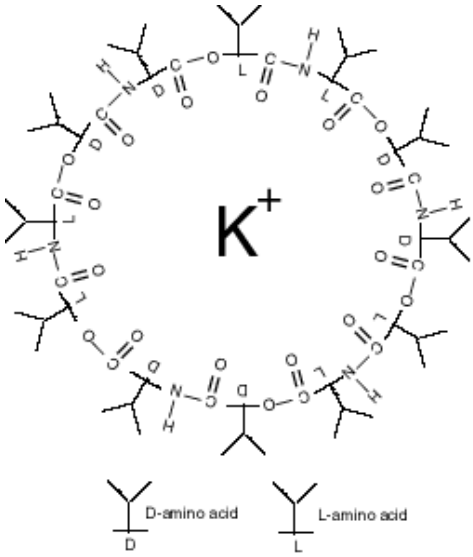


Figura 19. Valinomicina

2.- Calixarene

El segon ionòfor amb el que s'ha experimentat és el calixarene. Aquest compost, de fórmula estructural complexa, no està comercialitzat i es va sintetitzar als laboratoris del Parc Científic de Barcelona.

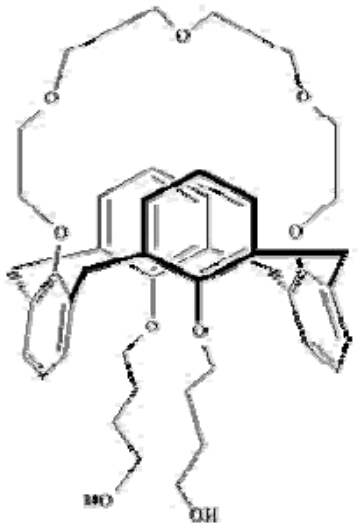


Figura 20. Calixarene

3.- Tetrakis (4-clorofenil)borat de potassi ($K(ClC_6H_4)_4B$)

L'additiu és un dels components indispensables per a la síntesi de la membrana sensible als ions de potassi. El que fa és millorar la selectivitat de la membrana enfront d'altres ions, com el sodi que pot ser present a la solució a analitzar i té unes característiques semblants al potassi, ja que ambdós són de la mateixa família a la Taula Periòdica.

Aquest additiu ha estat subministrat de la secció FLUKA de Sigma-Aldrich (60591).

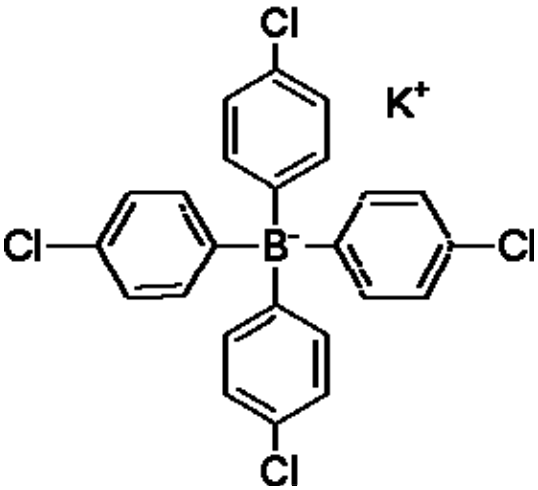


Figura 21. Tetrakis (4-clorofenil)borat de potassi

4.- Clorur de polivinil carboxilat (PVC-carboxilat, $(C_3H_4O_2 \cdot C_2H_3Cl)_x$)

El PVC o derivats, són polímers bàsics per a la construcció de membranes.

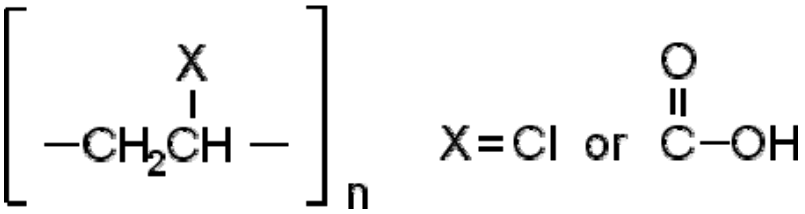


Figura 22. Clorur de polivinil carboxilat

5.- Bis(2-etilhexil)sebacat

El plastificant, que normalment és el component majoritari d'una membrana, confereix a aquesta la consistència plàstica necessària.

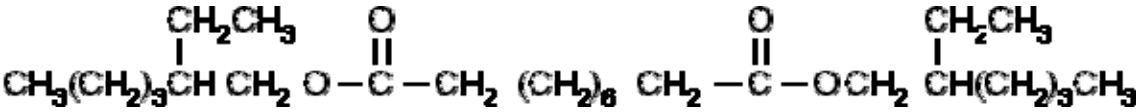


Figura 23. Bis(2-etilhexil)sebacat

6.- Tetrahidrofuran (THF, C_4H_8O)

El tetrahidrofuran té una gran aplicació com a solvent en processos industrials i de síntesi orgànica.

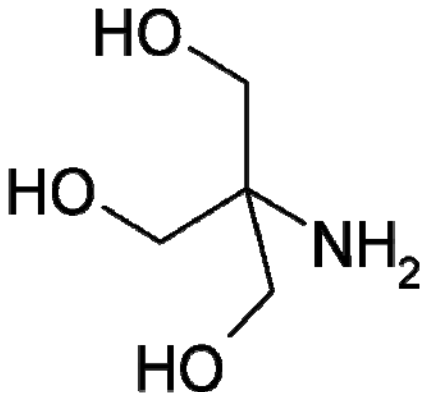
És el dissolvent que s'ha utilitzat en la preparació de la membrana, tant per la capacitat de dissoldre els seus components, com per la facilitat d'evaporar-se desprès de l'aplicació de la membrana sobre el sensor.

Figura 24. Tetrahidrofuran

7.- Tris-(hidroximetil)aminometà (trihidroximetilmetilamina)

Una solució amortidora, buffer o de tampó, és aquella solució d'un àcid o base febles i una de les seves sals, i com a resultat modifica molt poc el valor del seu pH si es dilueix o s'hi afegeixen quantitats petites d'àcids o bases, que provocarien grans canvis de pH en aigua pura.

Una de les aplicacions de les solucions amortidores és com a patrons per calibrar sensors de pH, que és el que s'ha fet amb el sensor ISFET emprat.
La solució amortidora emprada ha estat la de tris(hidroximetil)aminometà (TRIS) subministrada per la casa Panreac.



En afegir dissolució d'àcid clorhídric al TRIS, es forma el clorur corresponent, clorur de trishidroximetilmetilamoni, i s'estableix la solució amortidora gràcies a l'equilibri:

$$(CH_2OH)_3CNH_3^+ + H_2O \Longleftrightarrow (CH_2OH)_3CNH_2 + H_3O^+$$

2.3.- Estudi experimental de les característiques dels sensors.

D'acord amb els objectius plantejats inicialment per aquest treball, l'experimentació amb els sensors ha consistit en:

a) Estudi de les característiques del sensor ISFET: determinació dels canvis de tensió proporcionats pels ISFET's en relació als canvis de pH de dissolucions, amb elèctrode de referència extern i intern.
b) Estudi de la resposta del sensor ISFET als canvis de concentració de l'ió potassi.
c) Preparació de les membranes específiques a ions per modificar el sensor ISFET original, i determinació d'algunes propietats.
d) Obtenció dels sensors MEMFET
e) Determinació de la resposta dels sensors MEMFET obtinguts.
    1. A la variació de concentració de l'ió potassi.
    2. Als canvis de pH.

2.3.1.- Calibració del pH-metre.

Abans d'utilitzar qualsevol aparell de mesura s'ha de calibrar. En aquest cas com que es tracta d'un sensor de pH s'ha de calibrar amb dissolucions de pH conegut. En tots els processos en els que s'ha utilitzat el pH-metre, prèviament s'ha calibrat.

Material necessari

- pHmetre Crison model GLP 21
- Agitador magnètic
- Vasos de precipitats, de diferents capacitats

Reactius i productes

- Aigua destil·lada (Milli-Q de Millipore)
- Dissolucions amortidores (Crison) de pH 4 i d pH 7.

Metodologia

Es neteja el pH-metre i es submergeix l'elèctrode en dissolucions de pH 7 i de pH 4 i es calibra.

2.3.2.- Determinació del pH amb el sensor ISFET i elèctrode de referència extern.

L'objectiu és comprovar si els canvis de tensió que mesuren els ISFET's poden servir per determinar el pH de dissolucions.

Material necessari

- pHmetre Crison model GLP 21.
- Amplificador que amplifica el voltatge dels ISFET's i que a més ens permet mantenir el corrent constant.
- Sensor constituït per dos ISFET.
- Ordinador amb l'aplicació Meas_volt_temps_ V2.0.vi procedent del programa LabView.
- Elèctrode de referència extern.
- Agitador magnètic.
- Vasos de precipitats, de diferents capacitats.
- Pipetes de 25 µL i 100 µL.
- Paper d'alumini.
- Bastonets, amb cotó a l'extrem, per netejar la superfície de l'ISFET.
- Comptagotes.

Reactius i productes

- Tris(hidroximetil)aminometà (TRIS, dePanreac).
- Aigua destil·lada (Milli-Q de Millipore).
- Dissolucions 0.1 M i 1 M d'àcid clorhídric.
- Dissolució 1 M d'hidròxid de sodi.
- Dissolució de fluorur d'hidrogen al 2%.
- Etanol (C_2H_6O).

