Bruno da Silva Rodrigues

Projeto e implementação de um sistema matricial para medição de pH baseado em transistores de porta suspensa(SGFET).

São Paulo 2011

Bruno da Silva Rodrigues

Projeto e implementação de um sistema matricial para medição do pH baseado em transistores de porta suspensa(SGFET).

Tese de doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a Universidade de Rennes 1 - França para obtenção do titulo de doutor em Engenharia.

Área de concentração: Engenharia Elétrica.

Orientadores: Prof. Dr. Nilton Itiro Morimoto e Prof. Dr. Tayeb MOHAMMED-BRAHIM.

São Paulo 2011

Bruno da Silva Rodrigues

Projeto e implementação de um sistema matricial para medição do pH baseado em transistores de porta suspensa(SGFET).

Tese de doutorado apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo e a Universidade de Rennes 1 - França para obtenção do titulo de doutor em Engenharia. Área de concentração: Engenharia Elétrica.

São Paulo

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 01 de novembro de 2011.

Assinatura do autor _____

Assinatura do orientador _

Rodrigues, Bruno da Silva

Projeto de implementação de um sistema matricial para medição do pH baseado em transistores de porta suspensa (SGFET) / B.S. Rodrigues. -- ed.rev. -- São Paulo, 2011. 104 p.

Tese (Doutorado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.

1.Sensores químicos 2.Monitoramento 3.Água potável (Qualidade) 4. Transistores I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.

Aos meus pais que sempre deram o amor e o apoio necessário em todas as etapas da minha vida.

À Adriana Cristina D'Arco pelo amor e incentivo em todos os momentos.

Ao Mauro Alexandre da Silva Rodrigues pelo companheirismo e fraternidade.

À Beatriz e Letícia que vieram ao mundo no meio deste trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Nilton Itiro Morimoto pelas nossas conversas, pelos valiosos conselhos ao longo desta tese, além de acreditar, apoiar e motivar o desenvolvimento deste trabalho.

Ao meu orientador em Rennes Prof. Dr. Tayeb MOHAMMED-BRAHIM pela cuidadosa acolhida e todo suporte oferecido durante minhas estadias em Rennes.

Ao Samuel Crand e ao Olivier De Sagazan pela formação, conselhos, lições e amizade.

Ào Olivier Bonnaud pelas discussões e suporte dado ao trabalho.

Ao Nelson Ordonez, Alexandre Camponucci, Adir Moreira, Renato Franzin, Rubens Alcantara, Ana Neilde da Silva, Mauricio Oka, Julio Cesar, Ricardo Rangel, Regis Roger, pelo profissionalismo, amizade e auxilio à realização desse trabalho.

Aos amigos Fouad Demami, Khaled Belarbi, Khalid Kandoussi, Liang Ni, Abdelghani Kherrat, Himi-Deen Touré, Heverson Ribeiro, Rafael Ueda, Marc Rene, Antonio de Souza Neto, André Fonseca, Fabiana Arantes, Fernanda Trindade que fizeram com que minha passagem por Rennes se tornasse uma grande experiência de vida.

À Acácio Siarkowski, Bruno Lima, Alexander Tressino, Peter Polak, Rodrigo Amorin, Carolina Davanzzo, Talitha Nicoletti, Milene Galeti, Davi de Souza, Alberto Gabaldo, Eduardo Gabaldo e Wellington Larossa pela grande amizade.

A todos aqueles que não foram citados, mas que contribuíram de alguma maneira para a concretização deste trabalho;

Ao NAMITEC, o CNPq e à Capes pelo apoio financeiro.

O verdadeiro homem mede a sua força, quando se defronta com o obstáculo.

Antoine de Saint-Exupéry

RESUMO

Este trabalho tem como objetivos: a caracterização dos sensores SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistors) para medidas de pH, o desenvolvimento de um protocolo de calibração destes sensores e o desenvolvimento de um sistema autônomo de medidas utilizando matrizes de sensores SGFET para controle do pH e monitoramento da qualidade de água potável.

Diferentes arranjos experimentais e metodologias de testes foram analisados no decorrer do trabalho. Na caracterização do sensor de pH, foram obtidas sensibilidades de até S=449 mV/pH valor 7 vezes superior à sensibilidade máxima obtida em pHmetros de eletrodos combinados que baseiam-se no potencial Nernst (59,15 mV/pH), para medidas de Vgs e S=6 µA/pH, para medidas da corrente Ids. Com base nesta caracterização, foram realizados testes para o monitoramento da qualidade de água potável durante um período de 135 horas. As medidas mostraram uma grande estabilidade e reprodutibilidade dos sensores SGFET. Nos testes utilizando o sistema autônomo de medidas, foram obtidas sensibilidades de até S=715 mV/pH.

No primeiro capítulo será apresentada uma revisão bibliográfica das características, vantagens e desvantagens dos principais medidores de pH utilizados atualmente.

No segundo capítulo apresentamos os princípios de funcionamento dos sensores SGFET utilizando como base transistores de efeito de campo do tipo metal óxido semicondutor (MOS-FET).

No terceiro capítulo apresentamos um resumo das etapas de fabricação dos sensores SGFET, onde compararemos dois processos de fabricação. O primeiro processo é referente às etapas de fabricação do transistor SGFET realizadas no grupo de microeletrônica do "*Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes*" (IETR) na Universidade de Rennes 1 e o segundo processo é referente às etapas de fabricação de transistores SGFET realizada na empresa MHS situada na cidade de Nantes na França. Também introduzimos o conceito de matrizes sensores SGFET.

No quarto capítulo serão apresentados os resultados das medidas experimentais dos sensores SGFET, tanto para o uso do dispositivo no controle do pH de soluções aquosas, como no monitoramento de água potável. Também apresentamos o detalhamento do protocolo de calibração desenvolvido para aumentar a reprodutibilidade das medidas.

No quinto capítulo serão apresentados os elementos do sistema autônomo de medidas e os resultados iniciais das medidas experimentais realizadas utilizando esse sistema. Também serão apresentadas as vantagens e facilidades que o desenvolvimento desse sistema de medidas agregou aos resultados experimentais.

Finalmente no Capítulo Seis as conclusões e no Capítulo 7 as sugestões de trabalhos futuros.

Palavras-chaves: pHmetro, SGFET, pH, monitoramento, água potável.

ABSTRACT

The objectives of this work are: the characterization of the and SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistors) sensors applied to pH measurements, the development of a calibration protocol of these SGFET sensors and the development of an autonomous measurement system using SGFET sensor matrixes for pH control and drink water quality monitoring.

In this work, many experimental arrangements and tests methodologies were analyzed. Sensitivities up to 449 mV/pH, measuring the variation of Vgs, and 6 μ A/pH, measuring the lds current were obtained. For drink water quality monitoring, long time test (135 hours) was performed. The sensors showed a high stability and reproducibility. The autonomous measurements system also showed a high sensitivity (up to S = 715 mV/pH).

The first chapter shows a review of the characteristics, advantages and disadvantages of the main pH meters used today.

In the second chapter, the SGFET sensor, based on MOS-FET transistor, operating principles will be present.

The third chapter is the fabrication steps of SGFET sensors summary, where we compare two processes: the IETR ("Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes") process, developed at the University of Rennes 1, and the MHS (a private company located in Nantes-France) process. Also, we introduce the SGFET sensors matrixes.

In the fourth chapter, it is present the experimental results obtained from the SGFET sensors measurements to pH control and drink water quality monitoring. Also, the details of the calibration protocol, developed to increase the measurements reproducibility, are present.

In the fifth chapter, the details of the measurement autonomous system are described as well as the preliminary results are presented. Also, the advantages and the added value of this system gave to the experimental results are showed.

Finally, in the sixth chapter, the conclusion of this work are presented and in the seventh chapter some future works are suggested.

Keywords: pHmeter, SGFET, pH, water monitoring.

Lista de ilustrações

Figura 1: Sistema de medida de pH usando eletrodo de referência e eletrodo de vidr	о.
	20
Figura 2: Eletrodo de vidro utilizado para medidas de pH	21
Figura 3: Corte Transversal do bulbo da membrana de vidro	21
Figura 4: Eletrodo de referência utilizado para medidas de pH	23
Figura 5: Ilustração de pH metro de eletrodos combinados	24
Figura 6: Representação dos dispositivos MOSFET (A), ISFET (B) e diagrama	
eletrônico válido para os dois dispositivos (C) (P.Bergveld, 2003)	.27
Figura 7: Dispositivo MOS de porta suspensa.	.29
Figura 8: Diagrama de faixas de energia do transistor p-MOS em inversão forte	.29
Figura 9: Diagrama de faixas de energia de um dispositivo SGFET em inversão	.31
Figura 10: Distribuição de espécies na interface sólido/eletrólito	32
Figura 11 A: Diagrama dos processos de fabricação de sensores SGFET fabricados	
no Grupo de microeletrônica no IETR e pela empresa MHS	34
Figura 12: Foto do dispositivo SGFET.	.34
Figura 13: Foto em microscópio óptico da matriz com uma gota de água (a) e da foto	5
em microscópio eletrônico da matriz de sensores SGFET 3 x 3 fabricadas no IETR (l	b).
	36
Figura 14: Matriz de 49 sensores fabricados na MHS, em destaque estrutura do	
sensores SGFET.	36
Figura 15: Placa Reedholm utilizada para realização de medidas da matriz SGFET	.37
Figura 16: Foto da matriz SGFET colada a uma PCB (a) e adaptador da PCB	.37
Figura 17: Vista da matriz SGFET colada sobre placa de circuito impresso	38
Figura 18: Matriz SGFET colada em PCB	38
Figura 19: Polarização do sensor utilizada nesse primeiro arranjo experimental onde	é
analisada a tensão Vds para Vgs e Ids constantes	39
Figura 20: Curva Vds em função do tempo para soluções com diferentes valores de	pН
utilizando Vgs= -3 V e Ids= -200 µA	40
Figura 21: Curva Vds em função do pH traçada a partir dos dados da figura 20	41
Figura 22: Polarização do sensor utilizada neste arranjo experimental onde é analisa	ada
a característica de transferência do sensor Ids=f(Vgs)	42
Figura 23: Curva Ids em função de Vgs onde é apresentado o método utilizado para	
obter os valores de VpH _x	43
Figura 24: Curva de transferência do sensor para diferentes valores de pH	43
Figura 25: Curva Vgs em função do pH para valores de Vgs em $I_0=40$ uA	44
Figura 26: Curva de transferência do transistor apresentando evolução da corrente le	ds
para diferentes valores de pH	45
Figura 27: Curva Ids em função de Vgs para Vds= -200 mV e soluções de pH 5,8 e	
рН 8,9	46
Figura 28: Curva Ids em função de Vgs para Vds= -100 mV e soluções de pH 5,6 e	
рН 8,9	46
Figura 29: Polarização utilizada nesse arranjo experimental onde é analisada a	
característica lds=f(t)	47
Figura 30: Curva Ids em função do tempo e da variação de pH para Vgs =-5 V e Vds	S=
-500 mV	48

