

CAPÍTULO 1

ÁREA DE MATERIALES

EFFECTO DEL PARÁMETRO μ EN LA POLARIZACIÓN DE UN SENSOR DE PH DE ESTADO SÓLIDO CON β_{INT} Y C_{EQ} COMO PARÁMETROS CLAVE

**José Luis Hernández-López^{*1}, Miguel Alemán-Arce,
Norberto Hernández-Como^{*2}**

Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías, Instituto Politécnico Nacional. México.

^{*1}jhernandez36020@gmail.com, ^{*2}nohernandezc@ipn.mx

Hernández-López, J. L., Alemán-Arce, M., & Hernández-Como, N. (2021). Efecto del parámetro μ en la polarización de un sensor de pH de estado sólido con β_{int} y C_{eq} como parámetros clave En E. San Martín-Martínez (Ed.), *Avances de investigación en Nanociencias, Micro y Nanotecnologías. Volumen III* (pp. 171-192). Barcelona, España: Omniascience.

Resumen

Un *transistor de efecto de campo selectivo a iones de compuerta extendida* (acrónimo en inglés, EG-ISFET) puede utilizarse como un detector potenciométrico de iones hidrógeno (H^+) si dichos iones se encuentran lo suficientemente cerca de la superficie sensora. Se ha reportado que al usar electrolitos simétricos (1:1) de fuerza iónica (μ) mayor que 0.010 M tanto co-iones como contra-iones compiten simultáneamente en el proceso de adsorción superficial del H^+ , afectando la carga superficial neta. Partiendo de datos experimentales de densidad de carga superficial (σ_0), conceptos de doble capa eléctrica debida a Helmholtz, Gouy-Chapman-Stern, el modelo de solvatación de los iones de Bockris-Devanathan-Muller, propiedades eléctricas de la capa de Stern (d_{Stern}) y la teoría extendida de la disociación de sitios de enlace, se estableció una metodología general para caracterizar la interfaz *Aislante/Electrolito*. Con ella, se facilita el estudio del efecto del parámetro en la relación (ψ_0/pH) de un EG-ISFET, en términos de la capacidad reguladora intrínseca (β_{inv}) y capacitancia equivalente (C_{eq}) como parámetros clave. La polarización de un sensor de pH de estado sólido, a base de alúmina nanoestructurada, presentó una excelente sensibilidad y linealidad (0.0507 V/pH, $R^2 = 0.9966$), haciendo de este nanomaterial un buen prospecto para aplicaciones microanalíticas.

Palabras Clave: Alúmina, capacidad reguladora intrínseca, capacitancia equivalente, densidad de carga superficial, fuerza iónica, EG-ISFET, pH, polarización, punto de carga cero, relación (ψ_0/pH), sensor de pH de estado sólido.

1. Introducción

Desde que el concepto de *transistor de efecto de campo selectivo a iones* (acrónimo en inglés,

ISFET) fue propuesto por primera vez por Bergveld en la década de 1970, su sensibilidad al pH fue remarcable [1]. El principio de operación de un ISFET fue descrito por Bergveld y Sibbald [2] al presentar una expresión para la corriente del drenador, I_D , en la región no saturada:

$$I_D = \mu_n C_{ox} \left(\frac{W}{L} \right) \left\{ \left[V_{GS} - \left(E_{Ref} - \psi_0 + \chi^{sol} - \frac{\Phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss} + Q_B}{C_{ox}} \right) \right] V_{DS} - 1/2 V_{DS}^2 \right\} \quad (1)$$

válida para $V_{DS} < (V_{GS} - V_{Th})$; donde μ_n es la movilidad electrónica promedio en el canal de inversión; W y L son el ancho y la longitud del canal, respectivamente; E_{Ref} es la contribución del electrodo de referencia; V_{DS} y V_{GS} son la tensión aplicada entre las terminales de *drenador* (Drain) a *fuentes* (Source) y la tensión aplicada entre las terminales de *compuerta* (Gate) a *fuentes* (Source), respectivamente; Φ_{Si} es la función trabajo del semiconductor tipo n (en este caso, Si); q es la carga elemental del electrón; C_{ox} es la capacitancia de la capa de óxido de la compuerta; Q_{ox} , Q_{ss} y Q_B son las cargas localizadas en la capa de óxido, las cargas localizadas en la zona de inversión (estados superficiales e interfaciales) y la carga en la zona de agotamiento, respectivamente; χ^{sol} es el potencial originado por las moléculas polares del solvente en la superficie del dieléctrico; ϕ_f es la diferencia de potencial entre los niveles de energía de Fermi del Si, dopado e intrínseco.

Todos los parámetros son constantes, excepto el potencial electrostático que se desarrolla en la superficie de la capa de óxido de la compuerta, ψ_0 y el término χ^{sol} . Como el término χ^{sol} se asume ser independiente del pH, por lo tanto, los cambios que ocurren en la corriente del drenador I_D son atribuidos a cambios en el parámetro ψ_0 solamente.

Los procesos que tienen lugar en la interfaz *Aislante/Electrólito* y su relación con la respuesta del dispositivo al variar el pH del medio electrolítico son todavía objeto de estudio.

Siu y Cobbold [3] observaron tiempos de respuesta cortos y una sensibilidad por debajo del límite de Nernst (0.05919 V/pH a 25 °C) en el sistema Si/SiO₂/Electrólito, concluyendo que equilibrios de adsorción superficial entre el

aislante de la compuerta y el electrolito gobiernan el mecanismo de respuesta de un ISFET.

Yates et al. [4] introdujeron el modelo de los sitios de enlace usado en química coloidal para describir las propiedades de la interfaz óxido-electrolito en fase acuosa. Este modelo fue posteriormente adoptado para describir la interfaz *Semiconductor/Aislante/Electrolito* (acrónimo en inglés, EIS).

Hoy en día, el modelo presentado por Bousse [5] sigue siendo aceptado como un referente al describir la respuesta de un ISFET a base de γ -alúmina a variaciones en el pH del medio electrolítico, sin embargo, el modelo no es válido en la totalidad del intervalo de pH (e.g., 0 a 14) y el efecto de la fuerza iónica, μ , fue despreciado.

Van Hal et al. [6] derivaron una nueva expresión general en términos de la capacidad reguladora intrínseca (β_{int}) y la capacitancia equivalente (C_{eq}) como parámetros clave. Estudiando a los óxidos SiO_2 , Al_2O_3 y Ta_2O_5 , en fase acuosa, demostraron que $(\psi_0/pH) \propto \beta_{int}$ y que la sensibilidad al pH de un ISFET podría ser optimizada al usar un óxido con una alta densidad superficial de sitios activos (N_s) y un $\Delta pK = (pK_b - pK_a)$ pequeño. Aunque el parámetro β_{int} minimiza el efecto de la concentración de electrolito, consideraron una capacitancia de Stern (C_{Stern}) constante de 0.2 F/m^2 en todos sus cálculos.