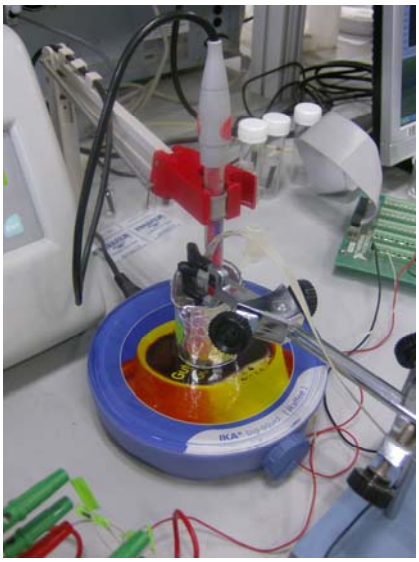


Figura 25. El pH-metre, l'elèctrode de referència extern i el sensor en el vas de precipitats

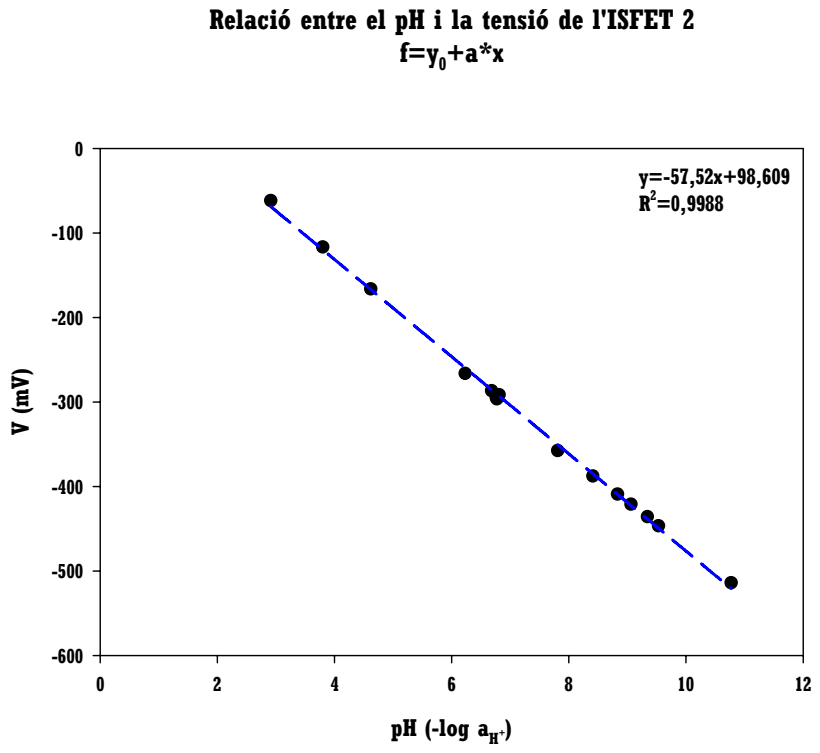
Metodologia i resultats

1. Es neteja el sensor ISFET amb un bastonet impregnat de dissolució al 2% d'àcid fluorhídric, per tal de treure la capa d'òxid que l'ISFET té a la superfície. Si no es neteja, aquesta capa d'òxid provoca que la presa de dades sigui errònia.
2. Es connecta el sensor a l'amplificador i aquest a l'ordinador i es fixa, amb l'amplificador, un corrent constant de 100 mA.
3. S'introdueix el pHmetre, el sensor i l'elèctrode de referència extern dins d'un vas de precipitats de 40 cm^3 que conté 25 cm^3 de dissolució amortidora de TRIS homogeneïtzada amb un agitador magnètic i es mesura el pH. El valor obtingut inicialment és 10.77. (*Figura 25*).
4. A la dissolució anterior s'afegeixen successivament, amb comptagotes o micropipetes, petites quantitats de dissolució 0.1 M d'àcid clorhídric; es deixa homogeneïtzar la mescla amb agitació magnètica i quan s'estabilitzen els voltatges dels sensors ISFET, als 4-5 minuts, es capten les dades d'aquests i el pH del pH-metre. Si la variació de pH és molt gran, s'addicionen petites quantitats de dissolució de NaOH, per obtenir mesures intermèdies.
5. Aquesta experiència s'ha dut a terme dues vegades per comparar la fiabilitat de les respostes dels ISFET's. Com que els resultats han estat pràcticament idèntics sols es comenten els d'una experiència.

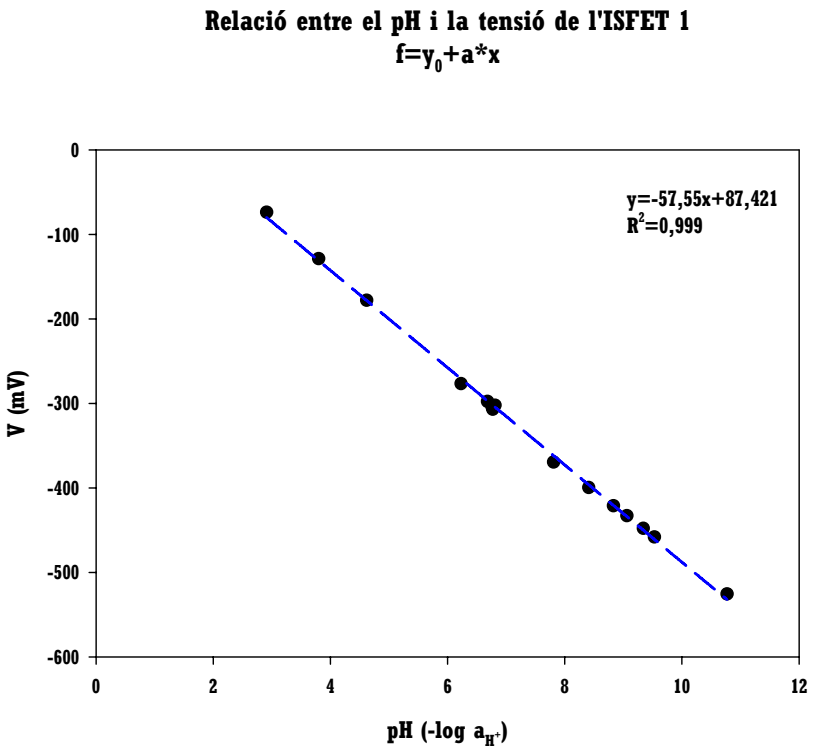
6. Gràcies al programari utilitzat, es processen les dades captades dels sensors i del pH-metre i s'obtenen la taula 1 i les gràfiques següents 1 i 2 , amb les corresponents equacions.

T (ºC)	pH	V en ISFET 1 (mV)	V en ISFET 2 (mV)
25	10,77	-525,604248	-514,002991
25	9,53	-458,181763	-446,417236
25	9,34	-447,831726	-435,847473
25	9,06	-432,987976	-421,113586
25	8,83	-421,168518	-409,054565
25	8,41	-399,528503	-387,704468
25	7,81	-369,360352	-357,553101
25	6,76	-304,637146	-294,766235
25	6,77	-306,904602	-296,450806
25	6,81	-302,198792	-291,56189
25	6,68	-297,621155	-286,817932
25	6,23	-276,646423	-266,264343
25	4,62	-177,871704	-166,262817
25	3,80	-128,717041	-116,539001
25	2,91	-73,806763	-61,689758

Taula 1



Gràfica 1



Gràfica 2

Conclusions

Les dues experiències realitzades, que en total han representat quatre conjunts de relacions entre tensions i pH, ja que cada sensor consta de dos ISFET's, permeten concloure que:

a) El sensor ISFET respon als canvis de pH de la dissolució.
b) Entre les tensions a l'ISFET i el pH hi ha una relació lineal entre els valors extrems de pH estudiats.
c) La bondat de la relació lineal queda confirmada pel valor pràcticament igual a 1 del coeficient de correlació lineal R^2.
d) L'ISFET posseeix una gran sensibilitat, pràcticament igual a la teòrica, que ve donada pel coeficient "a" de l'equació de la gràfica obtinguda.
e) Un sensor dotat d'ISFET és un bon dispositiu per mesurar el pH de dissolucions.

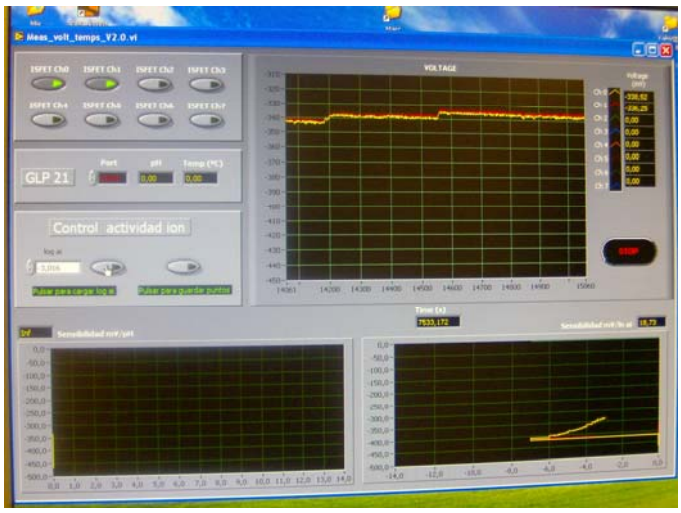


Figura 26. Aplicació informàtica Meas_volt_temps_ V2.0.vi procedent del programa LabView

2.3.3.- Mesura de la sensibilitat de l'ISFET al pH amb l'elèctrode de referència intern.