monitoramento de pH durante 50 minutos	49
Figura 32: Curva Ids em função do pH para um Vas3 V e Vas300 mV	10
Figure 22: Curve típice de Ide em função de tempo estidos nos medidos de pH	
	51
Figura 34: Curvas Ids em função do pH para Vgs= -3 V e Vds= -300 mV	52
Figura 35: Curva de Ids em função de Vgs para duas soluções com pH diferentes e	
suas respectivas transcondutâncias.	53
Figura 36: Curva Ids em função de Vgs para Vds= -100 mV e soluções de pH 5,8 e	
pH 8,9 (a) e respectivos valores de transcondutâncias (b)	53
Figura 37: Curva Ids em função de Vos para Vds= -100 mV e soluções de pH 5.6 e	
nH 8 9 (a) e respectivas transcondutâncias (b)	54
Figure 38: Curve Ide-f(Vas) para Vde- $_{100}$ mV (a) e transcondutância do sensor (b	۰ ۱
rigura 50. Curva lus-l(vgs) para vus100 mv (a) e transcondutancia do sensor (b) FF
para soluções de p Π =4 e p Π =8.	55
Figura 39: Curva Ids em função de tempo para Vgs= -4,8 V e Vds= -100 mV para	
soluções de pH=4 e pH=8	55
Figura 40: Curva Ids em função de tempo para Vgs= -4,8 V e Vds= -100 mV para	
diferentes soluções	56
Figura 41: Curva Ids em função de pH para Vgs= -4,8 V e Vds= -100 mV e soluções	
de diferentes valores de pH	56
Figura 42: Variação da curva de transferência Ids-f(Vas) onde a partir de água	
deienizada, foi adicionado 0.022 Mol/l do NoCl 0.022 Mol/l do KCl o 0.022 Mol/l do	
KOH (A) e 0,1 Mol/I de NaCI 0,1 Mol/I de KCI e 0,1 Mol/I de KOH (b) (BENDRIAA,	
2005)	58
Figura 43: Curva Ids em função das medidas para solução de pH=5,8 e pH=7,8 com	
diferentes concentrações de NaCl	59
Figura 44: Curva Ids em função do tempo para soluções com diferentes valores de p	Н
e água potável pH 8 para um Vgs=-3V e Vds=- 300 mV (a) curva Ids em função do p	Н
(b)	61
(b) Figura 45: Curva Ids em função do tempo, utilizada no monitoramento de água potáv	61 /el
(b) Figura 45: Curva Ids em função do tempo utilizada no monitoramento de água potá utilizado sensores SGEET durante 18 horas para um Vas1.6 V e um Vas100 m	61 vel
(b) Figura 45: Curva Ids em função do tempo utilizada no monitoramento de água potá utilizado sensores SGFET durante 18 horas para um Vgs= -4,6 V e um Vds= -100 m	61 vel V.
(b) Figura 45: Curva Ids em função do tempo utilizada no monitoramento de água potá utilizado sensores SGFET durante 18 horas para um Vgs= -4,6 V e um Vds= -100 m	61 vel V. 62
(b) Figura 45: Curva Ids em função do tempo utilizada no monitoramento de água potá utilizado sensores SGFET durante 18 horas para um Vgs= -4,6 V e um Vds= -100 m Figura 46: Curva Ids em função de pH.	61 vel V. 62 62
(b)	61 Vel V. 62 62
(b)	61 vel V. 62 62 63
(b)	61 vel V. 62 62 63 a
(b)Figura 45: Curva Ids em função do tempo utilizada no monitoramento de água potár utilizado sensores SGFET durante 18 horas para um Vgs= -4,6 V e um Vds= -100 m Figura 46: Curva Ids em função de pH Figura 47: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 140 horas para um Vgs= -4,8 V e um Vds= -100 mV Figura 48: Curva de Ids em função de pH traçada a partir dos dados apresentados n figura 47	61 Vel V. 62 62 63 a 64
(b)	61 Vel V. 62 62 63 a 64 66
 (b) Figura 45: Curva Ids em função do tempo utilizada no monitoramento de água potár utilizado sensores SGFET durante 18 horas para um Vgs= -4,6 V e um Vds= -100 m Figura 46: Curva Ids em função de pH. Figura 47: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 140 horas para um Vgs= -4,8 V e um Vds= -100 mV. Figura 48: Curva de Ids em função de pH traçada a partir dos dados apresentados n figura 47. Figura 49: Desenho esquemático do sistema autônomo de medidas. Figura 50: Foto do sistema autônomo de medidas 	61 vel V. 62 62 63 a 64 66 67
 (b)	61 vel V. 62 62 63 a 64 66 67 68
 (b)	61 vel V. 62 63 a 64 66 67 68 67
 (b)	61 vel V. 62 63 a 63 64 66 67 68 69
 (b)	61 vel V. 62 62 63 a 64 66 67 68 69
 (b)	61 vel V. 62 62 63 a 64 66 67 68 69 69
 (b) Figura 45: Curva Ids em função do tempo utilizada no monitoramento de água potár utilizado sensores SGFET durante 18 horas para um Vgs= -4,6 V e um Vds= -100 m Figura 46: Curva Ids em função de pH. Figura 47: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 140 horas para um Vgs= -4,8 V e um Vds= -100 mV. Figura 48: Curva de Ids em função de pH traçada a partir dos dados apresentados r figura 47. Figura 49: Desenho esquemático do sistema autônomo de medidas. Figura 50: Foto do sistema autônomo de medidas. Figura 51: Layout da matriz SGFET 3x3 (A) e layout da matriz SGFET 7x7 (B). Figura 53: Diagrama apresentando opções do menu do sistema autônomo de medidas. Figura 54: Desenho esquemático da utilização do multiplexador DG408. 	61 vel V. 62 62 63 a 64 66 67 68 69 70
 (b)	61 vel V. 62 63 a 64 66 67 68 69 69 70 án,
 (b)	61 vel V. 62 62 63 a 64 66 67 68 69 70 án, 71
 (b) Figura 45: Curva Ids em função do tempo utilizada no monitoramento de água potá utilizado sensores SGFET durante 18 horas para um Vgs= -4,6 V e um Vds= -100 m Figura 46: Curva Ids em função de pH. Figura 47: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 140 horas para um Vgs= -4,8 V e um Vds= -100 mV. Figura 48: Curva de Ids em função de pH traçada a partir dos dados apresentados r figura 47. Figura 49: Desenho esquemático do sistema autônomo de medidas. Figura 50: Foto do sistema autônomo de medidas. Figura 51: Layout da matriz SGFET 3x3 (A) e layout da matriz SGFET 7x7 (B). Figura 53: Diagrama apresentando opções do menu do sistema autônomo de medidas. Figura 54: Desenho esquemático da utilização do multiplexador DG408. Figura 55: Circuito de polarização do sensor SGFET (MORGENSHTEIN, 2003) (Pal 2002). 	61 vel V. 62 63 a 64 66 67 68 69 70 án, 71 a
 (b)	61 vel V. 62 63 a 64 66 67 68 69 69 70 án, 71 a
 (b)	61 vel V. 62 63 64 66 67 68 69 70 án, 71 a

Figura 57: Histograma da tensão Vgs para os 9 sensores da matriz SGFET obtidas partir de medidas realizadas em solução ácida de pH=7,6 para Vg= -3 V, Ids= - 20	a µA
e um Vds= -1 V	.73
Figura 58: Histograma da tensão Vgs para os 9 sensores da matriz SGFET obtidas	а
partir diferença entre os valores de Vgs das soluções de pH=4 e soluções pH=7,6	.73
Figura 59: Medidas de pH utilizando os sensores validos da matriz SGFET	.74
Figura 60: Curva Vds em função de pH para medidas realizadas nos 5 sensores	
válidos da matriz 3 x 3	.75
Figura 61: Comparação entre as curvas Ids em função de pH entre dois sensores da	а
matriz 3x3	.76
Figura 62: Curva Vgs em função do pH traçada a partir da media entre todos os	
valores de Vgs obtidos em medidas com sensores válidos da matriz SGFET	.77
Figura 63: Representação da estrutura SGFET apos a definição de fonte e Dreno	
(mascara 1)	. 90
Figura 64: Representação em corte da estrutura SGFET após a dopagem de fonte e	Э
dreno	. 91
Figura 65: Perfil do dispositivo após deposição de Ge	. 92
Figura 66: Perfil do dispositivo após corrosão do SiO ₂	. 92
Figura 67: Perfil do dispositivo após definição de fonte, dreno e porta	. 93
Figura 68: Perfil do dispositivo após abertura de contato para fonte e dreno	. 93
Figura 69: Perfil do dispositivo após metalização	. 94
Figura 70: Aplicação de resina para encapsulamento de dispositivo SGFET, dispositi	tivo
sem resina (a) e dispositivo com resina (b)	. 95
Figura 71: Perfil do dispositivo após encapsulamento	. 95
Figura 72: Foto do transistor SGFET após finalização do processo de fabricação (a)	, e
detalhe da estrutura suspensa do transistor (b)	. 96
Figura 73: Perfil do dispositivo MHS após corrosão do Si ₃ N ₄ e do SiO ₂	. 97
Figura 74: Perfil do dispositivo após crescimento da camada LOCOS	. 98
Figura 75: Perfil do dispositivo após implantação de poço N	. 98
Figura 76: Perfil do dispositivo após implantação de região de fonte e dreno	. 99
Figura 77: Perfil do dispositivo após deposição de SiN _x que será usado como camado	da
seletiva do transistor SGFET	. 99
Figura 78: Perfil do dispositivo após deposição da camada sacrifical do transistor 7	100
Figura 79: Perfil do dispositivo MHS após corrosão do SiNx	100
Figura 80: perfil do dispositivo MHS após deposição de Si ₃ N ₄	101
Figura 81: Perfil do dispositivo após abertura de contatos de fonte e dreno	101
Figura 82: Perfil do dispositivo após deposição de Al utilizado como contato de fonte	эе
dreno	102
Figura 83: Perfil do dispositivo após deposição da camada de passivação	102
Figura 84: Perfil do dispositivo após liberação da região de GAP do transistor	103
Figura 85: Foto do dispositivo SGFET fabricado pela MHS.	103
Figura 86: Evolução dos sensores SGFET ate a presente data	104

Lista de tabelas

Tabela 1: Relação entre a concentração de Íons de Hidrogênio e o valor de pH	18
Tabela 2: Relação de problemas comuns em medidores de pH, possíveis causas e	
soluções	25
Tabela 3: relação entre a corrente I ₀ a sensibilidade e o R ²	44
Tabela 4: Relação entre Sensibilidade e R ² dos sensores da matriz IETR 3x3	75
Tabela 5: Etapas para realização de limpeza RCA	89