La capa de Stern (d_{Stern}) actúa como un capacitor de placas paralelas entre el *plano interno de Helmholtz* (acrónimo en inglés, IHP) y el *plano externo de Helmholtz* (acrónimo en inglés, OHP) y contribuye significativamente al modelo de Gouy-Chapman [7] al incrementar el valor numérico de ψ_0 y limitar la máxima concentración de contra-iones en la interfaz *Aislante/Electrolito*.

Recientemente, Brown et al. [8] reportaron que en la interfaz SiO_2 -NaCl en fase acuosa, la capa de Stern sufre una compresión (se hace más delgada) al incrementarse la fuerza iónica del medio electrolítico, concluyendo que la capacitancia de Stern no es constante.

Estos mismos autores [9] propusieron la teoría del campo-medio, la cual se expresa en términos de los potenciales electrostático y de hidratación. Este modelo de doble capa eléctrica incorpora el término de la especificidad iónica, las propiedades de hidratación de la superficie cargada y las propiedades eléctricas de la capa de Stern, la cual se analiza en términos del tamaño efectivo de los contra-iones considerando su capa de hidratación [10].

Una reciente adición a esta teoría considera al tamaño finito del contra-ión como parámetro que afecta la sensibilidad al pH de un ISFET [11]. La ecuación de sensibilidad puede ser modificada al introducir las siguientes correcciones:

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial pH_B} = -2.303 \left(\frac{k_B T}{q} \right) 1 / (1 + \alpha - \delta) \quad (2)$$

$$\delta = \frac{2a^3 c_B \sinh\left(\frac{q\psi_0}{k_B T}\right)}{1 + 4a^3 c_B \left[\sinh\left(\frac{q\psi_0}{2k_B T}\right)\right]^2} \quad (3)$$

donde pH_B se refiere al pH en el seno de la disolución electrolítica, c_B es la concentración de electrólito y α es el radio iónico hidratado (e.g., Na^+ , 450 pm; Cl^- , 300 pm) [12].

Actualmente, con las técnicas de fabricación de *transistores de película delgada* (acrónimo en inglés, TFT) se logra sustituir o añadir a la capa de óxido base otros materiales nanoestructurados aislantes con propiedades físicas y químicas superiores, e.g., ZnO [13], InGaZnO [14, 15].

Sistemas similares podrían contener adicionalmente ligandos biológicos activos, cuya afinidad por un analito en particular podría cuantificarse mediante experimentos estímulo-respuesta [16].

El ISFET basado en el chip de Si combina las propiedades químicamente sensibles de las membranas de vidrio y otros materiales nanoestructurados avanzados con las características de conversión de impedancias del *transistor de efecto de campo metal-óxido-semiconductor* (acrónimo en inglés, MOSFET), lo cual ha trascendido en la definición del concepto moderno de integración analítica, mejor conocido como *lab-on-a-chip*.

La caracterización de circuitos integrados fabricados con tecnología microelectrónica persigue como objetivo final el asegurar la calidad y funcionalidad de los chips. Sin embargo, a pesar de los avances de las últimas décadas aún queda mucho por investigar sobre aspectos teóricos y tecnológicos que mejorarían el funcionamiento de este tipo de transducción y que se extenderían a otras áreas de aplicación como son la biomédica, ambiental, de seguridad alimentaria, militar y de biotecnología.

En virtud de lo anterior, en este trabajo se estudia el efecto del parámetro μ en la relación (ψ_0/pH) de un EG-ISFET comercial, en términos de la capacidad reguladora intrínseca (β_{inv}) y capacitancia equivalente (C_{eq}) como parámetros clave. Con ello, se lograría identificar, seleccionar y evaluar nuevos materiales nanoestructurados sensibles a iones H^+ , en presencia de disoluciones electrolíticas de naturaleza y composición controlables; asimismo, la simulación de la operación de un sensor de pH de estado sólido nos ayudaría a entender su principio de funcionamiento y a definir la configuración electrónica más apropiada para el desarrollo y puesta a prueba de prototipos experimentales con propósitos sensoriales, factibles de ser integrados en procesos de fabricación de tecnología del estado sólido como son los *transistores a base de películas delgadas* (acrónimo en inglés, TFT).

2. Metodología

2.1. La interfaz Aislante/Electrolito

En esta sección se deduce la expresión general que caracteriza la sensibilidad al pH de un ISFET, la cual se define como la razón de cambio del potencial electrostático superficial, ψ_0 , con respecto al cambio del pH en el seno de la disolución electrolítica (*subíndice*), *i.e.*, $\delta\psi_0/\delta pH_B$.

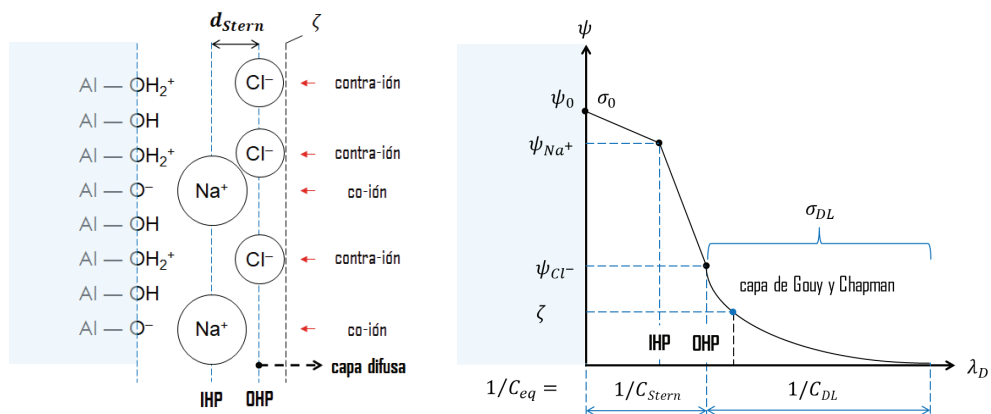
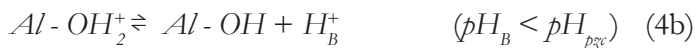


Figura 1. Modelo de doble capa eléctrica debida a Gouy-Chapman y Stern mostrando la distribución de iones solvatados y moléculas de agua, la capa de Stern (d_{Stern}) y la capa de carga difusa, una densidad de carga superficial σ_0 (positiva/negativa) y el perfil característico de potencial como una función de la distancia λ_D (longitud de Debye) a partir de la superficie del óxido. El potencial $-\zeta$ se sitúa a una profundidad o distancia característica $(1/e)$ a partir de donde comienza la capa de carga difusa (*i.e.*, OHP).