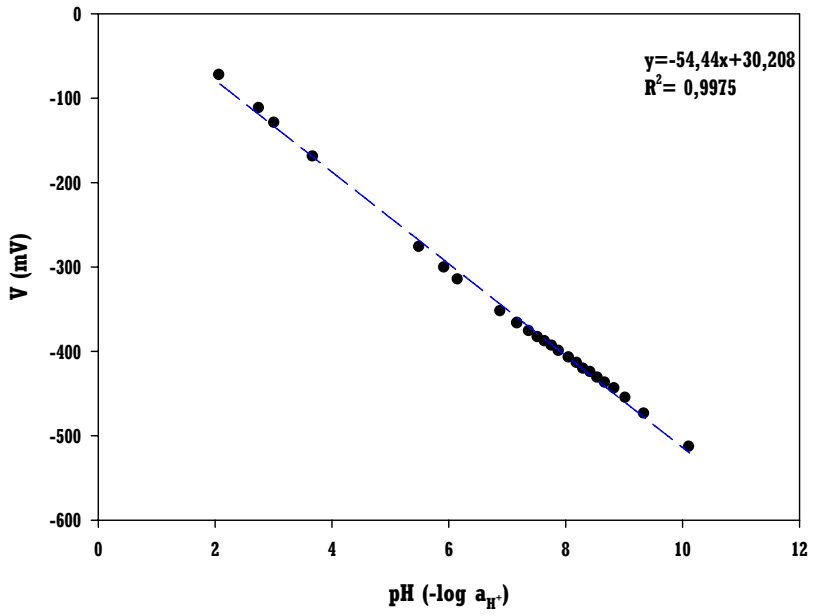
Utilitzant els mateixos productes, instrumental i procediment, exceptuant l'ús de l'elèctrode extern, es fan efectuar tres experiències per determinar la fiabilitat de l'elèctrode de referència intern dels sensors ISFET i comparar els resultats amb els obtinguts amb l'elèctrode de referència extern.
Com que els resultats van ser similars en els tres casos, a continuació s'inclou una de les taules de valors obtinguda i les gràfiques corresponents.

Taula i gràfiques

T (ºC)	pH	V en ISFET 1 (mV)	V en ISFET 2 (mV)
25	10,12	-513,658142	-510,816956
25	9,35	-474,406433	-472,099304
25	9,03	-455,711365	-454,121399
25	8,84	-444,525146	-442,935181
25	8,68	-437,654114	-435,112
25	8,55	-431,680298	-429,400635
25	8,43	-425,093079	-422,424316
25	8,31	-421,090698	-418,395996
25	8,2	-414,268494	-411,756897
25	8,06	-407,792664	-405,412292
25	7,89	-400,154114	-397,410583
25	7,77	-394,05365	-391,699219
25	7,65	-388,659668	-386,528015
25	7,53	-383,766174	-381,614685
25	7,38	-376,538086	-373,703003
25	7,18	-366,940308	-364,898682
25	7,18	-367,581177	-365,70282
25	6,89	-353,074646	-350,822449
25	6,16	-315,354919	-313,252258
25	5,93	-301,376343	-298,803711
25	5,5	-277,049255	-274,549866
25	3,68	-169,728088	-167,21344
25	3,02	-129,881287	-127,635193
25	2,76	-112,437439	-109,823608
25	2,08	-73,025513	-71,012878

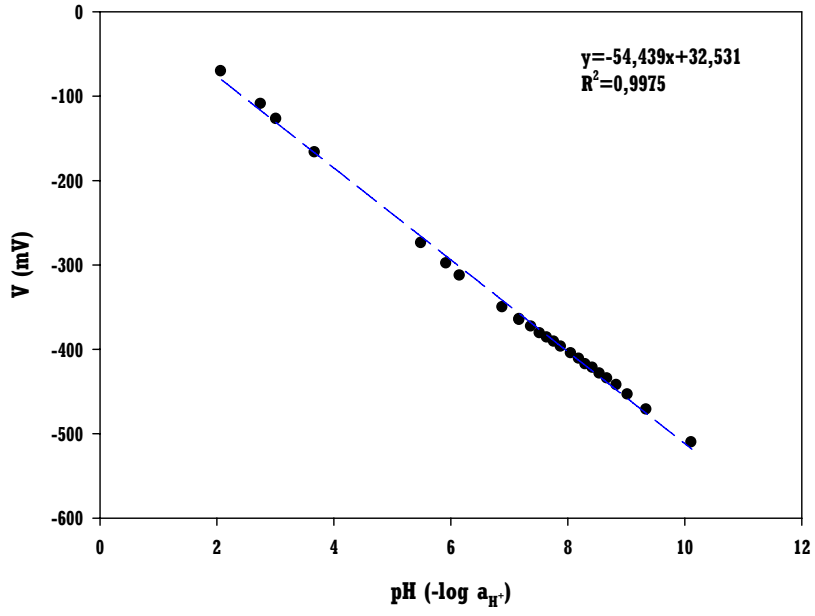
Taula 2

Funcionament de l'elèctrode de referència al sensor 1
$f=y_0+a*x$



Gràfica 3

Funcionament de l'elèctrode de referència al sensor 2
$f=y_0+a*x$



Gràfica 4

Conclusions

a) La relació entre el pH i les tensions als ISFETs és lineal, amb un coeficient de correlació pràcticament igual a 1.
b) Si bé el funcionament del dispositiu amb l'elèctrode de referència intern, és adequat per a efectuar mesures de pH, la sensibilitat que presenta és inferior a la que s'ha determinat amb l'elèctrode de referència extern.

2.3.4.- Estudi de la resposta del sensor ISFET als canvis de concentració de l'ió potassi.

S'ha comprovat que el sensor ISFET és adequat per determinar els canvis de pH, o de la concentració de l'ió hidrogen, de dissolucions; es planteja la possibilitat de que també pugui ser utilitzat per mesurar les concentracions de ió potassi.

Material necessari

- pHmetre Crison model GLP 21
- Amplificador que amplifica el voltatge dels ISFET's i que a més ens permet mantenir el corrent constant
- Sensor constituït per dos ISFET
- Ordinador amb l'aplicació Meas_volt_temps_ V2.0.vi procedent del programa LabView
- Elèctrode de referència extern
- Agitador magnètic
- Vasos de precipitats, de diferents capacitats
- Pipetes de 25 µL i 100 µL
- Bastonets per netejar la superfície de l'ISFET
- Dissolucions de KCl : 10^{-5} M, 10^{-4} M, 10^{-3} M, 10^{-2} M, 10^{-1} M i 1 M.
- Aigua destil·lada (Milli-Q de Millipore)

Metodologia i resultats

1. Es neteja el sensor ISFET amb un bastonet impregnat de dissolució al 2% d'àcid fluorhídric, per tal de treure la capa d'òxid que l'ISFET té a la superfície. Si no es neteja, aquesta capa d'òxid provoca que la presa de dades sigui errònia.
2. Es connecta el sensor a l'amplificador i aquest a l'ordinador i es fixa, amb l'amplificador, un corrent constant de 100 mA.
3. S'introdueix el pHmetre, el sensor i l'elèctrode de referència extern dins d'un vas de precipitats de 40 cm^3 que conté 25 cm^3 d'aigua destil·lada.
4. Tot el procés s'ha efectuat a temperatura controlada de 25 ºC. Com que el que interessava era comparar les tensions que donen els ISFET's amb els logaritmes de l'activitat de l'ió potassi, el procediment s'explica a partir de la taula següent:

Taula de concentracions i logaritmes d'activitats de ions monovalents

En la segona columna d'aquesta taula es recullen els valors, obtinguts de la bibliografia, dels logaritmes de les activitats dels ions monovalents que corresponen a les concentracions d'aquests ions indicades a la primera columna.

Els valors d'aquesta taula s'han utilitzat en totes les experiències següents de mesura de la resposta dels sensors a les concentracions de ió potassi.

Les diferents concentracions de ió potassi s'han obtingut en cada cas addicionant, amb micropipetes, el volum necessari de la dissolució de concentració més adequada de clorur de potassi a 25 cm^3 d'aigua destil·lada.

En totes el casos s'ha considerat que el volum afegit de dissolució de clorur de potassi, des de 25 µL fins a un màxim de 200 µL, és negligible a efectes de calcular la concentració. És a dir, aquesta s'ha calculat considerant que el volum final és de 25 cm^3.

En cap experiència s'han preparat totes les concentracions indicades en aquesta taula; s'han preparat totes les que s'ha considerat necessari per obtenir suficients dades per als càlculs posteriors.