SUMÁRIO

1	Intro	oduç	ção	. 17
	1.1	De	finição de pH	. 17
	1.2	Ob	jetivos e justificativas	. 18
	1.3	Mé	todos de medidas de pH	. 19
	1.3.	1	Os métodos colorimétricos	. 19
	1.3.	2	Os métodos eletrométricos	20
	1.3.	3	Dispositivo a estado sólido	26
2	Tra	nsist	tores de portas suspensas	29
	2.1 medid	Va a de	riação da capacitância total (C _{total}) em função das cargas OH⁻ e H⁺ para pH	a 31
3 (S	Pro GFET	cess)	so de fabricação de Sensores utilizando Transistores de Porta Suspens	a 33
	3.1	Fa	bricação de matrizes de sensores SGFET.	35
	3.1.	1	Evolução da matriz de sensores SGFET.	35
4	Med	dida	s e análises dos dispositivos SGFET como sensores de pH	39
	4.1	Ме	edidas de Vds=f(t) utilizando sensores SGFET	39
	4.1.	1	Arranjo experimental	39
	4.1.	2	Resultados e discussões	40
	4.2	An	álise da característica Ids=f(Vgs) utilizando sensores SGFET	42
	4.2.	1	Arranjo experimental	42
	4.2.	2	Resultados e discussões	43
	4.3	An	álise da corrente Ids=f(t) utilizando sensores SGFET	47
	4.3.	1	Arranjo experimental	47
	4.3.	2	Resultados e discussões	48
	4.4	An	álise da corrente Ids=f(t) de curta duração utilizando sensores SGFET.	.50
	4.4.	1	Arranjo experimental	. 50
	4.4.	2	Resultados e discussões	. 51
	4.5	Se	letividade do transistor SGFET	. 57
	4.6	Ме	didas de monitoramento de água potável	. 59
	4.6.	1	Introdução	. 59
	4.6.	2	Arranjo experimental	60
	4.6.	3	Resultados e discussões	60
	4.6.	4	Arranjo experimental para monitoramento de água.	61

	4.6.5	Resultados e discussões.	.61	
5 Sistema autônomo de medidas		autônomo de medidas	. 66	
5	.1 De	senvolvimento do sistema	. 66	
	5.1.1	Matriz de transistores SGFET	. 67	
	5.1.2	Microcontrolador	. 68	
	5.1.3	Matriz de endereçamento dos transistores SGFET	.70	
	5.1.4	Circuito de polarização do transistor SGFET	.71	
5	.2 Me	didas iniciais com o sistema autônomo de medidas	.71	
6	6 Conclusões			
7	Trabalhos futuros			
8	Bibliografia			
ANE	EXO A –	Descrição do processo de fabricação do transistor SGFET	. 89	
ANE	ANEXO B - Evolução dos transistores SGFET104			

1 Introdução

1.1 Definição de pH

O pH é uma unidade de medida que descreve o grau de acidez ou a alcalinidade de uma solução onde sua escala varia de 0 a 14 em função da sua atividade iônica (Afonso, 2007).

As medidas de pH são de vital importância tanto na biologia, onde é possível obter dados importantes como crescimento populacional em relação à cultura de microorganismos (Estrela, et al., 1994), na produção de etanol (Juliana Cristina A. Cabral, 2009), na análise qualitativa de água (ROCHA, 2009), na indústria alimentícia (Gava, 1998) e outros.

Em 1909, S.P.L. Sörensen estabeleceu uma maneira de expressar a acidez utilizando o logaritmo negativo da concentração dos íons hidrogênio em uma solução como mostra a equação 1:

$$pH = -log_{10}[a_{H^+}]$$
 (1)

O pH fornece informações quantitativas expressando o grau da atividade dos íons em soluções ácidas ou básicas onde seu valor depende da concentração molar de íons de hidrogênio (H⁺) e da concentração molar de íons de hidroxila (OH⁻).

Quando temos uma solução onde a concentração de espécies de H⁺ é maior que as espécies OH⁻ dizemos que a solução é ácida e para situações onde ocorre o inverso, dizemos que a solução é básica. Quando a concentração de espécies de H⁺ é igual às espécies de OH⁻ dizemos que a solução é neutra e seu pH é igual a 7.

A tabela 1 mostra a relação entre o pH e a concentração molar de íons na solução.

Concentração de lons de Hidrogênio				
nH	Mols de l	Hidrogênio por litro	Mols de Hidroxila	por litro
рп	(H⁺)		(OH ⁻)	
0	(10 ⁰)	1	0,0000000000001	(10 ⁻¹⁴)
1	(10 ⁻¹)	0,1	0,0000000000001	(10 ⁻¹³)
2	(10 ⁻²)	0,01	0,00000000001	(10 ⁻¹²)
3	(10 ⁻³)	0,001	0,0000000001	(10 ⁻¹¹)
4	(10 ⁻⁴)	0,0001	0,000000001	(10 ⁻¹⁰)
5	(10 ⁻⁵)	0,00001	0,00000001	(10 ⁻⁹)
6	(10 ⁻⁶)	0,000001	0,0000001	(10 ⁻⁸)
7	(10 ⁻⁷)	0,000001	0,0000001	(10 ⁻⁷)
8	(10 ⁻⁸)	0,0000001	0,000001	(10 ⁻⁶)
9	(10 ⁻⁹)	0,00000001	0,00001	(10 ⁻⁵)
10	(10 ⁻¹⁰)	0,000000001	0,0001	(10 ⁻⁴)
11	(10 ⁻¹¹)	0,0000000001	0,001	(10 ⁻³)
12	(10 ⁻¹²)	0,00000000001	0,01	(10 ⁻²)
13	(10 ⁻¹³)	0,000000000001	0,1	(10 ⁻¹)
14	(10 ⁻¹⁴)	0,0000000000001	1	(10 ⁰)

Tabela 1: Relação entre a concentração de Íons de Hidrogênio e o valor de pH

1.2 Objetivos e justificativas

Como a evolução dos sistemas de microeletrônica e a necessidade de coletar e analisar dados em tempo real, o estudo de materiais que modificam suas características com as variações ambientais de maneira seletiva vem despertando o interesse dos pesquisadores do mundo inteiro.

A crescente importância dada ao monitoramento do ambiente em tempo real de maneira qualitativa justifica a atenção cada vez maior por parte da comunidade científica em desenvolver novas tecnologias que atendam necessidades como baixo custo, baixo consumo de energia, confiabilidade e rápido tempo de resposta.

Devido a isso, tem se estudando tecnologias que integrem um transdutor responsável por transformar uma variação da natureza em sinal elétrico e um circuito eletrônico, onde esse sinal elétrico será processado pelo circuito eletrônico facilitando a analise dos resultados obtidos pelo transdutor.

Hoje, há uma infinidade de classes de sensores como eletroquímicos, bioelétroquímicos, óticos, mecânicos e térmicos que podem ser utilizado na área médica fazendo, por exemplo, o monitoramento de glicose(Katsube, 1991) e triglicérides no sangue(Christian, 1984), no seguimento industrial utilizado na detecção de vazamento de gases (H. Mahfoz-Kotb, 2006), no controle de qualidade de água, na agronomia(Kohjl Mltsubayash, 1994) e etc. De todas as classes de sensores, destacam-se os sensores eletroquímicos e bioelétroquímicos por serem mais apropriados para a integração, e principalmente em relação a custos(Lal, 1992). Como alternativa na fabricação de sensores eletroquímicos e bioelétricoquímicos neste trabalho utilizaremos dispositivos SGFET devido à versatilidade do dispositivo(M. Harnois, 2007).

Este trabalho tem como objetivos a caracterização dos sensores SGFET para medidas de pH, o desenvolvimento de um protocolo de calibração destes sensores e o desenvolvimento de um sistema autônomo de medidas utilizando matrizes de sensores SGFET para controle do pH e monitoramento da qualidade de água potável.

1.3 Métodos de medidas de pH

1.3.1 Os métodos colorimétricos

Entre todas as medidas de pH, os métodos colorimétricos são os mais simples para determinar a concentração de hidrogênio em uma solução. Esse método de medição baseia-se na mudança de cor de certas substâncias quando entram em contato com os íons de OH⁻ e H⁺ das soluções. Após essa reação, é possível comparar a coloração obtida na amostra com padrões de uma escala pré-definida.

As primeiras medidas colorimétricas foram feitas por Sörensen e Friedenthal (Afonso, 2007) que realizaram medidas de pH e obtiveram resultados próximos aos valores de pH das soluções analisadas, realizando o experimento para soluções variando de pH=1 ate pH=13 e comparando as amostras a uma série de soluções tamponadas.

Mesmo com o avanço das técnicas de medida de pH através de métodos colorimétricos (Wong, et al., 2005), e do uso em diversas aplicações (Miwa, 2003) devido a sua simplicidade (Chen, et al., 2010), as medidas colorimétricas apresentam desvantagens como: a necessidade de descarte das soluções depois do uso, a impossibilidade de utilização em medidas contínuas e imprecisão nos resultados (Pessa, 1994).

1.3.2 Os métodos eletrométricos.

As medidas de pH também podem ser realizadas por potencial elétrico que consiste na determinação da atividade iônica do hidrogênio a partir da diferença de potencial entre dois eletrodos: o de vidro e o de referência como mostra a figura 1.



Figura 1: Sistema de medida de pH usando eletrodo de referência e eletrodo de vidro.

Com o uso de métodos eletrométricos (medidores de eletrodo de vidro ou eletrodos cominados) é possível obter uma sensibilidade máxima de S= 59,6 mV/pH determinada pela equação de Nernst(Carvalho, 1997).

1.3.2.1 Eletrodo de vidro ou indicador

O eletrodo de vidro ou indicador (figura 2) localiza-se dentro de um invólucro fabricado de vidro inerte de formato tubular com um bulbo na extremidade. Este bulbo

é fabricado de silicatos alcalinos compostos de sódio, potássio, lítio, sílica, oxigênio e hidrogênio, onde a sílica corresponde a aproximadamente 70% da sua composição (Guiseppi-Elie, 1998). Dentro desse invólucro de vidro temos um eletrodo de prata/cloreto de prata mergulhado em um eletrólito de ácido clorídrico (HCI) com concentrações em torno de 0,1 Mol⁻¹.



Figura 2: Eletrodo de vidro utilizado para medidas de pH.

Devido à composição desse bulbo, quando o eletrodo é colocado em uma solução aquosa ocorrem modificações na superfície do bulbo que permitem a penetração de íons de H⁺ produzindo um potencial na interface vidro-solução em função da atividade dos íons da solução. A figura 3 mostra a estrutura do bulbo do eletrodo de vidro.



Figura 3: Corte Transversal do bulbo da membrana de vidro.

Como o eletrodo de vidro tem uma solução tampão no interior com um valor de pH constante, e levando em consideração que o potencial na superfície interna do bulbo é constante durante a medição, o potencial total da membrana é dado pela diferença entre a concentração do interior e do exterior do bulbo de íons de H⁺. Essa relação entre o potencial do eletrodo e atividade de espécies em solução foi dado por Hermann Walther Nernst em 1889 através da equação 2:

$$E_{vidro} = E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{H_{int}^+}{H_{ext}^+} \quad (2)$$

Onde :

E_{vidro} = potencial do eletrodo de vidro;

E⁰= potencial padrão do eletrodo de vidro;

R= Constante dos gases (8,314 J K^{-1} mol⁻¹);

T= Temperatura em Kelvin;

n= n° de mol de elétrons envolvidos;

F= Constante de Faraday (96500 Coulomb).

O fator $2,303 \frac{RT}{nF}$ é chamado de "*Slope*" e como R, n e F são constantes, as medidas de pH dependem somente da concentração de íons da solução e da temperatura ambiente.