La teoría de la *disociación de sitios de enlace* (acrónimo en inglés, BSD) describe el mecanismo por el cual se carga un óxido, e.g., Al_2O_3 , como el equilibrio químico existente entre los sitios activos superficiales $Al-OH$ y los iones H^+ presentes en el seno de la disolución electrolítica (*subíndice*). Las reacciones superficiales son las siguientes:



Las constantes de equilibrio ácido-base (adimensionales) son, respectivamente

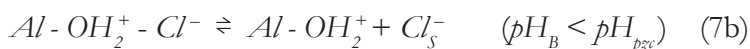
$$K_a = \frac{(\nu_{Al-O^-})(a_{H_s^+})}{\nu_{Al-OH}} \quad \text{y} \quad K_b = \frac{(\nu_{Al-OH})(a_{H_s^+})}{\nu_{Al-OH_2^+}} \quad (5)$$

donde ν_i es el número de sitios activos por unidad de área y $a_{H_s^+}$ es la actividad de los iones H^+ en la superficie (*subíndice*) del aislante, relacionada con la actividad de los iones H^+ en el seno de la disolución electrolítica (*subíndice*), $a_{H_B^+}$, por medio de la ecuación de Nernst

$$a_{H_s^+} = a_{H_B^+} \cdot \exp(-q\psi_0 / k_B T) \quad (6)$$

donde q es la carga elemental del electrón, k_B es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

De acuerdo con la teoría *extendida de la disociación de sitios de enlace* (acrónimo en inglés, EBSD) al incluirse una sal, e.g., NaCl, como electrólito simétrico (1:1), en la disolución electrolítica, la disociación anfotérica expresada en la teoría BSD tiene que considerar adicionalmente las siguientes ecuaciones superficiales:



Cuyas constantes de equilibrio iónico (adimensionales) son, respectivamente:

$$K_{Na^+} = \frac{[Al-O^-][Na_s^+]}{[Al-O^- - Na^+]} \quad \text{y} \quad K_{Cl^-} = \frac{[Al-OH_2^+][Cl_s^-]}{[Al-OH_2^+ - Cl^-]} \quad (8)$$

Debido a que en el proceso de adsorción superficial tanto co-iones como contra-iones dependen de la existencia de los sitios activos $Al-O^-$ y $Al-OH_2^+$, la

formación de los complejos superficiales: $Al-O^- - Na^+$ y $Al-OH_2^+ - Cl^-$, reajusta el equilibrio ácido-base original y, en consecuencia, afecta la carga superficial neta.

La densidad de carga superficial, σ_0 , se define por la siguiente ecuación canónica:

$$\sigma_0 = q (\nu_{Al-OH_2^+} - \nu_{Al-O^-}) = qN_s (\Theta^+ - \Theta^-) \quad (9)$$

donde N_s es el número de sitios activos totales por unidad de área; Θ^+ y Θ^- son las fracciones de N_s portando una carga, *i.e.*, $Al-OH_2^+$ y $Al-O^-$, respectivamente. Las fracciones Θ^+ y Θ^- son calculadas a partir de las constantes de equilibrio ácido-base:

$$\Theta^+ = [Al-OH_2^+] = N_s \left[\frac{K_b a_{H_s^+}^2}{(K_a + a_{H_s^+} + K_b a_{H_s^+}^2)^2} \right] \quad (10a)$$

$$\Theta^- = [Al-O^-] = N_s \left[\frac{K_a}{(K_a + a_{H_s^+} + K_b a_{H_s^+}^2)^2} \right] \quad (10b)$$

y sustituidas en la ecuación canónica de σ_0 para finalmente obtener una expresión analítica de la forma $\sigma_0 = f(K_a, K_b, a_{H_s^+})$:

$$\sigma_0 = qN_s \left[\frac{a_{H_s^+}^2 - K_a K_b}{(K_a K_b - K_b a_{H_s^+} + a_{H_s^+}^2)^2} \right] = -q[B] \quad (11)$$

Donde $[B]$ es el número de grupos cargados negativamente menos el número de grupos cargados positivamente por unidad de área. El término pH_{pzc} , es el pH en el *punto de carga cero* (acrónimo en inglés, PZC), mismo que se define como el valor numérico de pH en el cual ambas fracciones son iguales y $[B]$ es igual a cero.

El cambio en el número de grupos cargados como resultado de un incremento infinitesimal en el pH_s es la capacidad reguladora intrínseca, β_{int} :

$$\frac{\delta\sigma_0}{\delta pH_s} = -q \frac{\delta[B]}{\delta pH_s} \quad (12a)$$

$$= -qN_s \left[\frac{K_b a_{H_s^+}^2 + 4K_a K_b a_{H_s^+} + K_a K_b^2}{(K_a K_b + K_b a_{H_s^+} + a_{H_s^+}^2)^2} \right] (2.303 a_{H_s^+}) \quad (12b)$$

$$= -q\beta_{int} \quad (12c)$$

La carga en el electrólito es igual, pero de signo contrario, a la carga en la superficie del óxido. El modelo de Gouy-Chapman es usado para describir el lado que abarca al electrólito en el modelo de la doble capa eléctrica. El modelo de Stern incorpora una capa de carga difusa que se extiende hacia el seno de la disolución electrolítica iniciando a una cierta distancia x_2 con respecto a la superficie del óxido. La distancia x_2 , o también denotada como d_{Stern} en la literatura, corresponde al plano de máximo acercamiento de los centros de los iones en la disolución. La carga en la *capa difusa* (acrónimo en inglés, DL) se define por la siguiente expresión:

$$\sigma_{DL} = - (8k_B T \varepsilon_w \varepsilon_0 n^0)^{1/2} \sinh\left(\frac{zq\Phi_2}{2k_B T}\right) = -C_e \psi_0 = -\sigma_0 \quad (13)$$

donde ε_w es la permitividad relativa del agua, ε_0 es la permitividad del espacio libre; Φ_2 es el potencial a x_2 ; n^0 es el número concentración de cada ión en el seno de la disolución electrolítica y z es la magnitud de la carga en los iones. La habilidad de un electrólito de almacenar carga en respuesta a un cambio en el potencial electrostático superficial es la capacitancia equ valente:

$$\frac{\delta\sigma_{DL}}{\delta\psi_0} = \frac{-\delta\sigma_0}{\delta\psi_0} \quad (14a)$$

$$= \frac{-\left(\frac{2\varepsilon_w \varepsilon_0 z^2 q^2 n^0}{k_B T}\right)^{1/2} \cosh\left(\frac{zq\Phi_2}{2k_B T}\right)}{1 + \left(\frac{x_2}{\varepsilon_w \varepsilon_0}\right) \left(\frac{2\varepsilon_w \varepsilon_0 z^2 q^2 n^0}{k_B T}\right)^{1/2} \cosh\left(\frac{zq\Phi_2}{2k_B T}\right)} \quad (14b)$$

$$= -C_e \quad (14c)$$

De la combinación de ambos lados de la capa eléctrica [ecuaciones (12c) y (14c)] se obtiene

$$\frac{\delta\psi_0}{\delta pH_s} = \frac{\delta\psi_0}{\delta\sigma_0} \frac{\delta\sigma_0}{\delta pH_s} = \frac{-q\beta_{int}}{C_e} \quad (15)$$

La relación entre pH_s y pH_B está dada por la relación de Nernst [ecuación (6)]. Al sustituir la ecuación (6) en la ecuación (15) y después de rearrreglar términos se obtiene la expresión final de la sensibilidad del término ψ_0 con respecto al pH_B :

$$\frac{\delta\psi_0}{\delta pH_B} = -2.303 \left(\frac{k_B T}{q} \right) \alpha \text{ con } \alpha = \frac{1}{\left(\frac{2.303 k_B T C_{eq}}{q^2 \beta_{int}} \right) + 1} \quad (16)$$

donde α es el llamado parámetro de sensibilidad (adimensional), el cual queda determinado tanto por la temperatura como por la densidad y tipo de sitios activos superficiales que son capaces de hidrolizarse. El parámetro α varía numéricamente entre 0 y 1 dependiendo de la capacidad reguladora intrínseca (β_{int}) y capacitancia equivalente (C_{eq}).