C	log a
$1\ 10^{-8}$	-8,00005099
$2\ 10^{-8}$	-7,69904212
$3\ 10^{-8}$	-7,52296706
$4\ 10^{-8}$	-7,39804199
$6\ 10^{-8}$	-7,22197364
$8\ 10^{-8}$	-7,09705422
$1\ 10^{-7}$	-7,00016123
$2\ 10^{-7}$	-6,69919798
$3\ 10^{-7}$	-6,52315793
$4\ 10^{-7}$	-6,39826236
$6\ 10^{-7}$	-6,22224349
$8\ 10^{-7}$	-6,09736576
$1\ 10^{-6}$	-6,00050949
$2\ 10^{-6}$	-5,69969023
$3\ 10^{-6}$	-5,52376056
$4\ 10^{-6}$	-5,39895797
$6\ 10^{-6}$	-5,22309494
$8\ 10^{-6}$	-5,09834844
$1\ 10^{-5}$	-5,00160768
$2\ 10^{-5}$	-4,70124064
$3\ 10^{-5}$	-4,52565691
$4\ 10^{-5}$	-4,40114526
$6\ 10^{-5}$	-4,22576883
$8\ 10^{-5}$	-4,10143115
$1\ 10^{-4}$	-4,0050495
$2\ 10^{-4}$	-3,70608192
$3\ 10^{-4}$	-3,53156181
$4\ 10^{-4}$	-3,40794001
$6\ 10^{-4}$	-3,23404246
$8\ 10^{-4}$	-3,11093821
$1\ 10^{-3}$	-3,01563325
$2\ 10^{-3}$	-2,72080156
$3\ 10^{-3}$	-2,54936205
$4\ 10^{-3}$	-2,42827659
$6\ 10^{-3}$	-2,25851317
$8\ 10^{-3}$	-2,13878077
$1\ 10^{-2}$	-2,04636364
$2\ 10^{-2}$	-1,76215867
$3\ 10^{-2}$	-1,59817214
$4\ 10^{-2}$	-1,48294001
$6\ 10^{-2}$	-1,32219341
$8\ 10^{-2}$	-1,20935543
$1\ 10^{-1}$	-1,12252907

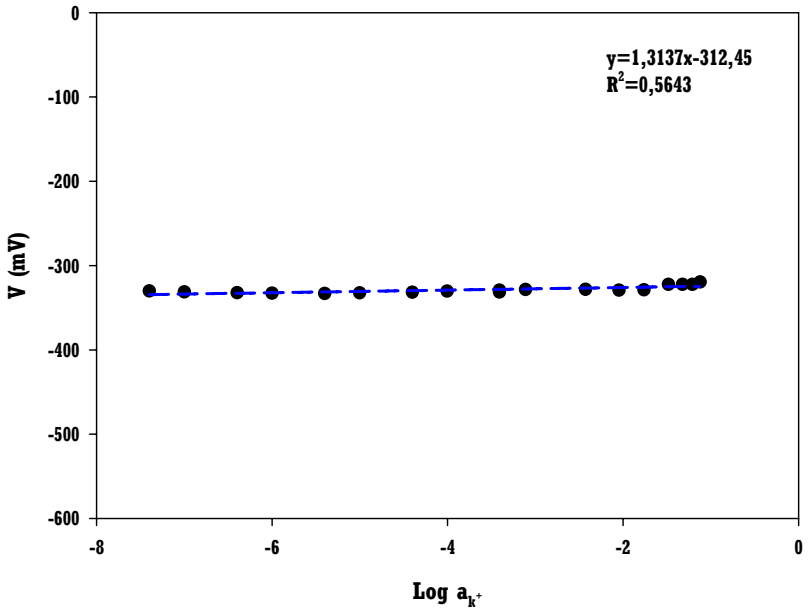
Taula 3

5. Després d'addicionar la dissolució de clorur de potassi a l'aigua, es deixa homogeneïtzar la mescla amb agitació magnètica i quan s'estabilitzen els voltatges dels sensors ISFET, als 4-5 minuts, es capten les dades d'aquests i el pH del pH-metre.
6. Aquesta experiència s'ha dut a terme dues vegades per comparar la fiabilitat del les respostes dels ISFET's. Com que els resultats han estat pràcticament idèntics sols es comenten els d'una experiència.
7. Gràcies al programari utilitzat, es processen dades captades dels sensors i a partir de la taula anterior *(3)* s'obtenen la taula *(4)* i les gràfiques següents *(5)* i *(6)*, amb les corresponents equacions.

pH	K^+ mol/dm^3	Log ai	ISFET 1	ISFET 2
6,97	4.10^{-8}	-7,398	-330,14679	-317,457581
6,97	1.10^{-7}	-7,000	-331,375122	-319,674683
6,97	4.10^{-7}	-6,398	-332,389932	-321,360779
6,98	1.10^{-6}	-6,000	-332,836914	-321,450806
6,97	4.10^{-6}	-5,399	-333,203125	-320,999146
6,97	1.10^{-5}	-5,002	-332,50885	-320,457458
6,96	4.10^{-5}	-4,401	-331,744385	-319,572449
6,94	1.10^{-4}	-4,005	-330,229187	-318,867493
6,93	4.10^{-4}	-3,408	-331,420898	-316,766235
6,93	4.10^{-4}	-3,408	-329,269409	-317,324829
6,87	8.10^{-4}	-3,111	-328,298132	-316,946411
6,84	4.10^{-3}	-2,428	-328,268433	-317,301941
6,75	1.10^{-2}	-2,046	-329,283142	-318,054199
6,71	2.10^{-2}	-1,762	-328,775024	-317,556763
6,75	4.10^{-2}	-1,483	-322,375488	-311,958313
6,77	6.10^{-2}	-1,322	-322,390747	-311,952209
6,75	8.10^{-2}	-1,209	-322,364807	-311,91864
6,76	1.10^{-1}	-1,123	-319,494629	-309,313965

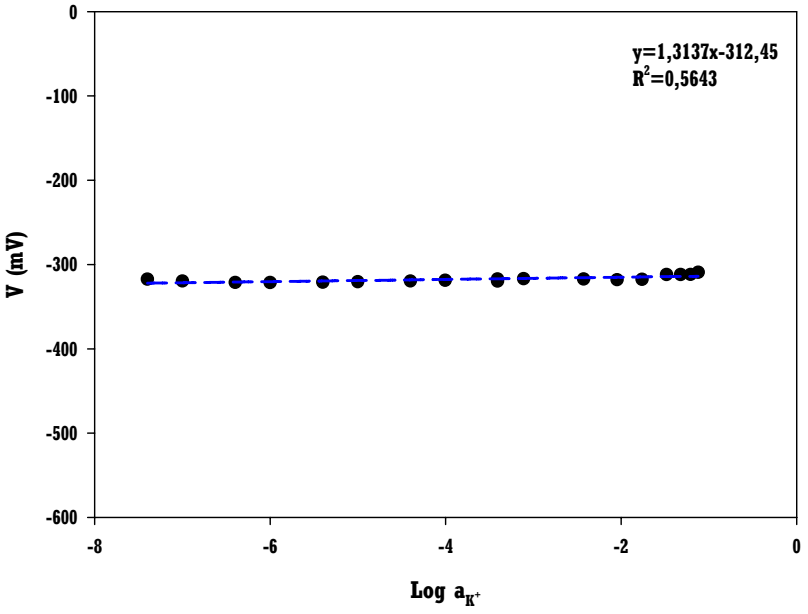
Taula 4

Relació entre el logaritme de l'activitat de K^+ i el voltatge de l'ISFET 1 (sense modificar)
$f=y_0+a*x$



Gràfica 5

Relació entre el logaritme de l'activitat de K^+ i el voltatge de l'ISFET 2 (sense modificar)
$f=y_0+a*x$



Gráfica 6

Conclusions

a) L'ISFET no és sensible als canvis de concentració de ió potassi de la dissolució.
b) Si es vol que l'ISFET sigui útil per a la detecció de concentracions de ió potassi, cal plantejar la seva modificació.

2.3.5.- Preparació de membranes per modificar els sensors ISFET

Els resultats de l'experiència anterior posen de manifest que els sensors basats en ISFET no són adeqüats per mesurar concentracions de ió potassi, ja que no són sensibles als seus canvis. D'acord amb la informació bibliogràfica, la modificació dels ISFET's per addició d'una membrana sensible i específica a ions els pot convertir en bons dispositius de detecció i mesura.

S'han preparat dues membranes amb els dos ionòfors, valinomicina i calixarene, que s'han descrit breument en apartats anteriors.

Pel procediment i les proporcions, iguals per a les dues membranes, s'han seguit les indicacions que es troben descrites a la bibliografia per a la preparació membranes similars.

Les proporciones han estat les següents:

	Ionòfor I	1.00 % pes
KTCIPB	Tetrakis(4-clorofenil)borat de potassi	0.50 % pes
DOS	Bis(2-etilhexil)sebacat	49.50 % pes
PVC	PVC-carboxilat	49.00 % pes

Material i productes necessaris

- Vasos de precipitats petits
- Balança
- Sonicador
- Components de la membrana
- Cloroform
- Tetrahidrofuran

Procediment

1. Es pesen els components de la membrana en tres vasos diferents, d'acord amb les proporcions abans indicades. Les quantitats emprades en els dos casos, amb l'objectiu d'obtenir una mescla final de 0.6 g, es recullen a la taula següent:

Component:	Ionòfor	KTClPB	DOS*	PVC
Teòricament	0.0060 g	0.0030 g	0.297 g	0.294 g
			= 0.325 ml	
Mesurat (I)	0.0061 g	0.0031 g		0.294 g
Mesurat (II)	0.0064 g	0.0032 g	0.325 ml	0.293 g

- Densitat: 0.914 g / ml

2. Es dissol el ionòfor amb 0.5 ml de cloroform.
3. Es dissol l'additiu (KTClPB) amb 1 ml de tetrahidrofuran.
4. Es mescla el plastificant (DOS) amb el PVC i a la mescla s'addicionen els altres dos components.
5. S'addicionen 4 ml de tetrahidrofuran a la mescla anterior i el conjunt s'homogeneïtza amb el sonicador.
6. Es tapa el recipient amb parafilm i es deixa en repòs a la nevera (4ºC) durant 24 hores, amb l'objectiu de que els components de la membrana s'estabilitzin i el dissolvent no s'evapori durant el procés.