1.3.2.2 Eletrodo de referência

O eletrodo de referência consiste de uma semi-célula de potencial constante, onde o eletrodo é imerso em um eletrólito de cloreto de potássio saturado (KCI_{sat}) que está em contato com a solução a ser medida através de uma junção ou diafragma, como mostra a figura 4.



Figura 4: Eletrodo de referência utilizado para medidas de pH.

Essa junção servirá como ponte salina e fechará o circuito entre a solução e os eletrodos. Nos eletrodos mais modernos, essa ponte salina é fabricada com cerâmicas porosas que impedem a mistura do eletrólito e a solução utilizada na medida. A diferença de condutividade entre as soluções (eletrólito) e amostra ocasionará a formação de um potencial de junção (Ej) junto à cerâmica. O potencial do eletrodo de referencia é determinado pela equação 4 abaixo:

$$E_{Ref} = (E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \cdot \log \frac{a_{red}}{a_{ox}}) + E_j$$
 (4)

O uso de KCl_{Sat} como eletrólito se dá devido a mobilidade dos íons de Potássio (K⁺) (73,52 cm². Ω^{-1} .mol⁻¹) e dos íons de Cloro (Cl⁻) (76,34 cm². Ω^{-1} .mol⁻¹) na solução (A.Brett, 1996), esse valor de mobilidade é importante, pois soluções com mobilidades iônicas muito diferentes aumentarão o potencial de junção (Ej) causando imprecisões nas medidas (Ademário Íris da Silva Jr, 2000).

Os eletrodos do sistema de referência podem ser fabricados de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl) ou calomelano (Hg2Cl2), no entanto, o eletrodo de calomelano não é usado em muitas aplicações devido a sua composição ser formada por mercúrio (Ellis, 1978).

Atualmente, os dois eletrodos: vidro ou indicador e o de referência estão em um mesmo invólucro chamado de eletrodos combinado. Na figura 5 temos uma ilustração de um medidor de pH de eletrodo duplo combinado.



Figura 5: Ilustração de pH metro de eletrodos combinados.

Na figura 5 podemos observar os eletrodos de referência e de vidro em duas câmaras diferentes. O eletrodo de referência está em contato com a amostra através de uma cerâmica e o eletrodo indicador através do bulbo.

Quando o pHmetro entra em contato com a solução, as medidas de pH são dadas em mV em função da diferença de potenciais dos eletrodos como mostra a equação 5 abaixo:

$$E = (E_{vidro}) - (E_{ref})$$
⁽⁵⁾

1.3.2.3 Problemas típicos com eletrodos de pH.

Levando em consideração a importância das medidas de pH em indústrias do segmento alimentício (Maria Lourdes S. ABULARACH), farmacêutico (Schmaljohann, 2006) entre outros, imprecisões ocorridas durante o processo de controle do pH podem gerar prejuízos às empresas, comprometer a qualidade dos produtos que estão

sendo controlados pela técnica e até mesmo ocasionar problemas na saúde de indivíduos que se sirvam dos produtos cujo o controle de pH foi mal feito.

Muitos fatores podem gerar imprecisões nas medidas de pH porém, em grande parte dos casos, essas imprecisões estão ligadas ao mal uso do medidor ou a escolhas equivocadas dos medidores na hora da compra.

O eletrodo de referência responde por cerca de 80% dos erros nas medidas potenciométricas (Galster, 1991). Uma parte desses erros está relacionada a equívocos na escolha do material de junção, assim como o uso de eletrólitos de referência não adequados à aplicação. A tabela 2 mostra uma relação entre erros mais comuns durante as medidas, as possíveis causas e possíveis soluções:

Problemas	Possíveis causas	Soluções
Leitura de pH não estabilizam.	Potencial de junção líquida do sistema de referência não está constante.	Selecione um eletrólito de referência apropriado.
	Eletrodo não conectado ou cabo defeituoso.	Conectar o cabo ou trocar o mesmo.
A aproximação das mãos	Eletrólito de referência abaixo do nível.	Preencha o reservatório do sistema de referência com eletrólito.
ao eletrodo e/ou cabo provoca oscilação na	Diafragma bloqueado.	Limpar Diafragma.
leitura de pH.	Medição em meio com baixa concentração de íons.	Adicione eletrólito de suporte.
Estabilização lenta das leituras de pH.	Material adsorvido na membrana do eletrodo.	Limpeza da membrana de vidro.
	Diafragma Sujo.	Limpeza do diafragma.
Valor do slope muito baixo.	Diafragma sujo.	Limpeza do diafragma.

Tabela 2: Relação de problemas comuns em medidores de pH, possíveis causas e soluções.

Além dos erros citados na tabela 2, temos os chamados erros alcalinos que surgem quando um eletrodo de vidro é empregado para medir soluções com o pH superior a 9. Para essa faixa de valores (pH> 9), a camada hidratada formada na membrana do eletrodo de medição está sujeito a algumas alterações que levam à imprecisões causada por uma alta concentração de íons alcalinos, como íons de sódio (Na⁺) (Springer).

Podemos citar também erros ácidos que ocorrem em medidas de ácidos fortes, onde o valor do pH medido torna-se maior que o pH verdadeiro, devido à saturação de íons H⁺ na superfície da membrana de vidro do eletrodo (LIPTAK, 1994).

Outro problema apresentado pelos medidores fabricados em vidro é o risco de quebra do medidor durante o monitoramento de algum processo, deixando assim resíduos de vidro dentro do ambiente medido.

Visando aprimorar os medidores de pH e diminuir o risco de contaminação dos processos com resíduos de vidro, foram desenvolvidos medidores a estado sólido que serão apresentados nos itens a seguir.

1.3.3 Dispositivo a estado sólido

Seiyama(T.Seiyama, 1962), em 1962, já estudava como ocorre à absorção de gases por um semicondutor e como a influência dessa absorção altera suas características elétricas. A partir desse estudo e com a evolução dos processos de fabricação em semicondutores, uma infinidade de sensores para inúmeras aplicações foram desenvolvidos (Markus Schweizer-Berberich, 1995)(GARDNER, 1991)(Lewis, 1990), tornando a aquisição dos dados mais rápida e mais confiável.

Uma das evoluções do trabalho proposto por Seiyama foram os dispositivos de porta catalítica. Como é conhecido, o Hidrogênio é absorvido pelo paládio (Pd) (I Lundström, 1975)(G F Blackburn, 1983,), sendo assim, foram fabricados transistores com porta catalítica, utilizando filmes de Pd como material de porta do transistor MOS. À medida que o Pd absorve o hidrogênio do ambiente, a função trabalho da porta do dispositivo sofre uma mudança e conseqüentemente teremos uma mudança na tensão de limiar do transistor (V_{th}) assim como mostra a equação 6.

$$V_{th} = V_{th0} - \Delta V \tag{6}$$

onde :

 V_{th} é a tensão de limiar do transistor após a absorção do hidrogênio

V_{th0} é a tensão de limiar do transistor sem a influência dos íons de H⁺.

 ΔV que é variação de tensão em conseqüência da interação das moléculas de hidrogênio absorvidas pela porta de Pd.

Outro trabalho derivado do trabalho de Seiyama foram os dispositivos ISFET (Ion Sensitive FET) (Flanagan, 1973). Para melhor entendimento desse dispositivo compararemos os ISFET's com os dispositivos MOSFET. Na figura 6 são apresentados os dois transistores (MOSFET e ISFET) e um diagrama eletrônico valido para os dois dispositivos.



Figura 6: Representação dos dispositivos MOSFET (A), ISFET (B) e diagrama eletrônico válido para os dois dispositivos (C) (P.Bergveld, 2003).

Na figura 6 (A) temos um dispositivo MOSFET convencional onde a formação do canal depende da tensão aplicada na porta do transistor. Já na figura 6 (B) temos um dispositivo ISFET cujo princípio de funcionamento é similar ao MOSFET, onde a diferença é o eletrodo de referência que tem um potencial fixo e o dielétrico de porta que serve como camada sensitiva que fica em contato com o meio ambiente (soluções químicas) absorvendo íons que irão influenciar nas características elétricas do transistor.

Devido à semelhança entre os dispositivos, podemos utilizar a estrutura MOS para explicar o funcionamento dos dispositivos ISFET's. A equação 7 mostra o cálculo da tensão de limiar para dispositivos MOS:

$$V_T = \frac{\phi_M - \phi_{Si}}{q} - \frac{Q_{ox} + Q_{SS} + Q_{dep.}}{C_{OX}} + 2\phi_F$$
(7)

Onde:

 $\Phi_{M^-} \Phi_{Si}$ corresponde à diferença da função trabalho da porta de metal e o silício;

Qox é a densidade de carga elétrica no óxido de silício;

Q_{SS} é a densidade de cargas na interface óxido e silício;

Q_{dep} é a densidade de cargas de depleção;

 Φ_F é a diferença entre o potencial de Fermi e o nível intrínseco;

q é a carga elementar do elétron;

Cox é a capacitância do óxido de porta por unidade de área.

Como no dispositivo ISFET a região de porta é projetada de maneira a ser sensível aos íons, a equação da tensão de limiar precisa ser ajustada, conforme mostra a equação 8(F.BENDRIAA, 2005):

$$V_T = E_{ref} - \psi + \chi_{Sol} - \frac{Q_{ox} + Q_{SS} + Q_{dep.}}{C_{OX}} + 2\phi_F$$
(8)

Onde

E_{ref} é o potencial do eletrodo;

 χ_{SOL} é o potencial de superfície da solução a ser medida;

ψ é o potencial químico em função do pH que interage com o isolante de porta.

Com isso podemos afirmar que a tensão de limiar vai ser determinada pelo pH da solução que esta envolvendo o dispositivo. Em sensores ISFET de pH utilizando SiO_2 (óxido de silício) para capturar os íons, é possível obter uma variação de 20 a 40 mV/pH e utilizando Si_3N_4 (nitreto de silício) essa variação pode variar de 45 mV/pH a 50 mV/pH (Ramirez-Fernandez).

Alguns materiais como SiO₂, Si₃N₄, Al₂O₃ (alumina) entre outros (Ramirez-Fernandez) podem ser utilizados para absorção de íons de H⁺, sendo assim é possível desenvolver novos sensores para medidas de pH utilizando técnicas e princípios de fabricação de processos CMOS.

2 Transistores de portas suspensas.

Devido ao conhecimento e aperfeiçoamento das técnicas de fabricação de microsistemas eletro-mecânico (MEMS), em 1983 Blackburn et al (G. F. Blackburn, 1983) desenvolveram o primeiro transistor de porta suspensa (SGFET). Na figura 7 temos o transistor de porta suspensa desenvolvido por Backburn:



Figura 7: Dispositivo MOS de porta suspensa.

Como princípio de funcionamento dessa estrutura, temos uma solução qualquer que passará no espaço vazio entre a platina utilizada como porta do dispositivo ("GAP") e do dielétrico de porta, essa solução irá mudar a função trabalho da porta do transistor devido à variação das cargas na região do "GAP".



Figura 8: Diagrama de faixas de energia do transistor p-MOS em inversão forte.