2.2. Efecto de la fuerza iónica

Datos experimentales concernientes a las propiedades ácido-base (pK_a , pK_b) y superficiales (σ_0 , N_s , S_{BET} , pH_{pzc}) de alúmina nanoestructurada ($8 \text{ OH}^-/\text{nm}^2$, $128 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) en disoluciones electrolíticas de NaCl ($\mu = 0.001, 0.010$ y 0.100 M) a diferentes valores numéricos de pH ($pH_B = 3.5, 4.0, 4.5, 5.0, 5.5, 6.0, 6.5, 7.5, 8.0, 8.5, 9.0, 9.5$ y 10.0) y $T = 298.15 \text{ K}$, fueron obtenidos a través de las referencias [17-19].

2.3. Polarización de un sensor de pH de estado sólido

La polarización de un EG-ISFET consiste en realizar medidas de la tensión V_{Ref} , a corriente de drenador I_D y a tensión V_{DS} constantes (cf. Figura 2) [20-22]. A este método de polarización se le llama método de medidas a corriente constante.

Como la *compuerta* (Gate) actual del ISFET es ahora la componente metálica del electrodo de referencia (RE), a la cual se aplica la tensión *compuerta-fuente*, V_{GS} , conviene referirse mejor a ella como la tensión de polarización, V_{Ref} , dejando la notación V_{GS} para la polarización del MOSFET.

Esta configuración eléctrica/electrónica permite aplicar un potencial negativo de retroalimentación entre las terminales del electrodo de referencia respecto a la *fuelle* (Source), E_{Ref} , para mantener la corriente de *drenador* I_D constante, de tal forma que cuando la tensión de umbral V_{Th} varía debido a cambios en el parámetro a_{H^+} , ésta se compensa automáticamente por una variación de la tensión de polarización V_{Ref} . De esta manera, se consigue mantener constante la conductancia del canal de inversión del EG-ISFET y, por lo tanto, la corriente I_D que circula por el mismo.

La hoja técnica conteniendo datos eléctricos y electrónicos propios de un MOSFET comercial de canal tipo n (del tipo de enriquecimiento), utilizado para simular la polarización del sensor de pH de estado sólido, fue obtenida de las referencias [23-25].

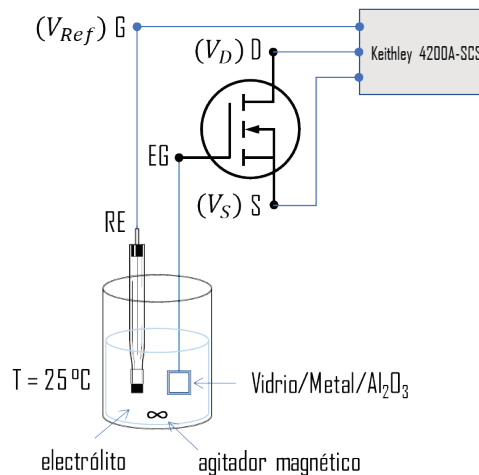


Figura 2. Montaje experimental usado para la medición del pH de una disolución electrolítica por medio de un *sistema de caracterización de semiconductores* (acrónimo en inglés, SCS) Keithley 4200A, al cual se conectan el electrodo de referencia (RE) y el sensor de pH de estado sólido. El MOSFET de canal tipo n (del tipo de enriquecimiento) y la *compuerta extendida* EG (a base de alúmina nanoestructurada) constituyen el sensor de pH de estado sólido (EG-ISFET).

3. Resultados y Discusión

3.1. La interfaz Aislante/Electrolito

En las Figuras 3, 4 y 5 se muestran: la capacidad reguladora intrínseca, la capacitancia equivalente y la sensibilidad de la interfaz *Aislante/Electrolito* como una función del ΔpH en disoluciones electrolíticas de NaCl (0.001, 0.010 y 0.100 M). De aquí en adelante, el término ΔpH se define como la diferencia de pH entre pH_B y pH_{pH} .

La Figura 3 muestra variaciones en la capacidad reguladora intrínseca dependientes de la concentración de electrolito, siendo más evidente, la variación correspondiente a una fuerza iónica $\mu = 0.001$ M.

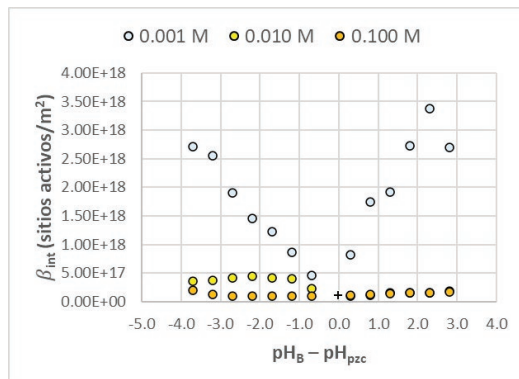


Figura 3. Comparación de la capacidad reguladora intrínseca (β_{int}) teórica del óxido que compone la *compuerta extendida* (a base de alúmina nanoestructurada) en disoluciones electrolíticas de NaCl ($\mu = 0.001, 0.010$ y 0.100 M) [ecuación (12c)]. Intervalo de : 3.5 a 10, $pH_{pzc} = 7.2$.

En la Figura 4 se observan pequeñas variaciones en la capacitancia equivalente en la cercanía del *punto de carga cero*, sobretodo, a las fuerzas iónicas baja ($\mu = 0.001$ M) e intermedia ($\mu = 0.010$ M).

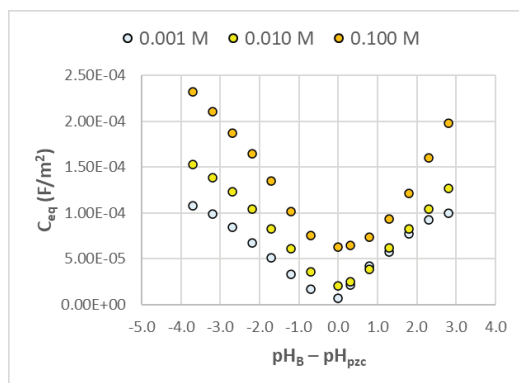


Figura 4. Comparación de la capacitancia equivalente (C_{eq}) teórica del óxido que compone la *compuerta extendida* (a base de alúmina nanoestructurada) en disoluciones electrolíticas de NaCl ($\mu = 0.001, 0.010$ y 0.100 M) [ecuación (14c)]. Intervalo de pH_B : 3.5 a 10, $pH_{pzc} = 7.2$.