2.3.6.- Sensor MEMFET

El sensor ISFET es transforma en un MEMFET, per addició de la mescla obtinguda pel procediment descrit a l'apartat anterior a la superfície de l'ISFET. Amb un comptagotes es diposita una gota de mescla sobre la superfície de l'ISFET.

Després es deixa en posició horitzontal durant dues hores a la vitrina a fi de deixar evaporar el dissolvent i quedi una membrana uniforme, i a continuació es submergeix dintre d'una dissolució de KCl 0,1M durant 6 hores, per estabilitzar la membrana.

2.3.7.- Determinació de propietats superficials de les membranes.

A fi de conèixer el relleu de la superfície de les membranes dipositades sobre els ISFET, s'ha procedit a fer una observació amb microscopi òptic i a una observació i mesura amb un microscopi de forces atòmiques (AFM) com també amb un perfilòmetre.

Microscòpia amb microscopi òptic

La finalitat d'aquesta experiència va ser l'obtenció de fotografies del sensor ISFET, per tal de poder conèixer la seva estructura interna.

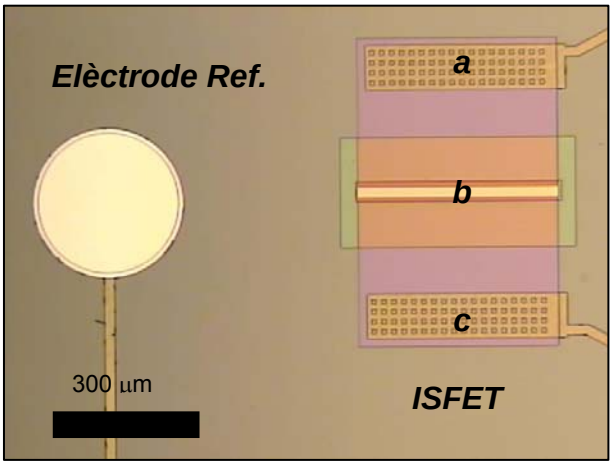


Figura 27. Imatge (esquerra) de la superfície d'un sensor ISFET, obtinguda amb un microscopi òptic(dreta).

A la imatge de l'esquerra, que no és la d'un sensor MEMFET sinó d'un ISFET, ja que en aquest s'aprecien les parts que el constitueixen i en el primer no a causa del recobriment per la membrana que origina una superfície uniforme quasi opaca, s'observa que les parts de la seva estructura interna són:

a) Font
b) Porta
c) Drenador

Microscòpia amb AFM (Microscopi de forces atòmiques)

A partir de la utilització de l'AFM, s'han obtingut imatges de gran interès que proporcionen dades de com és la membrana dipositada al sensor. A la figura 28 es pot observar la imatge i la gràfica obtinguda amb l'AFM. No és una imatge que plasmi realment el substrat o el que es podria veure amb una fotografia convencional, sinó que dóna informació sobre les alçades del substrat, és a dir, proporciona un "mapa de relleu".

La membrana estudiada és la preparada amb valinomicina i la superfície observada és d'uns 8000x8000 nm, encara que la superfície total de la part sensible del sensor és bastant més gran.

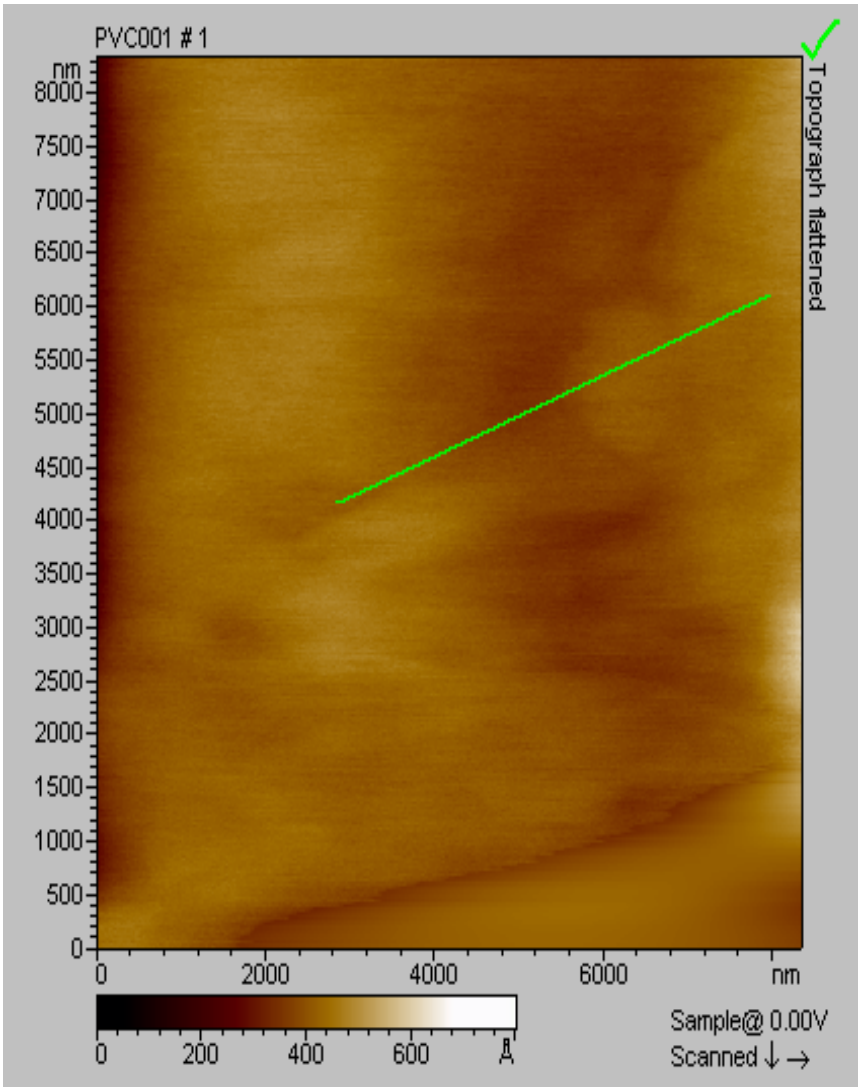


Figura 28 .Microscòpia amb AFM

A partir de la imatge i de la gràfica obtinguda es pot concloure que:

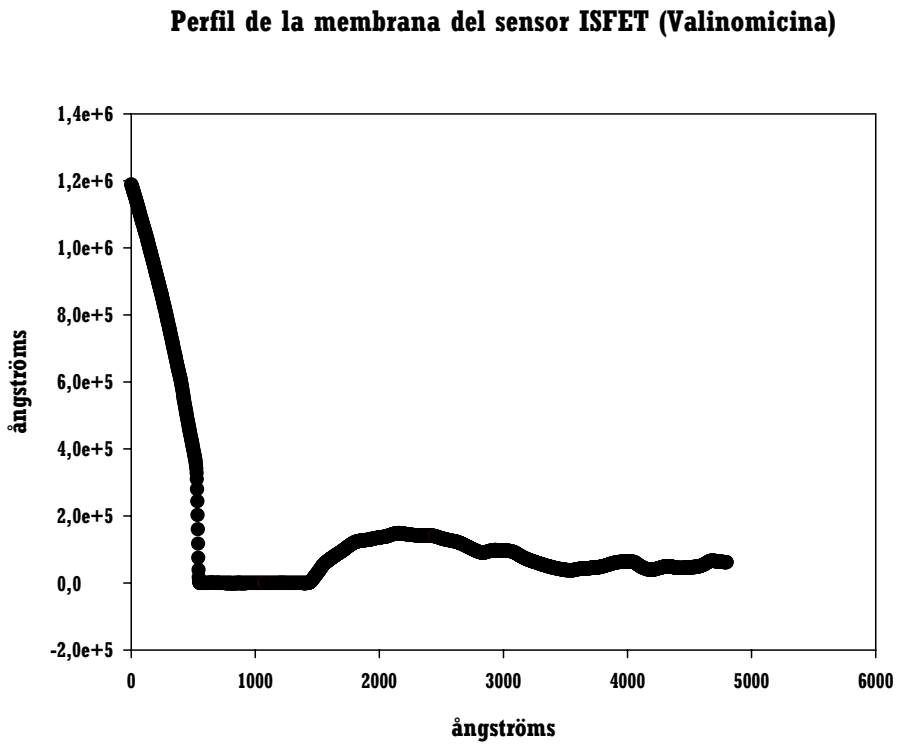
a) L'alçada del sensor és d'uns 450 àngstroms, que és un valor que es pot considerar bastant petit.

b) La membrana és molt uniforme i regular en tota la seva superfície, ja que les diferencies de nivell màximes no superen els 100 àngstroms.