A figura 8 apresenta o diagrama de faixas de energia do dispositivo pMOS na região de inversão forte. Nessa condição, ocorre uma atração dos portadores minoritários para a superfície do dispositivo criando uma região de inversão de cargas junto à superfície, onde temos que o nível de energia de Fermi fica mais próximo ao nível de energia de condução.

Na equação da tensão de limiar (J. A. Martino., 2003) (equação 9) temos que :

$$V_{\rm T} = -\frac{q.N_{\rm D}.d_{\rm max}}{C_{\rm OX}} - 2\varphi_{\rm F} - \frac{Qss}{C_{\rm OX}} + \varphi_{\rm MS}$$
(9)

Onde:

q é a carga elementar do elétron;

N_D a concentração de impurezas doadoras no semicondutor tipo P;

d_{max} é largura máxima da região de depleção;

Cox é a capacitância do óxido de porta por unidade de área;

 ϕ_{F} é o potencial de Fermi;

Qss é a densidade de cargas efetivas no óxido de porta;

 ϕ_{MS} é a diferença de função trabalho entre metal e semicondutor.

Na equação 9 observamos que um dos parâmetros que determinam a tensão de limiar é a capacitância do óxido, parâmetro também determinante da corrente Ids dos transistores MOS na região de triodo e saturação conforme mostra a equação 10 e 11, respectivamente.

$$Ids = \mu_{p}.C_{ox}.\frac{W}{L}.\left[(V_{gs} - V_{t}).V_{DS} - \frac{V_{DS}^{2}}{2} \right]$$
(10)

Ids =
$$\mu_{p}. C_{ox}. \frac{W}{L}. \frac{(V_{gs} - V_{t})^{2}}{2}$$
 (11)

Onde:

µp é a mobilidade de lacunas;

L a comprimento do canal;

Vgs é a tensão aplicada entre porta e fonte;

Vt é a tensão de limiar;

Cox é a capacitância do óxido de porta por unidade de área;

Vds é a tensão entre fonte e dreno.

W é o largura do canal;

A partir do diagrama de faixas de energia dos dispositivos MOS, e das equações utilizadas para determinar a tensão de limiar e a corrente de dreno do transistor MOS, é possível fazer uma analogia aos transistores SGFET para que haja um melhor entendimento. Na figura 10 temos o diagrama de faixas de energia de um dispositivo SGFET.



Figura 9: Diagrama de faixas de energia de um dispositivo SGFET onde a concentração de cargas na região de Air-gap modifica a função trabalho do transistor.

O comportamento do diagrama de faixas de energia do transistor SGFET é o mesmo apresentado no dispositivo MOS (figura 8), no entanto, nos dispositivos SGFET, teremos uma influencia da concentração de cargas na região de GAP do transistor que irá influenciar a tensão de limiar conforme apresenta a equação 12 (SALAÜN, 2010).

$$V_{\rm T} = \phi_{\rm MS} + 2\phi_{\rm F} + \frac{Qss}{C_{\rm OX}} - \frac{1}{Ce_{\rm ox}} \int_0^{e_{\rm OX}} x\rho (x) dx \tag{12}$$

2.1 Variação da capacitância total (C_{total}) em função das cargas OH⁻ e H⁺ para medida de pH.

O nitreto de silício é conhecido por ser seletivo a íons de H⁺ e OH⁻ (Janicki M, 2004)(W. Sant, 2003). Essa seletividade esta associada ao acúmulo de cargas na interface eletrólito/nitreto de silício que irá influenciar o comportamento do transistor SGFET, devido à variação da capacitância da região de GAP (CA). Esse processo de

acumulação de cargas pode ser explicado pela teoria de "site-binding". Este modelo foi introduzido por Yates at al em 1974 (D. E. Yates, 1974) e baseia-se em fundamentos termodinâmicos do equilíbrio de reações de grupos em superfície e a teoria de Gouy-Chapman-Stern de distribuição de íons na interface eletrólito/sólido. De acordo com essas teorias, na superfície do nitreto de silício é formada uma camada compacta (próxima ao nitreto) e uma camada difusa conforme apresenta a figura 10.



Figura 10: Distribuição de espécies na interface sólido/eletrólito(SALAÜN, 2010).

Os íons H⁺ e OH⁻, presentes em uma solução aquosa são determinantes do potencial em nosso transistor SGFET. A camada seletiva de Si_3N_4 , em contato com a solução aquosa de pH variado, formam grupos silanol (Si-OH) sobre a superfície do isolante. Estes grupos podem ser carregados com cargas positivas, com cargas negativas ou serem neutras dependendo do pH da solução.

3 Processo de fabricação de Sensores utilizando Transistores de Porta Suspensa (SGFET).

O processo de fabricação da ponte suspensa, desenvolvido no Grupo de Microeletrônica do Instituto de Eletrônica e Telecomunicações de Rennes (GM-IETR), teve inicio em 2002 por Kotb (Kotb, 2004) e foi aperfeiçoado em 2005 (F.BENDRIAA, 2005) para utilização das estruturas suspensas como porta de transistores que são utilizadas para a realização de medidas em meios aquosos. Um resumo sobre a evolução na fabricação de transistores SGFET desenvolvido pelo IETR é apresentado no anexo B.

Para o desenvolvimento deste trabalho, foram usados transistores SGFET fabricados em silício monocristalino pela empresa "MHS Electronics" com sede na cidade de Nantes na França e transistores desenvolvido no GM-IETR da Universidade de Rennes 1.

A figura 11 apresenta um diagrama das principais etapas de processos utilizadas na fabricação de transistores SGFET, assim como uma comparação entre os dois dispositivos. No anexo A são apresentados as etapas de processo, passa à passo para ambos os dispositivos.

Processo de fabricação MHS

Processo de fabricação IETR





Figura 11 : Diagrama dos processos de fabricação de sensores SGFET fabricados no Grupo de microeletrônica no IETR e pela empresa MHS.



Figura 12: Imagem do dispositivo SGFET.

Utilizando os processos apresentados na figura 11, foi proposto um sensor para gases e líquidos num arranjo matricial.

3.1 Fabricação de matrizes de sensores SGFET.

Tanto os sensores fabricados no IETR como os da empresa MHS foram fabricados num arranjo matricial. Com esta matriz, obtém-se uma maior confiabilidade das medidas devido à redundância natural desse arranjo, ou seja, ao invés de se efetuar uma única medida de pH com um único sensor, serão efetuadas medidas utilizando todos os transistores disponíveis na matriz.

Ao comparar as medidas realizadas em cada sensor da matriz SGFET, é possível fazer uma melhor análise dos dados, identificando eventuais falhas nos dispositivos e aumentando assim a confiabilidade nas medidas. Os itens a seguir apresentarão a evolução das matrizes fabricadas no IETR e na MHS.

3.1.1 Evolução da matriz de sensores SGFET.

Em 2003 foram realizadas as primeiras medidas de pH utilizando transistores SGFET, onde eram analisadas as curvas Ids=f(Vgs)(F.BENDRIAA, 2005).

Após os promissores resultados obtidos nos primeiros experimentos utilizando a tecnologia SGFET, em 2006 foi desenvolvida a primeira matriz SGFET com 9 transistores (matriz 3 x 3) utilizando as etapas de processo apresentadas no item 3. A figura 13 apresenta duas imagens da matriz de sensores SGFET fabricadas no IETR.



Figura 13: Imagem em microscópio óptico da matriz com uma gota de água (a) e da imagem em microscópio eletrônico da matriz de sensores SGFET 3 x 3 fabricadas no IETR (b).

Além da caracterização da matriz 3 x 3, foram caracterizadas matrizes 7 x 7 SGFET com tecnologia 0,8 µm fabricado na empresa MHS. A figura 14 apresenta uma imagem da matriz com 49 sensores SGFET fabricados pela MHS.



Figura 14: Matriz de 49 sensores fabricados na MHS, em destaque estrutura do sensores SGFET.

As primeiras medidas experimentais de pH foram realizadas através de uma placa de pontas da empresa Reedholm conforme apresenta a figura 15.


Figura 15: Placa Reedholm utilizada para realização de medidas da matriz SGFET.

Neste arranjo, utilizando uma micropipeta, era colocada sobre a matriz uma gota de solução acida ou básica de pH conhecido. Devido a simplicidade do arranjo, diversos problemas ocorreram devido ao uso da gota nas medidas de pH como por exemplo: curto circuito entre as pontas de medida em conseqüência do escoamento da gota ou instabilidade na medida em conseqüência da evaporação da solução que estava sendo medida. Por isso, a matriz SGFET foi adaptada a uma PCB (Placa de circuito impresso) o que permite que a matriz de sensores seja imersa nas soluções analisadas, a figura 16 (a) apresenta a matriz SGFET adaptada à PCB.



Figura 16: Imagem da matriz SGFET colada a uma PCB (a) e adaptador da PCB.

A figura 16 (b) apresenta o adaptador feito para ligar a PCB ao equipamento de medidas através de cabos coaxiais. Esse adaptador também nos permitia escolher um

transistor da matriz para polarização, utilizando um sistema de chaveamento que será detalhado no item 5.1.1.

A conexão da matriz às trilhas da PCB foi feita através de soldagem direta (wire bonding) que eram isolados através de uma resina conforme apresenta a figura 17 abaixo.



Figura 17: Vista da matriz SGFET colada sobre placa de circuito impresso.

O dispositivo apresentado na figura 17 possibilitou a realização de uma grande parte do trabalho, no entanto apresentou algumas deficiências como alta corrente de fuga devido aos problemas de *layout* das trilhas. Para sanar esses problemas, uma nova PCB foi proposta conforme apresenta a figura 18.



Figura 18: Matriz SGFET colada em PCB.

4 Medidas e análises dos dispositivos SGFET como sensores de pH.

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais das medidas de pH utilizando sensores baseados em transistores SGFET fabricados na MHS. Foram analisadas principalmente a corrente de dreno (Ids), a tensão de fonte e dreno (Vds) e a tensão entre porta e fonte (Vgs). Para a realização desses experimentos, foram adotadas três tipos polarizações:

Vds= f(t)
-lds=f(Vgs)
- lds= f(t)

Para as três polarizações descritas acima, serão analisadas parâmetros como sensibilidade e reprodutibilidade do sensor em medidas de pH.

4.1 Medidas de Vds=f(t) utilizando sensores SGFET.

4.1.1 Arranjo experimental

Neste primeiro arranjo experimental será analisada a resposta do sensor em Vds= f(t) conforme apresenta o circuito da figura 19.



Figura 19: Polarização do sensor utilizada nesse primeiro arranjo experimental onde é analisada a tensão Vds para Vgs e lds constantes.

Neste arranjo, as medidas de pH são realizadas a partir de uma solução de ácido bórico chamada de solução mãe (H₃BO₃), o pH dessa solução foi aumentado

gradativamente através da adição de uma solução básica (NaOH + H₂O DI) de pH=11. Toda vez que o pH da solução era aumentado, o novo valor de pH da solução foi medido utilizando um pHmetro de eletrodos combinado.

Para realização dessa medida, o sensor foi polarizado durante 90 minutos e analisada a evolução da tensão Vds para diferentes valores de pH utilizando Vgs e Ids constante.