En la Figura 5 se observa que existen variaciones en la relación (ψ_0/pH), o sensibilidad, en el *punto de carga cero* o en la cercanía del *punto de carga cero*. En consecuencia, puede concluirse que la capacidad reguladora intrínseca es el principal parámetro que influye en la sensibilidad del óxido que compone la *compuerta extendida* (alúmina nanoestructurada). Debe mencionarse que la capacidad reguladora intrínseca debería de tener un valor numéricamente alto para poder alcanzar una sensibilidad cercana al valor teórico máximo de 0.059191 V/pH.

Adicionalmente, un valor numérico de capacidad reguladora intrínseca alto podría conseguirse si la cantidad de sitios activos totales (N_s) es alta también, como puede apreciarse en la ecuación (12), o bien, si el $\Delta pK = (pK_b - pK_a)$ es pequeño. Un valor numérico de ΔpK pequeño significa que existe un número relativamente grande de grupos en las inmediaciones del *punto de carga cero*.

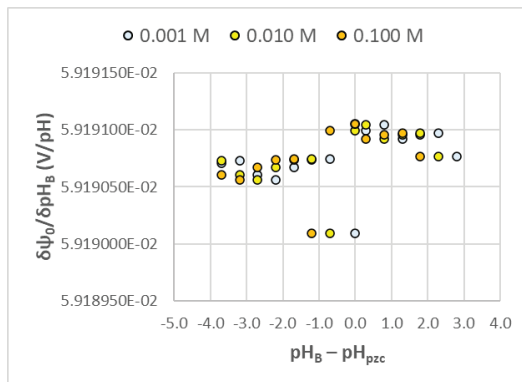


Figura 5. Comparación de la sensibilidad (ψ_0 / pH_B) teórica del óxido que compone la *compuerta extendida* (a base de alúmina nanoestructurada) en disoluciones electrolíticas de NaCl ($\mu = 0.001, 0.010$ y 0.100 M) [ecuación (16)]. Intervalo de pH_B : 3.5 a 10, $pH_{pzc} = 7.2$.

Este hecho no se deduce directamente a partir de la ecuación (12c) sino que se observa mejor en la Figura 6, en la cual se muestra que las fracciones de grupos cargados difieren en función del ΔpH .

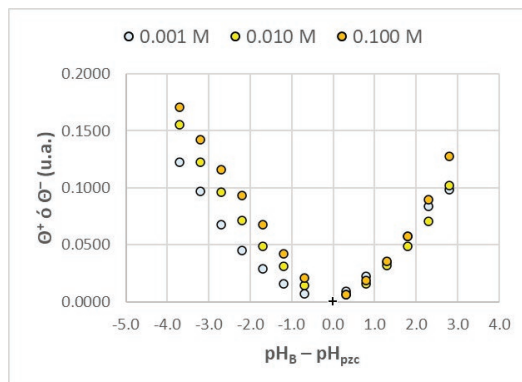


Figura 6. Fracciones de grupos cargados Θ^+ y Θ^- del óxido que compone la *compuerta extendida* (a base de alúmina nanoestructurada) en disoluciones electrolíticas de NaCl ($\mu = 0.001, 0.010$ y 0.100 M) [ecuaciones (10a) y (10b)]. Intervalo de pH_B : 3.5 a 10, $pH_{pzc} = 7.2$.

3.2. Efecto de la fuerza iónica

La respuesta del sensor de pH de estado sólido a cambios graduales en la fuerza iónica se explica por el cambio en la capacitancia equivalente, ecuación (13), la cual es dependiente de la concentración de electrólito. A partir de la ecuación (14) puede observarse que la fuerza iónica influye directamente en la capacitancia equivalente.

La Figura 7 muestra la variación de la capacitancia equivalente como una función de pH_B a distintas fuerzas iónicas ($\mu = 0.001, 0.010$ y 0.100 M). En esta Figura se observan variaciones en la capacitancia equivalente alrededor del *punto de carga cero*. La variación más drástica corresponde a la fuerza iónica $\mu = 0.001$ M.

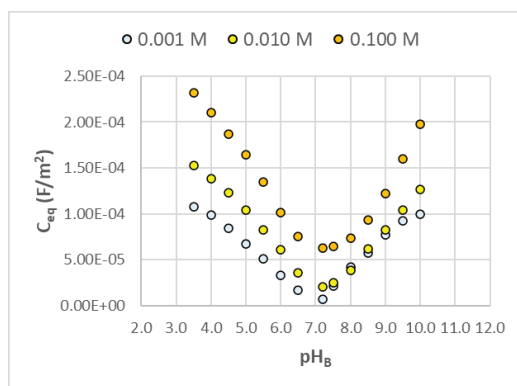


Figura 7. Capacitancia equivalente (C_{eq}) del óxido que compone la *compuerta extendida* (a base de alúmina nanoestructurada) en disoluciones electrolíticas de NaCl ($\mu = 0.001, 0.010$ y 0.100 M) [ecuación (14c)].

Un valor numérico más pequeño de capacitancia equivalente (*cf.* Figura 7, $\mu = 0.100$ M) ocasiona cambios más pequeños en pH_S , sobretodo en la cercanía del *punto de carga cero* (*cf.* Figura 8, $\mu = 0.100$ M).

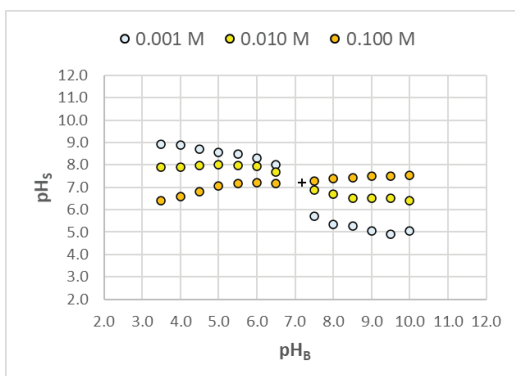


Figura 8. Comportamiento del pH_S del óxido que compone la *compuerta extendida* (a base de alúmina nanoestructurada) en función del pH_B en disoluciones electrolíticas de NaCl ($0.001, 0.010$ y 0.100 M) [ecuación (6)].

Sin embargo, debido a que este cambio en pH_c es relativamente más pequeño, la capacidad reguladora intrínseca se verá menos afectada a lo largo de la escala de pH ya que el ascenso o descenso de esta curva ocurre más suavemente, como puede observarse en la Figura 9, $\mu = 0.100$ M. Este hecho explica el por qué valores numéricos más pequeños de capacidad reguladora intrínseca compensan la influencia de la fuerza iónica parcialmente.

Por otro lado, se observaron variaciones en el parámetro de sensibilidad α mucho menores al 1 % (cf. Figura 10), las cuales son mucho más pequeñas que las observadas para la capacitancia equivalente (cf. Figura 7). No obstante que se observa una diferencia en valores numéricos, el parámetro α se incrementa en el siguiente orden de fuerza iónica: $0.001 > 0.010 > 0.100$ M.