Mesures amb el perfilòmetre de l'ISFET amb membrana de Valinomicina. Determinació de l'alçada de la membrana

Com ja s'ha dit en apartats anteriors, el perfilòmetre és un aparell que mesura les alçades de substrats de tamany extremadament petits com poden ser, en aquest cas, la membrana.

Els resultats de les mesures efectuades queden recollits en la gràfica següent:



Gràfica 7

Conclusions

Observant el perfil que ha creat el perfilador Detak 6 es pot concloure que:

1.- L' encapsulant del dispositiu té una amplada de uns $120 \cdot 10^6$ àngstroms.

2.- La superfície de la membrana és una mica irregular, arribant a punts on l'amplada és de 130 μm en els punts més alts, fins a 40 μm en els punts més baixos. Això és degut a la deposició de la membrana, que fa que l'amplada sigui més alta als extrems del sensor i que sigui més baixa al centre com si fos una mena de vall.

3.- Es pot apreciar que l'amplada mitjana de la membrana és d'uns 100 μm, el que permet afirmar que és molt fina.

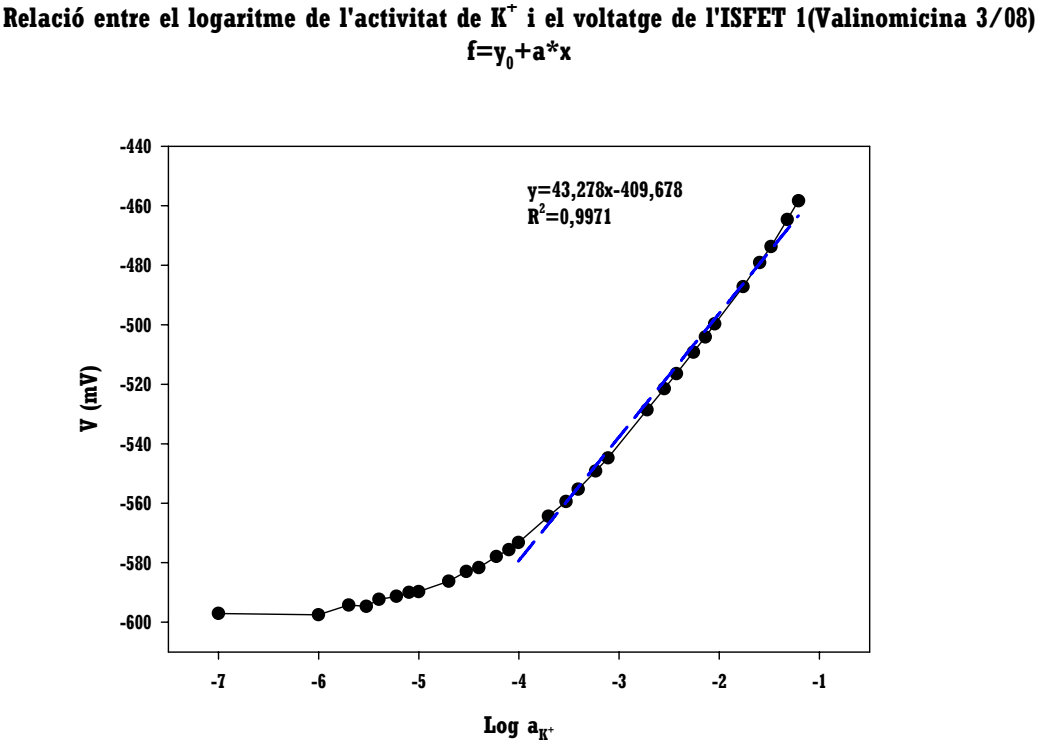
4.- També es pot arribar a la conclusió que la membrana té una alçada de $2 \cdot 10^5$ àngstroms, molt petita comparada amb la del encapsulant que té uns $1{,}2 \cdot 10^6$ àngstroms.

2.3.9.- Mesura de la concentració de ió potassi amb el sensor MEMFET amb membrana de valinomicina.

Utilitzant el mateix material, dispositius, productes i procediments descrits en l'apartat 2.3.4.- (Estudi de la resposta del sensor ISFET als canvis de concentració de ió potassi), s'han obtingut els resultats que queden reflectits en la taula i la gràfica següent (sols s'indica la de l'ISFET 1, ja que les dues són equivalents):

T (ºC)	Log aK^+	C (M) K^+	V en ISFET 1 (mV)	V en ISFET 2 (mV)
25	-7,000	$1\ 10^{-7}$	-597,080994	-629,79126
25	-6,001	$1\ 10^{-6}$	-597,515869	-626,287842
25	-5,699	$2\ 10^{-6}$	-594,242859	-624,842834
25	-5,524	$3\ 10^{-6}$	-594,66095	-624,235535
25	-5,399	$4\ 10^{-6}$	-592,329407	-621,626282
25	-5,223	$6\ 10^{-6}$	-591,293335	-620,671082
25	-5,098	$8\ 10^{-6}$	-589,956665	-619,732666
25	-5,002	$1\ 10^{-5}$	-589,707947	-618,626404
25	-4,701	$2\ 10^{-5}$	-586,227417	-615,551758
25	-4,526	$3\ 10^{-5}$	-582,978821	-611,802673
25	-4,401	$4\ 10^{-5}$	-581,65741	-609,571838
25	-4,226	$6\ 10^{-5}$	-577,934265	-606,187439
25	-4,101	$8\ 10^{-5}$	-575,619507	-603,114319
25	-4,005	$1\ 10^{-4}$	-573,199463	-600,013733
25	-3,706	$2\ 10^{-4}$	-564,414978	-591,075134
25	-3,531	$3\ 10^{-4}$	-559,469604	-585,728455
25	-3,408	$4\ 10^{-4}$	-555,255127	-581,520081
25	-3,234	$6\ 10^{-4}$	-549,168396	-575,228882
25	-3,111	$8\ 10^{-4}$	-544,792175	-570,611572
25	-2,721	$2\ 10^{-3}$	-528,619385	-554,214478
25	-2,549	$3\ 10^{-3}$	-521,47522	-546,861267
25	-2,428	$4\ 10^{-3}$	-516,456604	-541,712952
25	-2,259	$6\ 10^{-3}$	-509,220886	-534,2453
25	-2,139	$8\ 10^{-3}$	-504,121399	-528,741455
25	-2,046	$1\ 10^{-2}$	-499,693298	-524,746704
25	-1,762	$2\ 10^{-2}$	-487,205505	-511,49292
25	-1,598	$3\ 10^{-2}$	-479,06189	-503,678894
25	-1,483	$4\ 10^{-2}$	-473,684692	-497,779846
25	-1,322	$6\ 10^{-2}$	-464,651489	-489,389038
25	-1,209	$8\ 10^{-2}$	-458,291626	-483,427429

Taula 5



Gràfica 8

Conclusions

A partir d'aquestes dades i de la gràfica es pot concloure que:

1.- El sensor MEMFET amb membrana de valinomicina és sensible als canvis de concentració de l'ió potassi.

2.- La reposta del sensor als canvis de concentracions molt petites és quasi nul·la, com per exemple, $1 \cdot 10^{-7}$ M.

3.- La relació de resposta del sensor i el logaritme de les activitats, per canvis de concentració compresos entre 10^{-4} i $8 \cdot 10^{-2}$, és quasi lineal amb un coeficient de correlació pràcticament igual a 1.

4.- La sensibilitat del sensor, dintre del marge de concentracions estudiades, no arriba a ser igual a la teòrica que es dedueix de l'equació de Nernst (59 mV/dècada) però és un valor, 43.3 mV/dècada, que es pot considerar acceptable.

5.- La membrana preparada amb valinomicina sembla adequada per a obtenir sensors que responguin als canvis de concentració de ió potassi.

2.3.10.- Estudi de la resposta als canvis de pH del sensor MEMFET preparat amb membrana de valinomicina.

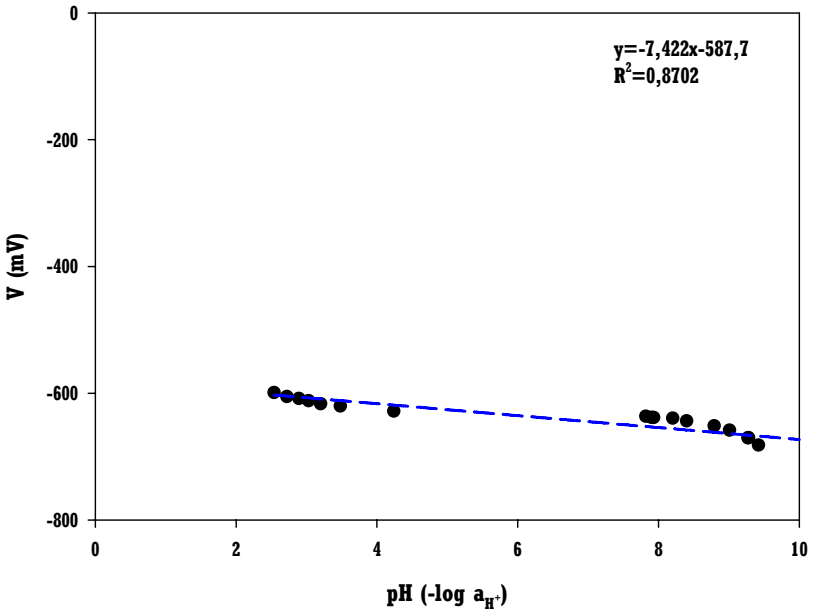
L'objectiu d'aquesta experiència és determinar si el MEMFET preparat amb membrana de valinomicina és sensible i pot ser útil per a mesures de pH.