4.1.2 Resultados e discussões.

A figura 20 apresenta o resultado da primeira medida de pH utilizando sensores baseados em sensores com tecnologia SGFET.



Figura 20: Curva Vds em função do tempo para soluções com diferentes valores de pH utilizando Vgs= -3 V e Ids= -200 µA.

A figura 20 apresenta a variação da tensão de fonte e dreno do sensor em função de uma variação de pH= 6,7 até pH= 8,6. A partir da variação de Vds em função do pH apresentado na figura 20, é possível calcular a sensibilidade do sensor através da regressão linear conforme apresenta a figura 21.



Figura 21: Curva Vds em função do pH traçada a partir dos dados da figura 20.

A sensibilidade do sensor SGFET é calculada a partir da regressão linear através da equação 16.

$$Y = a + b * X$$
 (16)

onde:

b é a sensibilidade do transistor SGFET.

Também foi analisado o coeficiente de correlação R²¹. O valor do R² pode variar de "1" (um) até "0" (zero), quanto mais próximo de 1, maior é a correlação entre os valores da regressão linear e os valores das medidas experimentais.

A sensibilidade do sensor, apresentada na figura 21 é de S= 30 mV/pH para um R²= 0,98. Apesar do valor do R² estar próximo a 1, o que mostra que nosso sensor apresenta um comportamento linear, o valor da sensibilidade do transistor se mostrou abaixo do potencial de Nernst de 59 mv/pH (RUSSELL, 1994), além de muito abaixo dos resultados apresentados em testes realizados anteriormente utilizando sensores baseados em transistores SGFET, onde foram obtidas sensibilidades de S=208 mV/pH (F.BENDRIAA, 2005) (T. Mohammed-Brahim, 2008).

¹ R² é o coeficiente de correlação existente entre os pontos extraídos na medida experimentais e a reta de ajuste da regressão linear.

4.2 Análise da característica Ids=f(Vgs) utilizando sensores SGFET.

4.2.1 Arranjo experimental.

Neste arranjo experimental será analisada a resposta do sensor para Ids= f(Vgs) conforme apresenta circuito da figura 22 abaixo.



Figura 22: Polarização do sensor utilizada neste arranjo experimental onde é analisada a característica de transferência do sensor Ids=f(Vgs).

As medidas de pH realizadas neste arranjo experimental utilizam como base uma solução de ácido bórico chamada de solução mãe (H₃BO₃) com acidez em torno de pH=4. O pH dessa solução foi aumentado gradativamente com a adição de uma solução básica (NaOH + H₂O DI) de pH=12. Cada vez que era adicionada à solução mãe uma solução básica, o pH da solução final era medido utilizando pHmetro de eletrodos combinado.

A sensibilidade do sensor é dada em mV/pH onde esse valor pode ser definido pela equação 17 abaixo:

A equação 17 apresentou as tensões V_{pH1} e V_{pH2} que são extraídas da curva Ids=f(Vgs) conforme exemplifica a figura 23.



Figura 23: Curva Ids em função de Vgs onde é apresentado o método utilizado para obter os valores de VpH_x

Para extrair o valor de Vgs, adotamos uma corrente lds representada na figura 23 como I_0 , e então é traçada uma reta paralela ao eixo das abscissas verificando o valor Vgs para as soluções com diferentes valores de pH.

4.2.2 Resultados e discussões.

Para a análise da sensibilidade do sensor foi traçada a curva de transferência Ids=f(Vgs) com Vgs variando de 5 V a – 5V e uma tensão Vds= -300 mV. A figura 24 apresenta a curva de transferência do sensor para diversos valores de pH:



Figura 24: Curva de transferência do sensor para diferentes valores de pH para Vds= -300 mV.

Adotando-se um valor de I_0 =-40 µA, determina-se o valor de Vgs para o cálculo da sensibilidade através da regressão linear da curva Vgs em função de pH, conforme mostra a figura 25 abaixo:



Figura 25: Curva Vgs em função do pH para valores de Vgs em I_0 =-40 uA.

Obtivemos uma sensibilidade de S=360 mV/pH, valor 6 vezes maior que o potencial de Nernst.

A maneira como a sensibilidade do sensor é extraída, deixa dúvidas quanto a reprodutibilidade dos resultados. Utilizando esse método de extração da sensibilidade, onde os valores de Vgs utilizam como referência uma corrente I₀ adotada, a sensibilidade assim como o R² do sensor pode variar conforme apresenta a tabela 3.

Corrente I ₀	Sensibilidade	R ²
-20 uA	449 mV/pH	0,96
-30 uA	431 mV/pH	0,95
-40 uA	360 mV /pH	0,95
-50 uA	280 mV/pH	0,92

Tabela 3: relação entre a corrente I_0 a sensibilidade e o R^2 .

Os dados da tabela 3 mostram que entre I_0 = -20 uA e I_0 = -50 uA temos uma variação da sensibilidade de Δ S= 169 mV/pH e uma variação de Δ R² = 0,04. Além dessa variação da sensibilidade e do valor do R², os testes se mostraram pouco

reprodutivos, a baixa reprodutibilidade pode ser atribuída a uma degradação do dispositivo devido a diversas causas como:

- resíduos na superfície do dispositivo;
- formação de bolha de ar no "GAP" do dispositivo;
- formação/deposição de uma camada de material ou carga sobre o canal do sensor.

Com a degradação do dispositivo, a corrente Ids do sensor para soluções com diferentes valores de pH não seguem as mesmas características apresentadas na figura 24 onde, a corrente evoluiu em função do pH conforme apresenta a figura 26.



Figura 26: Curva de transferência do transistor apresentando evolução da corrente lds para diferentes valores de pH

A figura 26 apresenta a evolução das curvas Ids=f(Vgs) para o aumento do pH das soluções em medidas realizadas com pouco tempo de uso (algumas semanas). Observamos que as curvas Ids=f(Vgs) apresentada na figura 26, assim como na figura 24 seguem uma tendência bem definida com o aumento do pH da solução, onde a tensão de limiar do sensor é menos negativa para soluções de pH básico. Essa evolução não ocorre em dispositivos degradados como mostra a figura 27, onde a evolução da curvas Ids=f(Vgs), para diferentes valores de pH utilizando um dispositivo com mais de 1 mês de uso, apresenta um cruzamento para Vgs~ -6V e a partir deste ponto se invertem.



Figura 27: Curva Ids em função de Vgs para Vds= -200 mV e soluções de pH 5,8 e pH 8,9.

Antes de Vgs=-5 V, as curvas seguem uma tendência diferente da apresentada na figura 26, onde o valor da tensão de limiar é maior para soluções de pH ácido. Na figura 27, as curvas só seguem uma tendência similar à apresentada na figura 26 após Vgs~-6 V. Sendo assim a sensibilidade do sensor só poderia ser medida para um I_0 >-80 uA. A figura 28 apresenta outra variação da evolução da corrente Ids=f(Vgs) para soluções com diferentes valores de pH.



Figura 28: Curva Ids em função de Vgs para Vds= -100 mV e soluções de pH 5,6 e pH 8,9.

Na figura 28 observamos que a partir de Vgs ~-4 V a corrente Ids do sensor evolui como apresentado na figura 26 até o valor de Vgs~ -6 V. A partir de Vgs~ -6 V

as curvas se sobrepõem e não é possível fazer a detecção do pH das diferentes soluções pois o valor da corrente lds será igual para as duas soluções com valores de pH diferentes.

Com a degradação do dispositivo, em geral a tensão de limiar das medidas de pH diminuem sendo necessário uma maior variação de Vgs para conseguir analisar a sensibilidade do sensor. Apesar da sensibilidade das medidas apresentadas nesse segundo arranjo serem 6 vezes maior que o potencial de Nernst, outras polarizações foram estudadas com intuito de aumentar a estabilidade e a reprodutibilidade durante as medidas de pH. Pois neste arranjo experimental, observamos problemas de degradação do dispositivo e dificuldade para escolher o valor de I₀.

4.3 Análise da corrente lds=f(t) utilizando sensores SGFET.

4.3.1 Arranjo experimental

Neste arranjo experimental são apresentadas medidas Ids=f(t). Nestas medidas é analisada a evolução da corrente de dreno do sensor em função do tempo para um Vgs e Vds constantes. A figura 29 apresenta a polarização do sensor utilizada nesse arranjo experimental.



Figura 29: Polarização utilizada nesse arranjo experimental onde é analisada a característica Ids=f(t).

Neste arranjo foram utilizadas soluções chamadas de soluções mãe com valores de pH>2,5. Foi adicionada gradativamente à solução mãe uma solução básica para aumentar o pH da solução mãe.Um pHmetro de eletrodos combinado foi utilizado para a medida de pH da solução final logo após cada adição de solução básica.

4.3.2 Resultados e discussões.

O pH da solução foi variado de 2,9 ate 10 durante aproximadamente 100 minutos. A figura 30 apresenta o resultado dessa medida de monitoramento de pH.



Figura 30: Curva Ids em função do tempo e da variação de pH para Vgs =-5 V e Vds= -500 mV.

Na figura 30 observa-se um aumento significativo do valor de pH por volta de 60 minutos, onde a solução que tinha seu valor de pH variando em torno de 2,74 aumentou abruptamente para 9,94. Esse fenômeno ocorreu devido ao uso de soluções tampão para realização do teste.

O uso de soluções tampão, além de impossibilitarem o aumento do pH da solução de maneira gradativa, mostrou-se extremamente prejudicial aos nossos sensores SGFET. Após o uso dessas soluções, nosso sensor perde sua seletividade a íons de H⁺ e OH⁻. Essa perda da sensibilidade do sensor ocorreu possivelmente em

razão do bloqueio da ponte do sensor SGFET em conseqüência do agente orgânico usado para definir a coloração das soluções tampão.

Repetimos este experimento evitando mudanças abruptas do valor do pH da solução. Neste teste utilizamos como solução mãe ácido Clorídrico com valor de pH=2,6 e o valor de pH foi variado 48 vezes ate chegar a uma solução de pH=7,5. A figura 31 apresenta a evolução da corrente Ids em função da variação de pH e do tempo.



Figura 31: Medidas Ids=f(t) para Vgs = -3 V e Vds= -300 mV para realização de monitoramento de pH durante 50 minutos.

A figura 32 apresenta o gráfico de lds em função dos valores de pH da solução final.



Figura 32: Curva Ids em função do pH para um Vgs= -3 V e Vds = -300 mV.

Para esta condição de polarização do sensor, obtemos uma sensibilidade de 13,5 µA/pH e um R²=0,77. A grande dispersão dos valores de corrente Ids provoca uma diminuição do coeficiente de correlação R², o que nos leva a crer que haja uma degradação do sensor com o tempo da medida ou uso do mesmo (o sensor ficava polarizado durante longos períodos imerso na solução em analise). Assim, com o intuito de diminuir a degradação do dispositivo, uma nova metodologia de teste foi estudada.

4.4 Análise da corrente lds=f(t) de curta duração utilizando sensores SGFET.

4.4.1 Arranjo experimental

Este arranjo experimental utiliza a mesma polarização apresentada na figura 29. A diferença esta no tempo que o sensor fica polarizado para a realização da medida.