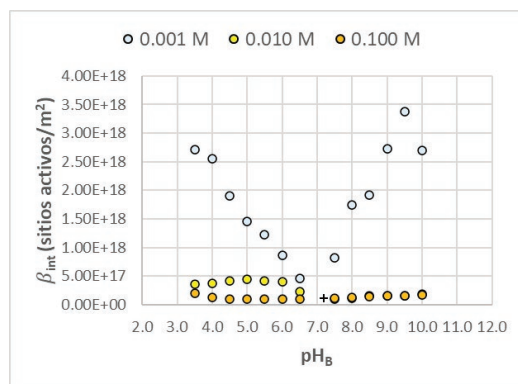


Figura 9. Capacidad reguladora intrínseca (β_{int}) del óxido que compone la *compuerta extendida* (a base de alúmina nanoestructurada) en disoluciones electrolíticas de NaCl ($\mu = 0.001, 0.010$ y 0.100 M) [ecuación (12c)].

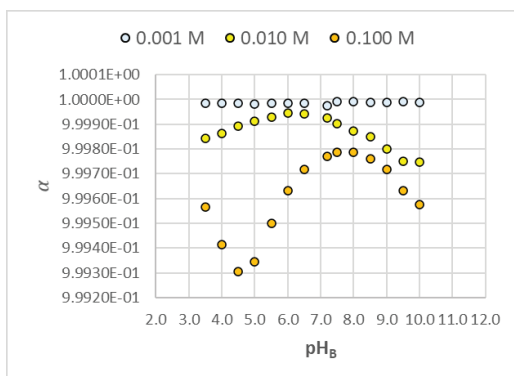


Figura 10. Parámetro de sensibilidad (α) del óxido que compone la *compuerta extendida* (a base de alúmina nanoestructurada) en disoluciones electrolíticas de NaCl ($0.001, 0.010$ y 0.100 M) [ecuación (16)].

En general, la sensibilidad teórica al pH de la interfaz *Aislante/Electrolito* fue distinta a las concentraciones de electrolito utilizadas en este trabajo.

La Figura 11 muestra que el potencial electrostático superficial es influenciado significativamente por la fuerza iónica. Se observaron variaciones no lineales en el parámetro ψ_0 a las fuerzas iónicas baja e intermedia ($\mu = 0.001$ y 0.010 M), mientras que, en el caso contrario, a la fuerza iónica más alta, $\mu = 0.100$ M, la dependencia del parámetro ψ_0 con el pH_B es prácticamente lineal ($y = -0.0501x + 0.362$, $R^2 = 0.995$). Ello implica que los disturbios ocasionados por el efecto de la fuerza iónica son minimizados. La inclusión de datos experimentales del parámetro σ_0 en el modelamiento de la doble capa eléctrica fue conveniente ya que se logró distinguir entre los casos de alta o baja adsorción de contra-iones.

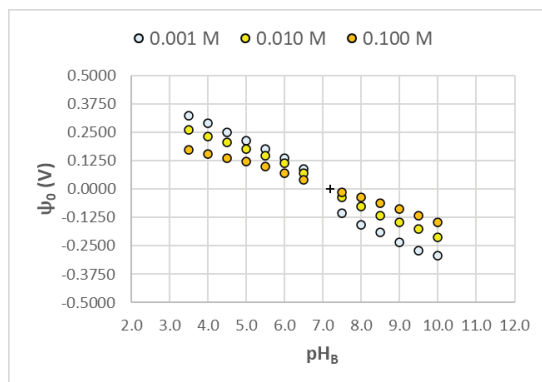


Figura 11. Potencial electrostático superficial ψ_0 del óxido que compone la *compuesta extendida* (a base de alúmina nanoestructurada) en disoluciones electrolíticas de NaCl (0.001, 0.010 y 0.100 M) [ecuación (13)].

Si la adsorción de contra-iones no estuviera presente [ecuaciones (7a) y (7b)], *i.e.*, que sólo tuvieran lugar equilibrios ácido-base [ecuaciones (4a) y (4b)], se incrementaría la contribución del parámetro C_{eq} y tendería a disminuir la sensibilidad cuando la fuerza iónica se incrementase. Sin embargo, se ha observado que tal comportamiento se vuelve despreciable si se mantiene una fuerza iónica alta en el medio electrolítico, *e.g.*, del orden de 0.100 M ó 1 M [5]. En acuerdo con los resultados de este trabajo, se seleccionó una fuerza iónica de $\mu = 0.100$ M para simular la polarización del sensor de pH de estado sólido (*cf.* Sección 3.3).

3.3. Polarización de un sensor de pH de estado sólido

Las *curvas características* tanto de *salida* ($I_D - V_{DS}$) como de *transferencia* ($I_D - V_{Ref}$) del dispositivo electrónico se obtuvieron a una tensión de *drenador* (Drain) a *fuentes* (Source) (V_{DS}) de 0.5 V. De esta manera, las variables independientes son la tensión de umbral V_{Th} y la tensión de polarización (V_{Ref}).

Para la adecuada operación del sensor de pH de estado sólido fue necesario contar con un electrodo de referencia de Ag|AgCl en NaCl 3 M (0.195 V vs. ENH) a 25 °C. El electrodo de referencia tiene como objetivo el fijar un E_{Ref} estable y reproducible a partir del cual pueda generarse el canal de inversión entre las terminales de *drenador* (Drain) a *fuentes* (Source) del MOSFET.

Los resultados de caracterización eléctrica se presentan en las Figuras 12, 13, 14 y 15.

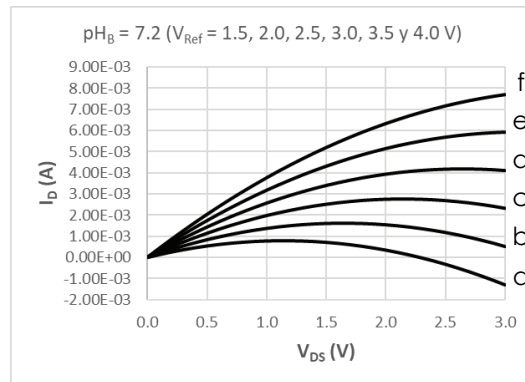


Figura 12. Curvas características de salida $I_D - V_{DS}$ obtenidas para una disolución electrolítica de NaCl ($\mu = 0.100$ M) a $pH_B = 7.2$, $T = 298.15$ K.

De la gráfica anterior, se seleccionó aquella tensión de polarización cuya corriente de drenador alcance un valor constante a $pH_B = 7.2$, *i.e.*, el punto **d**, $V_{Ref} = 3.0$ V.

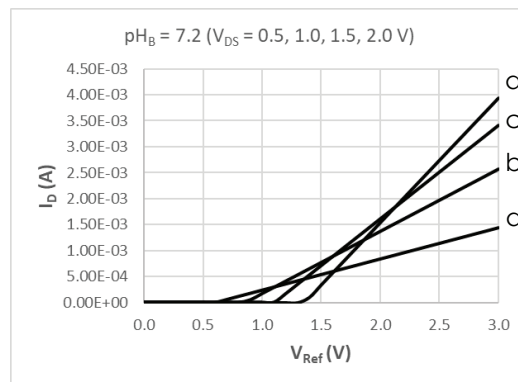


Figura 13. Curvas características de transferencia $I_D - V_{Ref}$ obtenidas para una disolución electrolítica de NaCl ($\mu = 0.100$ M) a $pH_B = 7.2$, $T = 298.15$ K.