El procediment és el mateix que el de l'experiència anterior(apartat 2.3.9.), que és el descrit a l'apartat 2.3.4 , però en lloc d'aigua s'ha utilitzat dissolució de tristrihidrometilmetilamina, i en lloc d'addicionar dissolucions de clorur de potassi s'han afegit petites quantitats de dissolució d'àcid clorhídric.
Els resultats obtinguts han donat lloc a la taula i gràfiques següents:

T (ºC)	pH	V en ISFET 1 (mV)	V en ISFET 2 (mV)
25	10,64	-721,658325	-744,206238
25	9,42	-681,768799	-703,633118
25	9,27	-670,419312	-691,651917
25	9,28	-670,3125	-691,749573
25	9,01	-658,273315	-679,681396
25	8,79	-651,597595	-673,216248
25	8,4	-643,693542	-664,155579
25	8,2	-639,309692	-660,202026
25	7,93	-638,545227	-659,240723
25	7,9	-638,006592	-658,799744
25	7,82	-636,37085	-656,959534
25	4,24	-628,276062	-647,982788
25	3,48	-620,191956	-640,016174
25	3,2	-616,542053	-635,972595
25	3,03	-611,686707	-630,932617
25	2,89	-608,357239	-627,571106
25	2,72	605,198669	-624,214172
25	2,54	-598,976135	-618,360901

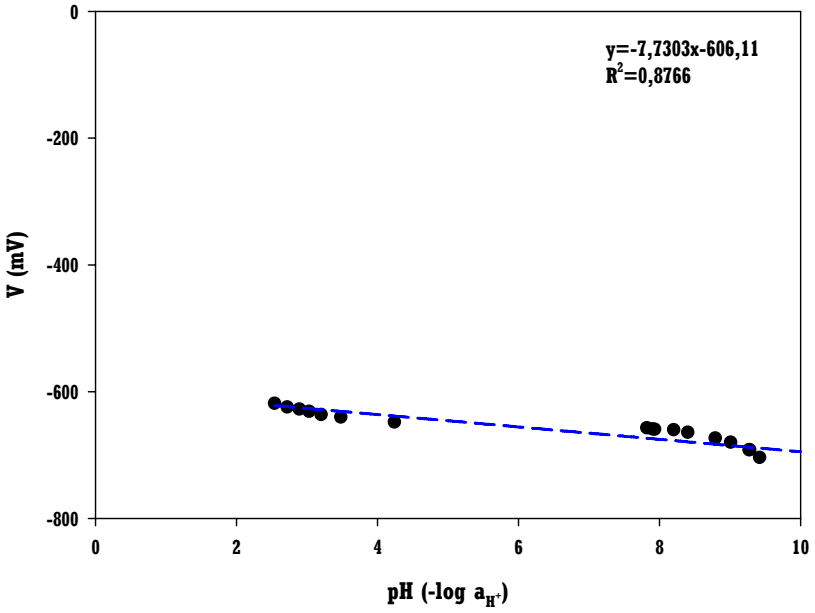
Taula 6

Relació entre el voltatge de l'ISFET 1 modificat per la membrana i el pH
$f=y_0+a*x$



Gráfica 9

Relació entre el voltatge de l'ISFET 2 modificat per la membrana i el pH
$f=y_0+a*x$



Gráfica 10

Conclusions

De l'anàlisi d'aquestes dades es pot concloure que:

1.- El sensor MEMFET amb membrana de valinomicina és molt poc sensible als canvis de pH. La sensibilitat de 7.7 mV/dècada està molt lluny de la mínima acceptable.

2.- Si bé en la zona de pH entre 8 i 10, la sensibilitat és una mica més alta, no sembla adequada per a possibles aplicacions pràctiques.

2.3.11.- Estudi de la resposta a la concentració de ió potassi, del MEMFET preparat amb membrana de calixarene.

Utilitzant el mateix material, dispositius i metodologia que els descrits a l'apartat 2.3.4. es va procedir a l'estudi de la resposta del sensor preparat amb la membrana de calixarene.

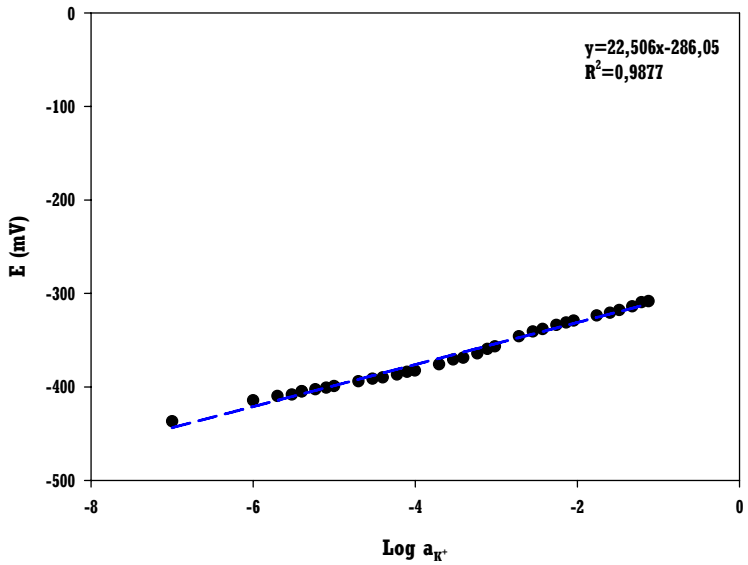
L'experimentació amb aquest sensor MEMFET amb membrana de calixarene es va repetir fins a quatre vagades ja que s'esperaven resultats més satisfactoris. Com que els resultats van ser similars, sols s'adjunten a continuació una taula de valors i les gràfiques corresponents.

T (ºC)	Log ai	C (M) K^+	V en ISFET 1 (mV)	V en ISFET 2 (mV)
25	-7,000	$1\ 10^{-7}$	-436,726379	-416,177368
25	-6,000	$1\ 10^{-6}$	-414,311218	-390,115356
25	-5,699	$2\ 10^{-6}$	-409,729004	-385,496521
25	-5,524	$3\ 10^{-6}$	-408,174133	-383,711243
25	-5,399	$4\ 10^{-6}$	-404,927063	-381,890869
25	-5,399	$4\ 10^{-6}$	-404,577637	-380,566406
25	-5,233	$6\ 10^{-6}$	-402,616882	-379,493713
25	-5,098	$8\ 10^{-6}$	-400,875854	-376,887512
25	-5,002	$1\ 10^{-5}$	-399,156189	-375,578308
25	-4,701	$2\ 10^{-5}$	-394,003296	-371,400452
25	-4,526	$3\ 10^{-5}$	-391,2323	-369,065857
25	-4,401	$4\ 10^{-5}$	-389,878845	-367,152405
25	-4,226	$6\ 10^{-5}$	-386,807251	-364,701843
25	-4,101	$8\ 10^{-5}$	-383,868408	-363,078308
25	-4,005	$1\ 10^{-4}$	-382,53479	-361,717224
25	-3,706	$2\ 10^{-4}$	-375,900269	-356,661987
25	-3,532	$3\ 10^{-4}$	-370,658875	-353,977966
25	-3,408	$4\ 10^{-4}$	-368,826294	-352,006531
25	-3,234	$6\ 10^{-4}$	-364,123535	-348,512268
25	-3,111	$8\ 10^{-4}$	-359,437561	-345,666504

25	-3,016	$1\ 10^{-3}$	-356,654358	-342,897034
25	-2,721	$2\ 10^{-3}$	-345,870972	-335,002136
25	-2,549	$3\ 10^{-3}$	-340,722656	-331,561279
25	-2,428	$4\ 10^{-3}$	-338,124084	-329,476929
25	-2,259	$6\ 10^{-3}$	-333,724976	-325,480652
25	-2,139	$8\ 10^{-3}$	-331,098938	-323,204041
25	-2,046	$1\ 10^{-2}$	-328,981018	-321,492004
25	-1,762	$2\ 10^{-2}$	-323,477173	-315,161133
25	-1,598	$3\ 10^{-2}$	-320,709229	-311,750793
25	-1,483	$4\ 10^{-2}$	-317,767334	-308,755493
25	-1,322	$6\ 10^{-2}$	-313,742065	-305,804443
25	-1,209	$8\ 10^{-2}$	-309,387207	-303,794861
25	-1,123	$1\ 10^{-1}$	-308,232117	-302,116394