Nos testes anteriores, o sensor era polarizado durante longos períodos de tempo (~50 minutos) devido a metodologia adotada. Com o intuito de reduzir o tempo de medida, foi desenvolvida uma nova metodologia de testes onde o sensor é polarizado durante alguns segundos.

Dessas medidas são obtidas diversas curvas de Ids=f(t), onde cada curva representa uma solução analisada. A figura 33 apresenta um exemplo de medida de pH utilizando essa metodologia de medida.



Figura 33: Curva típica de Ids em função do tempo obtidas nas medidas de pH.

A figura 33 apresenta a curva Ids=f(t) para 3 soluções com pH diferentes.

O valor de 5 segundos, escolhido para se obter a corrente Ids, tem como base as análises realizadas ao decorrer trabalho onde foi verificado experimentalmente que, em média, a corrente Ids demora entre 1 e 2 segundos para estabilizar (em alguns casos esse tempo pode chegar a 3 ou 3,5 segundos), tendo como base 3,5 s e adicionando uma margem de 1 a 1,5 segundos, obteve-se o valor de t=5, pois normalmente a corrente Ids esta estabilizada.

Para facilitar a interpretação dos resultados e aumentar a confiabilidade das medidas, a partir desta metodologia para cada medida de pH serão realizadas 5 medidas com intervalo de tempo de aproximadamente 1 minuto entre elas. A realização de 5 medida de uma mesma solução, possibilita analisar o erro da medida através do desvio médio padrão.

4.4.2 Resultados e discussões.

A figura 34 apresenta os valores de lds em função do pH de soluções para uma polarização de Vgs= - 3 V e Vds= -300 mV. Todos os valores de lds foram obtidos para t= 5 s.



Figura 34: Curvas Ids em função do pH para Vgs= -3 V e Vds= -300 mV.

As curvas 1 e 2 representam duas medidas realizadas em datas diferentes com o mesmo sensor. A sensibilidade obtida com a curva 1 foi de S= 8 μ A/pH e na curva 2 de S= 10,7 μ A/pH.

Observa-se que apesar de utilizarmos a mesma polarização, ocorreu uma grande variação de sensibilidade do sensor, o que demonstra que ocorreu alguma degradação do dispositivo. Desta forma, faz-se necessário realizar um procedimento de calibração para que as medidas sejam coerentes.

4.4.2.1 Calibração dos sensores baseados em transistores SGFET

Durante os testes anteriores, observou-se que a degradação do sensor influencia diretamente a tensão de limiar do SGFET. Desta forma, foi desenvolvido um protocolo para a calibração do sensor a partir da transcondutância (gm) do SGFET.

Antes de realizar as medidas Ids=f(t), é traçada a curva Ids=f(Vgs) com o sensor imerso dentro de uma solução ácida que servirá de referência. Em seguida é traçada a transcondutância, onde é verificado o valor de transcondutância máxima (gm_{max}) dentro da solução ácida de referência conforme apresentado na figura 35.



Figura 35: Curva de lds em função de Vgs para duas soluções com pH diferentes e suas respectivas transcondutâncias.

A figura 35 apresenta o gráfico Ids em função de Vgs para 2 soluções de pH diferentes e suas respectivas curvas de transcondutância.

Para definir a tensão de polarização do transistor nas medidas Ids=f(t), o valor da tensão Vgs escolhido é sempre com base no valor máximo da transcondutância da solução ácida de referência.

A escolha do Vgs em função da transcondutância máxima de uma solução ácida se dá pelo fato que com evolução do pH, a tensão de limiar do transistor é mais positiva para soluções de pH básico, logo, para que o transistor não seja polarizado em uma região onde as curvas eventualmente se cruzem como apresentado nas figuras 27 e 28 é necessário utilizar como referência a transcondutância da solução ácida. A figura 36 apresenta o mesmo gráfico Ids em função de Vgs apresentada nafigura 27, na figura 36 (b) mostra o grafico da transcondutância (gm) em função do Vgs obtido dos dados da figura 27.



Figura 36: Curva lds em função de Vgs para Vds= -100 mV e soluções de pH 5,8 e pH 8,9 (a) e respectivos valores de transcondutâncias (b).

A transcondutância (figura 36 b) é dada pela derivada de Ids / Vgs conforme apresentada na equação 18.

$$gm = \frac{\delta I ds}{\delta V gs} |Vgs$$
(18)

Na figura 36 (b) o valor de Vgs para a transcondutância máxima do sensor para um pH ácido é de Vgs= -8,4 V. Neste caso, se o Vgs utilizado na polarização do sensor durante a medida Ids=f(t) utilizar como base o valor obtido através do máximo da transcondutância da solução ácida estaremos polarizando o sensor em uma região da curva Ids=f(Vgs) onde o sensor opera da mesma maneira que um dispositivo não degradado. A figura 37 mostra o mesmo gráfico Ids em função de Vgs da figura 28 onde foi observado um efeito de degradação diferente daquele apresentado anteriormente.



Figura 37: Curva lds em função de Vgs para Vds= -100 mV e soluções de pH 5,6 e pH 8,9 (a) e respectivas transcondutâncias (b).

Na figura 37 (b) vemos que a transcondutância máxima do sensor para a solução ácida ocorreu para Vgs= -5,6 V. Assim como ocorrido na medida apresentada na figura 36 (a), podemos verificar que para medidas de Ids=f(t) se polarizarmos o sensor utilizando um Vgs=-5,6 V, estaremos polarizando o dispositivo em uma região onde a corrente Ids segue o padrão de dispositivos não degradados. Para polarizações de Vgs<-5,6 V não seria possível detectar a variação de pH da soluções, pois as correntes Ids é a mesma independente do valor de pH da solução.

A figura 38 (a) mostra as curvas Ids em função do tempo para Vds= 100 mV para soluções de pH=4 e pH=8. A figura 38 (b) mostra as respectivas transcondutâncias. O valor de Vgs para a transcondutância máxima do sensor para a solução acida é de Vgs= -4,8 V. Este valor foi utilizado para polarizar o sensor nas

medidas Ids em função do tempo conforme procedimento de calibração estabelecido na pagina 53.



Figura 38: Curva Ids=f(Vgs) para Vds= -100 mV (a) e transcondutância do sensor (b) para soluções de pH=4 e pH=8.

A figura 39 apresenta a curva de Ids=f(t) utilizando Vds=-100 mV e Vgs =-4,8V.



Figura 39: Curva lds em função de tempo para Vgs= -4,8 V e Vds= -100 mV para soluções de pH=4 e pH=8.

A sensibilidade extraída partir da figura 39 é de S~6 µA/pH.

No próximo teste, foram realizadas medidas de pH utilizando diferentes soluções de ácido bórico de pH=4,75 e pH=5,35 onde variou-se o grau de diluição da solução em água DI. Também foram utilizadas soluções de HBr+NaOH com valores de pH=5,6, pH=6,3 e pH=6,9. Durante o teste, antes de cada medida com o sensor SGFET, o pH das soluções era verificado utilizando um pHmetro de eletrodos combinado.

O valor de Vgs extraído através da transcondutância máxima da solução de pH=4,75 foi de Vgs= -4,8 V. Após a definição do Vgs, foram realizadas medidas Ids=f(t) das soluções com diferentes valores de pH conforme apresenta a figura 40.



Figura 40: Curva lds em função de tempo para Vgs= -4,8 V e Vds= -100 mV para diferentes soluções.

A partir dos valores de lds para um tempo de t=5 s extraídos da figura 40, foi traçada a curva de sensibilidade do transistor apresentada na figura 41.



Figura 41: Curva Ids em função de pH para Vgs= -4,8 V e Vds= -100 mV e soluções de diferentes valores de pH.

A sensibilidade do sensor SGFET é de S~6 µA/pH, valor igual da medida anterior.

Em ambas as medidas apresentadas utilizando a metodologia de calibração do dispositivo, foram obtidos valores de sensibilidade de 6 µA/pH. Apesar de nos testes anteriores onde os sensores não eram calibrados, os valores de sensibilidade estarem em torno de 10 µA/pH, as medidas não apresentavam uma boa reprodutibilidade principalmente após a degradação do dispositivo, além de que, a polarização do sensor era feita de maneira arbitrária.

4.5 Seletividade do transistor SGFET.

Devido à própria estrutura dos sensores baseados em transistor SGFET, onde as cargas presentes nas soluções são armadilhadas na região do "*GAP*', a interface nitreto de silício/eletrólito aumenta a seletividade do sensor para íons de H⁺ e OH⁻.

Os íons de H⁺ e OH⁻ são chamados de íons determinantes de potencial. Estes íons são responsáveis pelas cargas de interface nitreto de silício/eletrólito devido à formação de grupos de silanol (Si-OH) formados na superfície do nitreto de silício que serão responsáveis pela variação da concentração de cargas na região de GAP do sensor SGFET.

A partir dessa teoria foram feitos alguns testes usando sensores baseados em transistores SGFET, onde foi aumentada a concentração de outros íons (K⁺, Na⁺, Cl⁻) no eletrólito para verificar o comportamento do sensor. A figura 42(F.BENDRIAA, 2005) apresenta a variação da corrente Ids=f(Vgs) para diferentes íons (íons não determinantes de potencial e íons determinantes) com a mesma concentração molar.



Figura 42: Variação da curva de transferência Ids=f(Vgs) onde a partir de água deionizada, foi adicionado 0,028 Mol/I de NaCI 0,028 Mol/I de KCI e 0,028 Mol/I de KOH (A) e 0,1 Mol/I de NaCI 0,1 Mol/I de KCI e 0,1 Mol/I de KOH (b) (F.BENDRIAA, 2005).

A figura 42 (A) apresenta a curva Ids=f(Vgs) com o sensor imerso em soluções de água DI e em soluções com 0,028 Mol/I de NaCI, água DI com 0,028 Mol/I de KCI e água DI com 0, 028 Mol/I de KOH. Verifica-se que não houve variação da curva Ids=f(Vgs) para a solução onde havia uma concentração de 0, 028 Mol/I de KCI e a solução com 0,028 Mol/I de NaCI. Constata-se que ocorre uma variação Ids=f(Vgs) só variou usado uma solução de 0,028 Mol/I de KOH, devido ao aumento de espécies OH⁻ na solução. Essa mudança influenciou diretamente a tensão de limiar do transistor conforme apresentado na equação 13 (capítulo 2). O mesmo comportamento foi observado em soluções utilizando 0,1 Mol/I de NaCI, KCI e KOH, onde a curva Ids=f(Vgs) só foi influenciada quando usada a solução de KOH, confirmando assim a seletividade a íons OH⁻.

Outra medida foi realizada para verificar o quanto a concentração de íons não determinantes influenciam as medidas de pH utilizando sensores baseados em SGFET. Primeiramente foram feitas medidas Ids=f(t) para uma solução pH=5,8 de ácido clorídrico. Em uma segunda parte dos testes, foram realizadas medidas em solução neutra de pH=7,8 onde foi adicionado pequenas quantidades de NaCl entre as medidas e analisada a variação da corrente Ids, com o aumento dessa concentração de NaCl. A figura 43 apresenta o resultado das medidas de Ids=f(t) para diferentes concentrações de NaCl.