De la gráfica anterior, se seleccionó aquella tensión de *drenador* (Drain) a *fuentes* (Source) (V_{DS}) cuya variación en la curva $I_D - V_{Ref}$ presente la pendiente más baja, *i.e.*, el punto **a**, $V_{DS} = 0.5$ V.

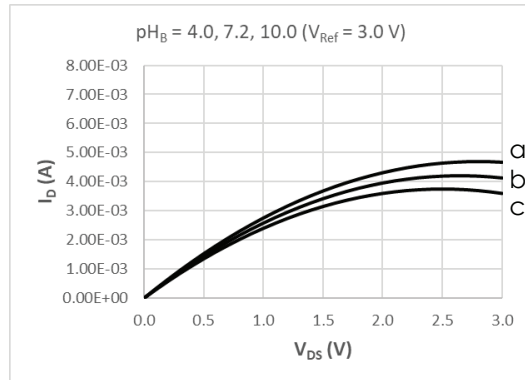


Figura 14. Curvas características de salida $I_D - V_{DS}$ obtenidas para una disolución electrolítica de NaCl ($\mu = 0.100$ M) y distintos valores numéricos de (4.0, 7.2 y 10.0), $T = 298.15$ K.

La Figura 15 describe la funcionalidad del EG-ISFET como un sensor de pH de estado sólido, ilustrando como el nivel de pH modula la tensión de umbral V_{Th} .

Debido a que el pH_B se incrementa gradualmente, el parámetro ψ_0 se vuelve más negativo y, en consecuencia, se acumula un mayor número de portadores de carga positivos (b^+) en la interfaz *Semiconductor/Aislante/Electrólito*. Debido a ello, se requiere aplicar una tensión de *bias* o tensión de polarización (V_{Ref}) más alta para mantener el canal de inversión entre las terminales de *drenador* (Drain) a *fuelle* (Source). Esta condición explica el por qué ocurren los desplazamientos o corrimientos hacia la derecha de las gráficas $I_D - V_{Ref}$ al incrementarse el pH de la disolución electrolítica.

Para la determinación de la tensión de umbral (V_{Th}) se puede seguir el *método de extrapolación en la zona lineal* [25] o el *método de medidas a corriente constante* [20]. De

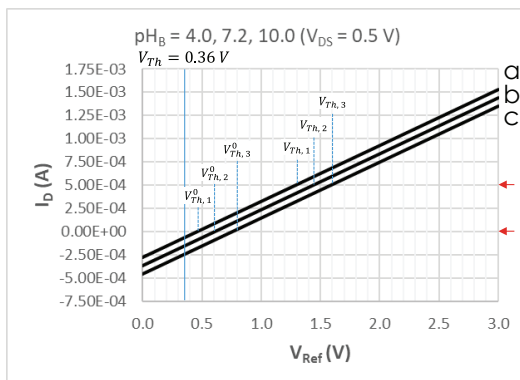


Figura 15. Curvas características de transferencia $I_D - V_{Ref}$ obtenidas para una disolución electrolítica de NaCl ($\mu = 0.100$ M) y distintos valores numéricos de pH_B (4.0, 7.2 y 10.0), $T = 298.15$ K. Para mayor claridad, se indica con una línea vertical continua el valor numérico de la tensión de umbral del EG-ISFET ($V_{Th} = 0.36$ V); y con líneas discontinuas, puntos de variación eléctrica i -ésima ($i = 1, 2, 3$) y j -ésima ($j = 1, 2, 3$) correspondientes a las tensiones de umbral V_{Th}^0 y V_{Th} obtenidas por el *método de extrapolación en la zona lineal* y el *método de medidas a corriente constante*, respectivamente.

acuerdo con la ecuación (1), I_D es proporcional a V_{Ref} para valores numéricos fijos de V_{DS} . Aunque valores numéricos pequeños de V_{DS} se observan en la práctica, esta región no es exactamente lineal, sino que su pendiente tiende a disminuir de manera muy suave. El problema consiste en hallar el valor de V_{Ref} para el cual empieza la *zona lineal*.

Así, el comportamiento de la transconductancia, cuya definición es ,

$$g_m = \frac{\partial I_D}{\partial V_{Ref}} \quad (17)$$

será creciente hasta llegar al inicio de la *zona lineal* para luego disminuir progresivamente y de manera suave. Esto significa que el valor de V_{Ref} correspondiente al máximo valor de la transconductancia es el valor donde comienza la *zona lineal*.

Si se realiza una extrapolación lineal en esta zona, el intercepto con el eje de las abscisas, correspondiente a $V_{Ref}(V_{Th}^0)$, dará un valor muy cercano a la tensión de umbral, que puede ser escrita como,

$$V_{Th} = V_{Th}^0 - \gamma \quad (18)$$

donde γ es una constante. La principal desventaja de este método radica en que al ser un método derivativo es muy sensible al ruido [26]. Sin embargo, llegado a este punto se podría utilizar un método numérico de extrapolación por mínimos cuadrados [27] con el cual se podría reducir o eliminar la mayor parte del ruido presente en la señal original.

Para el caso teórico que nos ocupa en el presente trabajo, las *curvas características de transferencia* siguieron una tendencia lineal, ajustándose a una función matemática del tipo $y = mx + b$, por lo que no fue necesario recurrir al posterior tratamiento de los datos.

Para extraer los valores numéricos de tensión de umbral V_{Th} correspondientes a los distintos valores numéricos de pH se realizó una interpolación lineal a corriente de drenador constante, *e.g.*, $I_D = 500 \mu A$. Este punto de operación se localiza en la *zona lineal*, también llamada región óhmica o de no-saturación.

Finalmente, en la Figura 16 se observa que el EG-ISFET es un dispositivo electrónico cuya tensión umbral (V_{Th}) es dependiente del pH del medio electrolítico. Lo cual implica que los niveles de corriente de drenador I_D son proporcionales a los niveles de pH de la disolución electrolítica analizada.

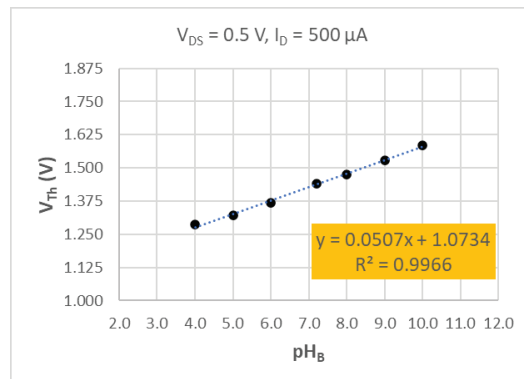


Figura 16. Sensibilidad de un EG-ISFET a base de alúmina nanoestructurada en una disolución electrolítica de NaCl ($\mu = 0.100$ M) a distintos valores numéricos de pH_B (4.0, 5.0, 6.0, 7.2, 8.0, 9.0 y 10.0), $T = 298.15$ K. Para la extracción de los valores numéricos de la tensión de umbral V_{Tb} se utilizó el *método de medidas a corriente constante*.

La sensibilidad calculada en este trabajo se encuentra en gran acuerdo con la sensibilidad reportada en la literatura para $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.0485 V/pH) [5], concluyendo que el óxido que compone la *compuerta extendida* actúa como un excelente receptor de iones H^+ .