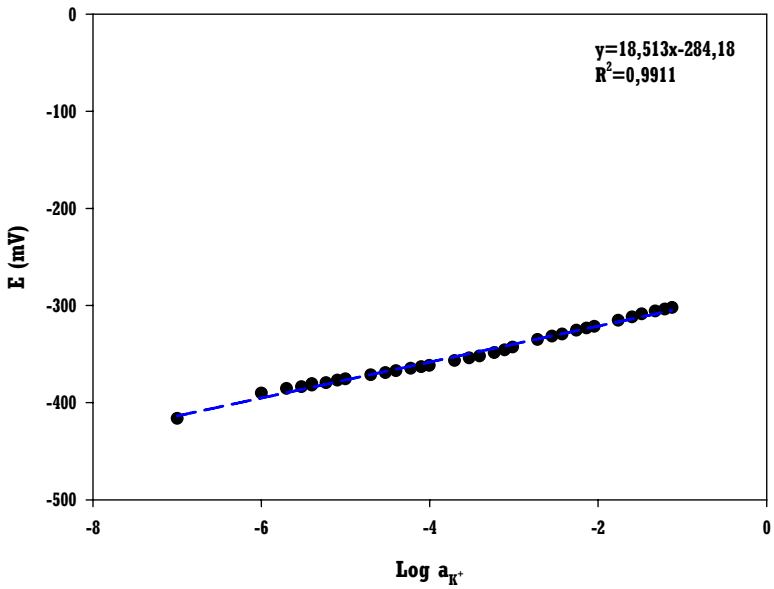
Taula 7

Relació entre el logaritme de l'activitat de K^+ i el voltatge de l'ISFET 1 (Calixarene 25/07/07)
f=y0+a*x



Gràfica 11

Relació entre el logaritme de l'activitat de K^+ i el voltatge de l'ISFET 2 (Calixarene 25/07)
f=y0+a*x



Gràfica 12

Conclusions

1.- L'ISFET modificat amb la membrana de calixarene és sensible als canvis de les concentracions de ió K^+ .

2.- La relació entre la tensió indicada pel sensor i el logaritme de l'activitat és lineal, amb un coeficient de correlació pràcticament igual a 1.

3.- La sensibilitat de la resposta del MEMFET està molt lluny de la desitjable.

4.- La membrana preparada amb calixarene és poc apropiada per aplicar a sensors destinats a mesures de concentracions de ió potassi.

3.- CONCLUSIONS GENERALS

Es pot considerar que s'han assolit satisfactòriament els objectius proposats, tot i que en molts moments les dificultats han estat considerables.

1.- S'ha pogut fer un apropament al món de la recerca, amb una amplitud i profunditat que no pot tenir la visita, sempre positiva, que es pot fer en unes hores.

2.- La manca de coneixements del tema i d'experiència en el treball de laboratori en condicions que es poden denominar "reals", han obligat a moltes hores d'estudi i dedicació, superades gràcies a l'esforç suplementari del tutor del PCB Johan Gustavsson.

3- S'ha comprovat que la investigació científica és molt atractiva però també obliga a superar dificultats i decepcions i a dedicar-hi temps i esforços que no sempre condueixen als resultats desitjats.

4.- Els microsensors i nanosensors constitueixen un camp de recerca molt ampli, actual i previsiblement amb un gran futur.

5.- L'ISFET és un dispositiu molt adequat per a ser utilitzat per mesurar el pH, però no tan adequat per mesurar concentracions d'ió potassi. La resposta i sensibilitat han estat millors amb un elèctrode de referència extern que amb l'intern.

6.- El MEMFET obtingut per modificació de l'ISFET amb membrana basada en valinomicina és adequat per mesurar concentracions d'ió potassi, però no per determinar el pH.

7.- El MEMFET obtingut per modificació amb una membrana basada en calixarene presenta una baixa sensibilitat als canvis de concentració de ió potassi, inferior a la que es podia preveure.

8.- S'ha pogut observar, entendre el funcionament i obtenir imatges i dades quantitatives d'instruments complexos com són el Microscopi de Forces Atòmiques i el perfilòmetre.

9.- Les imatges i dades de les membranes que s'han preparat, obtingudes per l'AFM i el perfilòmetre indiquen que són molt uniformes i de molt baixa rugositat, ja que les diferències entre els punts extrems dels desnivells de la superfície no arriben a 100 àngstroms.

Bibliografia i planes web consultades

Bibliografia consultada

ARTIGUES PURSALS, Judit: *Desenvolupament de sensors potenciomètrics d'estat sòlid per a usos mediambientals i agroalimentaris.* Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. 2003.

ZINE, Nadia: *Desarrollo y Caracterización de Sensores Químicos de Estado Sólido para Aplicaciones Biomédicas.* Tesi Doctoral. Universitat Autònoma de Barcelona. 2004.

GUSTAVSSON, Johan: *Biodegradable materials for bone regeneration. 2007.*

BERGVELD, Dr. Ir. P.: *ISFET, Theory and Practice*. University of Twente, Fac. E.E., MESA Research Institute 2003.

TRIMP, Gregory: *Nanotechnology.* New York. Aip Press Springer 1998.

EDELSTEIN i CAMMARATA: *Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications.* Institute of Physics (London) 1996.

P.POOLE Charles, J. OWENS Frank i Jr.: *Introduction to Nanotechnology* New Jersey (USA) Willey 2003.

BMBF: *La nanotecnología. Innovaciones para el mundo del mañana. Berlín 2004* .

Planes web consultades

http://en.wikibooks.org/wiki/Nanowiki = Definicions del món de la Nanotecnologia.
http://www.imm.cnm.csic.es/biosensores/home.htm = Informació sobre els ISFET del grup de biosensors del CNM.
http://www.pcb.ub.es/ = Pàgina principal del Parc Científic de Barcelona.
http://www.tesisenxaxrxa.net/ = S'han extret tesis.
http://www.tesisenred.net/TESIS_UAB/AVAILABLE/TDX-1024105-224207//nz1de1.pdf = Tesi que parla dels ISFET i de les membranes per a la detecció de potassi.
http://www.lsbu.ac.uk/biology/enztech/biosensors.html = Definició de Biosensor.
http://www.sentron.nl/nieuw/index.php?id=4 = Informació sobre l'ISFET.
http://csrg.ch.pw.edu.pl/tutorials/isfet/ = Tutorial sobre els ISFET's. Definicions i comparacions amb MOSFET.
http://fc.uni.edu.pe/gmn/inmovilizacion.htm = Esquemes ISFET.
http://en.wikipedia.org/wiki/Reference_electrode = Definició i explicacions de l'elèctrode de referència.
http://en.wikipedia.org/wiki/ISFET = Definció i explicacions del sensor tipus ISFET.

http://www.ewh.ieee.org/tc/sensors/Tutorials/ISFET-Bergveld.pdf = Document de Bergverld, creador de l'ISFET, definicions i principis teòrics. També esquemes.
http://en.wikipedia.org/wiki/Nernst_Equation = Explicació de l'equació de Nernst, fonamental per a la comprensió del funcionament de l'ISFET.
http://es.wikipedia.org/wiki/PH = Definició de pH.
http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/81395 = Informació sobre el producte utilitzat a la membrana: PVC.
http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/84818 = Informació sobre el producte utilitzat a la membrana: Bis(2-ethylhexyl) sebacate.
http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/60403 = Informació sobre el producte utilitzat a la membrana: Potassium Ionophore I.
http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/FLUKA/60591 = Potassium tetrakis(4-chlorophenyl)borate.
http://www.acenologia.com/ciencia73_02.htm = Aplicació dels ISFET's. Agricultura.
http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha08sec324.pdf = Publicació que parla dels ISFET's. Dades tècniques del sensor.
http://www.cnm.es/download/chemical/isfet.pdf = Pàgina del CNM (Centre Nacional de Microelectrònica), on es fan els ISFET's. Especificacions tècniques del sensor.
http://es.wikipedia.org/wiki/Pol%C3%ADmero = Definició de Polímer.
http://es.wikipedia.org/wiki/Microelectr%C3%B3nica = Definició sobre la Microelectrònica.
http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/ancham/1975/47/i13/f-pdf/f_ac60363a005.pdf?sessid=6006l3 = Informació sobre els IFSET's aplicats a la detecció de l'ió potassi.
http://pubs.acs.org/cgi-bin/abstract.cgi/ancham/1980/52/i08/f-pdf/f_ac50058a006.pdf?sessid=6006l3 = Manuscrit que parla dels ISFET's. Informació.
http://www.iupac.org/publications/analytical_compendium/Cha08sec324.pdf = Informació sobre els ISFET's
http://www.pbs.org/transistor/science/info/transmodernex.html = Teoria sobre els transistors d'efecte camp.
http://www.pbs.org/transistor/science/info/transmodern.html#FET = Funcionament dels ISFET's
http://www.thermo.com/com/cda/product/detail/1,1055,19333,00.html = Informació sobre l'elèctrode de referència utilitzat a les pràctiques.
http://en.wikipedia.org/wiki/Silver_Chloride_Electrode = Informació sobre l'elèctrode de referència de Clorur d'argent (AgCl).
http://www.nernstgoldman.physiology.arizona.edu/ = Simulador de l'equació de Nersnt-Goldman.
http://en.wikipedia.org/wiki/Milli-Q = Informació sobre l'aigua desionitzada que s'ha utilitzat durant les pràctiques.
http://en.wikipedia.org/wiki/Buffer_solution = Definició de Buffer.
http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html#General%20concept = Informació sobre el funcionament de l'AFM (Atomic Force Microscope).
http://www.veeco.com/promo/dektak6m/pdf/Dek6M_web.pdf = Informació sobre el perfilador.