4. Conclusiones

Se estableció una metodología general para facilitar el modelamiento de la interfaz *Aislante/Electrolito* de un sensor de pH de estado sólido basado en alúmina nanoestructurada. Se realizó la simulación de las curvas de corriente-voltaje del drenador mostrando las *zonas* características de operación: *lineal* y de *saturación*. Se obtuvo una excelente sensibilidad y linealidad (0.0507 V/pH, $R^2 = 0.9966$) en la respuesta de la tensión de umbral (V_{Tb}) en función de la acidez de un electrolito simétrico (1:1), manteniendo una fuerza iónica constante ($\mu = 0.100$ M), en el intervalo de pH de 4.0 a 10. Otras figuras de mérito tales como la deriva, histéresis y el ruido electroquímico no fueron consideradas en este trabajo por lo que debieran explorarse a nivel laboratorio.

Bibliografía

1. Bergveld, P. (1970) Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, BME-17, 7071.
<https://doi.org/10.1109/TBME.1970.4502688>
2. Bergveld, P., & Sibbald, A. (1988). Analytical and biomedical applications of ion-selective field-effect transistors, Volume XXIII. Amsterdam: Elsevier Science Publishers B.V.
3. Siu, W. M., & Cobbold, R. S. C. (1979). Basic properties of the electrolyte—SiO₂—Si system: Physical and theoretical aspects. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 26(11), 1805-1815.
<https://doi.org/10.1109/T-ED.1979.19690>
4. Yates, D. E., Levine, S., & Healy, T. W. (1974). Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 70, 1807-1818.
5. Bousse, L., de Rooij, N. F., & Bergveld, P. (1983). The influence of counter-ion adsorption on the ϕ_0 /pH characteristics of insulator surfaces. *Surface Sci.*, 135, 479-496.
[https://doi.org/10.1016/0039-6028\(83\)90237-6](https://doi.org/10.1016/0039-6028(83)90237-6)
6. van Hal, R. E. G., Eijkel, J. C. T., & Bergveld, P. (1995). A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double-layer capacitance as key parameters. *Sensors and Actuators B*, 24-25, 201-205.
[https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85043-0](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85043-0)
7. Shang, J., Lo, K.Y., & Quigley, R.M. (2011). Quantitative determination of potential distribution in Stern–Gouy double-layer model. *Canadian Geotechnical Journal*, 31, 624-636.
<https://doi.org/10.1139/t94-075>
8. Brown, M. A., Volpe Bossa, G., & May, S. (2015). Emergence of a Stern Layer from the Incorporation of Hydration Interactions into the Gouy–Chapman Model of the Electrical Double Layer. *Langmuir*, 31, 11477-11483.
<https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b02389>
9. Brown, M. A., Goel, A., & Abbas, Z. (2016). Effect of electrolyte concentration on the Stern layer thickness at a charged interface. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 55, 3790-3794.
10. Bockris, J. O'M, & Reddy, A. K. N. (2003). *Electroquímica Moderna*, Volumen 1. Barcelona: Reverté.
11. Parizi, K. B., Xu, X., Pal, A., Hu, X., & Wong, H. S. P. (2017). ISFET pH Sensitivity: Counter-Ions Play a Key role. *Sci. Rep.*, 7, 41305.
<https://doi.org/10.1038/srep41305>
12. Kielland, J. J. (1937). Individual Activity Coefficients of Ions in Aqueous Solutions. *Am. Chem. Soc.*, 59, 1675-1678.
<https://doi.org/10.1021/ja01288a032>
13. Ghoneim, M. T., Sadraei, A., de Souza, P., Moore, G. C., Bazant, M. Z., & Dagdeviren, C. (2018). A Protocol to Characterize pH Sensing Materials and Systems. *Small Methods*, 1800265.
<https://doi.org/10.1002/smt.201800265>

14. Takechi, K., & Iwamatsu, S. (2019). Sensor applications of InGaZnO thin-film transistors. *Japanese Journal of Applied Physics*, 58, 090504.
<https://doi.org/10.7567/1347-4065/ab1fc0>
15. Lopez Castillo, M. A., Toledo-Guizar, P. G., Andraca Adame, J. A., Garcia, R., Hernandez Cuevas, F. J., Aleman, M. et al. (2020). Decreasing the V_{th} shift of InGaZnO thin-film transistors under positive and negative bias stress using SU-8 as etch-stop and passivation layer. *Semicond. Sci. Technol.*, 35, 125024.
<https://doi.org/10.1088/1361-6641/abbd0e>
16. Kaisti, M. (2017). Detection principles of biological and chemical FET sensors. *Biosens. Bioelectron.*, 98, 437-448.
<https://doi.org/10.1016/j.bios.2017.07.010>
17. Lützenkirchen, J. L., Preočanin, T., Kovačević, D., Tomišić, V., Lövgren, L., & Kallay, N. (2012). Potentiometric titrations as a tool for surface charge determination. *Croatica Chemica Acta*, 85(4), 391-417.
<https://doi.org/10.5562/cca2062>
18. Ntalikwa, J. W. (2007). Determination of surface charge density of α -alumina by acid-base titration. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 21, 117-128.
<https://doi.org/10.4314/bcse.v21i1.61391>
19. Todorović, Z. N., & Milonjić, S. K. J. (2004). Determination of intrinsic equilibrium constants at an alumina/electrolyte interface. *Serb. Chem. Soc.*, 69, 1063-1072.
<https://doi.org/10.2298/JSC0412063T>
20. Bergveld, P. (1981). The operation of an ISFET as an electronic device. *Sensors and Actuators*, 1, 17-29.
[https://doi.org/10.1016/0250-6874\(81\)80004-2](https://doi.org/10.1016/0250-6874(81)80004-2)
21. Alegret, S., del Valle, M., & Merkoçi, A. (2004). *Sensores Electroquímicos*. Cataluña: Universitat Autònoma de Barcelona.
22. Jackson, R. G. (2004). *Novel Sensors and Sensing*. Bristol: IOP Publishing Ltd.
23. Sinha, S., Rathore, R., Sinha, S. K., Sharma, R., Mukhiya, R., & Khana, V. K. (2014). Modeling and simulation of ISFET microsensor for different sensing film. *ISSS International Conference on Smart Materials, Structures and Systems*, Bangalore, India.
24. Manual del Usuario (2021). *C-V Characterization of MOS Capacitors Using the 4200A-SCS Parameter Analyzer*. Ohio: Tektronix.
25. Geiger, R. L., Allen, P. E., & Strader, N. R. (1990). *VLSI Design Techniques for Analog and Digital Circuits*. Singapore: McGraw-Hill, Inc.
26. Das, M. P., & Bhuyan, M. (2013). Modeling of pH Dependent Electrochemical Noise in Ion Sensitive Field Effect Transistors ISFET. *Sensors & Transducers*, 149, 102-108.
27. Mathews, J. H., & Fink, K. D. (2000). *Métodos Numéricos con MATLAB*. Madrid: Prentice-Hall Iberia S.R.L.