Figura 43: Curva Ids em função das medidas para solução de pH=5,8 e pH=7,8 com diferentes concentrações de NaCI.

Na figura 43 é possível observar que não houve uma variação que pudesse influenciar as medidas de pH. Neste caso tivemos uma sensibilidade de 14 μ A/pH e fazendo uma média entre os valores de corrente das medidas onde foi adicionada NaCl à solução tivemos um desvio padrão de 1,2 μ A,variação de corrente equivalente a 8,5 % da sensibilidade do transistor nesta medida.

4.6 Medidas de monitoramento de água potável.

4.6.1 Introdução

A água constitui um bem essencial para a sobrevivência não só do homem, mas de todos os organismos de nosso planeta. Devida a essa importância a água deve ser mantida em condições adequadas, de acordo com seus diversos usos.

A utilização da água da-se em todos os setores a sociedade como na higiene, na produção industrial, na criação animal, na agricultura, na geração de energia elétrica, na navegação, na diluição de esgotos, entre outros. Devido a importância que a água exerce na sociedade o monitoramento da qualidade da água tem se tornado cada vez mais importante nos dias de hoje. Os principais parâmetros analisados na água são turbidez, coloração, concentração de ortofosfatos (PO₄³⁻), concentração de cloro (Cl⁻), concentração de Ferro (Fe²⁺) e pH (ROCHA, 2009).

Devido à quantidade de íons presentes na água potável, dentre os quais podemos citar o sódio (Na⁺), o magnésio (Mg²⁺), Cálcio (Ca²⁺), cloro (Cl⁻), potássio (K⁺), ferro (Fe²⁺) e fósforo (PO₄³⁻) (ROCHA, 2009)(José Nunes Filho, 2000) as medidas do pH utilizando o sensores baseados na tecnologia SGFET podem apresentar uma serie de problemas como deposição de Cálcio na região de "*GAP*", interferências nas medidas em conseqüência da presença de íons de Fe²⁺ ou até mesmo contaminação do dispositivo por íons de K⁺.

4.6.2 Arranjo experimental

Em nosso primeiro teste utilizando água potável, foram realizadas medidas Ids=f(t) conforme apresentada na figura 29 utilizando um Vgs= -3 V e Vds= -300 mV, valor definido a partir da calibração do transistor onde foi extraída a transcondutância do sensor para a medida em solução de pH=5,15.

As soluções foram feitas a partir de uma solução de ácido bórico com pH=5,15 chamada de solução mãe. O valor de pH era aumentado gradativamente adicionando-se a solução de partida uma solução de NaOH de pH=11. Cada vez que a solução básica era adicionada à solução mãe, o novo pH da solução era medido com um pHmetro de eletrodos combinado. Após a verificação do valor de pH com o pHmetro de eletrodos combinado era realizada uma serie de 5 medidas utilizando os sensores SGFET. Foram realizadas medidas em soluções de pH=5,15, pH=6,65, pH=7,6. Após medir as 4 soluções descritas acima, o sensor foi imerso em um Becker com água potável com valor de pH=8.

4.6.3 Resultados e discussões

As medidas de Ids=f(t) em soluções ácidas e água potável conforme descritas no arranjo experimental são apresentadas na figura 44 (a).



Figura 44: Curva Ids em função do tempo para soluções com diferentes valores de pH e água potável pH 8 para um Vgs=-3V e Vds=- 300 mV (a) curva Ids em função do pH (b).

A partir da curva apresentado na figura 44 (b), obtemos uma sensibilidade de S~7 μ A/pH.

4.6.4 Arranjo experimental para monitoramento de água.

Para as medidas de monitoramento de água potável, são feitas medidas Ids=f(t) e analisadas as correntes Ids para t= 5 s. Antes da primeira medida, foi utilizado o protocolo de calibração do sensor para definir o valor de Vgs e Vds de polarização. Realizada a calibração do dispositivo, foi iniciado o monitoramento durante longos períodos de tempo.

A aquisição dos dados para cada intervalo de tempo foi realizada automaticamente no equipamento Hp4155 graças a uma interface desenvolvida no IETR por Sagazan e Marsollier (ROBIN, 2009) onde, a partir de um arquivo de extensão MES salvo em um servidor dedicado, era possível determinar o intervalo entre as medidas e o tempo total da análise.

4.6.5 Resultados e discussões.

Com base no sistema desenvolvido por Marsollier, foi realizado o monitoramento de água potável durante 18 horas com medidas a cada 45 minutos utilizando Vgs= -4,6 V e Vds = -100 mv. Os valores de Vgs e Vds foram definidos através da transcondutância do sensor em medidas de solução de pH=4,9. A figura 45 apresenta a curva Ids em função do tempo utilizada no monitoramento de água durante 18 horas.



Figura 45: Curva lds em função do tempo utilizada no monitoramento de água potável utilizado sensores SGFET durante 18 horas para um Vgs= -4,6 V e um Vds= -100 mV.

O pH da água foi medido no inicio do monitoramento e após as 18 horas de teste usando um pHmetro convencional de eletrodos combinado. Durante as 18 horas de monitoramento a água variou de pH 8,1 para pH 8,3, variação que provavelmente ocorreu após oito horas de monitoramento onde houve uma variação da corrente Ids do sensor SGFET. Para verificar se não havia ocorrido nenhuma deposição de cálcio na região do GAP ou qualquer outro dano ao sensor, após as 18 horas de monitoramento, foi realizada a uma medida em solução básica de pH=9,4.

A partir dos 4 valores de pH apresentados na figura 45, é possível traçar a sensibilidade do sensor SGFET durante o monitoramento de água. A figura 46 apresenta a curva lds em função do pH usada para o cálculo da sensibilidade.



Figura 46: Curva lds em função de pH.

A partir dos dados apresentados na figura 46, foi obtida uma sensibilidade S~6,1 µA/pH, valor de sensibilidade próximo aos obtidos na medidas anteriores.

Após o desempenho satisfatório do sensor em relação à sensibilidade e estabilidade das medidas durante as 18 horas de monitoramento, estendemos o monitoramento da água apresentado anteriormente para cento e trinta e cinco horas (5,6 dias).

Para a realização dessa medida, o pH da água foi monitorado em paralelo utilizando um pHmetro baseado na tecnologia ISFET. O pHmetro foi usado algumas vezes durante o monitoramento para melhor precisar a variação do pH da água que inicialmente possuía pH=7,8. Após a calibração do dispositivo em solução ácida, o sensor foi imerso em um Becker com água potável e foram feitas medidas Ids=f(t) onde foram analisados os valores da corrente Ids para t=5 s. A figura 47 apresenta a evolução da corrente Ids durante cento e trinta e cinco horas de monitoramento com medidas de corrente a cada trinta minutos.



Figura 47: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 140 horas para um Vgs= -4,8 V e um Vds= -100 mV.

Apesar do monitoramento ter sido planejado para ser continuo, durante cento e trinta e cinco horas, o processo foi suspenso algumas vezes e recomeçado após algumas horas para verificar como o sensor se comportava quando era recomeçado o monitoramento. Durante esses intervalos o pH da água era medido utilizando um pHmetro ISFET. A primeira medida de pH utilizando o pHmetro ISFET foi realizada após sessenta horas de teste onde o pH da solução não variou. Após as sessenta horas de medidas, o sensor ficou imerso na água durante vinte horas sem ser polarizado e sem ser calibrado, após as vinte horas em repouso uma nova medida de pH foi realizada na água utilizando o pHmetro ISFET. Notou-se uma variação do pH da água de pH=7,8 para pH=8,0, variação também detectada pelo nosso dispositivo quando o teste foi recomeçado onde a corrente Ids apresentou uma variação.

O monitoramento continuou com medidas a cada trinta minutos durante mais quatro horas, onde o teste novamente foi interrompido e reiniciado após dez horas. Nesse período foram feitas medidas do pH da água com o pHmetro ISFET, onde valor do pH da água não variou.

Nas últimas horas de teste (a partir de noventa e cinco horas ate cento e trinta e cinto horas) o sensor foi retirado do becker onde estava sendo realizado o monitoramento da água, e mergulhado em outro becker com uma solução ácida de pH=4,75 (após cento e treze horas de teste), após a medida realizada em solução ácida, o transistor voltou para o becker com água potável continuando o monitoramento por mais vinte e uma horas.

Após cento e trinta e cinco horas de monitoramento, foi adicionado à água uma solução de ácido bórico fazendo com que o pH da água variasse de pH=8,0 para pH=5,6. A partir da variação do pH da água e da imersão do sensor em solução ácida de pH=4,75, foi possível traçar a sensibilidade do sensor durante este teste de monitoramento conforme apresenta a figura 48.



Figura 48: Curva de Ids em função de pH traçada a partir dos dados apresentados na figura 47.

A partir dos dados da figura 48, obtivemos uma sensibilidade S= 5,9 μ A/pH, valor próximo da sensibilidade em todos as condições de medidas com o uso do procedimento de calibração.

O sensor SGFET apresentou uma boa reprodutibilidade em todos os experimentos realizados.

5 Sistema autônomo de medidas.

5.1 Desenvolvimento do sistema.

Utilizando a matriz de sensores SGFET apresentada no item 3.1.1, foi projetado um sistema de medidas portátil de pH, simples e de baixo custo. A figura 49 apresenta um desenho esquemático do sistema de medida utilizando matrizes de sensores SGFET.



Figura 49: Desenho esquemático do sistema autônomo de medidas.

O sistema autônomo de medidas foi dividido em 6 blocos descritos abaixo:

- Microcontrolador;
- Circuitos de polarização do sensor SGFET;
- Matriz de endereçamento;
- Matriz SGFET;
- Interface gráfica com usuário.

Esse sistema tem como objetivo fornecer uma alternativa simples e barata para a realização de medidas utilizando os sensores SGFET.

Neste sistema, a interação com o usuário é feita através de um LCD (Liquid Cristal Display) e/ou através do Hiperterminal do "windows", o que permite a comunicação do sistema autônomo de medidas com outros computadores. A figura 50 apresenta uma imagem do sistema autônomo de medidas.



Figura 50: Imagem do sistema autônomo de medidas.

O sistema foi projetado de maneira para que o usuário tenha como opção, escolher um sensor da matriz para a realização da medida, ou escolher a opção varredura automática, onde o software desenvolvido realiza automaticamente a aquisição de dados em cada um dos sensores da matriz, armazenando esses dados.

5.1.1 Matriz de transistores SGFET.

O primeiro projeto do sistema autônomo de medidas foi previsto para se utilizar a matriz 3 x 3 e/ou a matriz 7x7. A figura 51 apresenta o "*layout*" da matriz de sensores SGFET 3 x 3 (A) e o "*layout*" da matriz de sensores SGFET 7 x 7.



Figura 51: Layout da matriz SGFET 3x3 (A) e layout da matriz SGFET 7x7 (B).

Em ambas as matrizes, as trilhas na horizontal ligam todos os drenos dos sensores de uma mesma linha. O mesmo ocorre com as trilhas na vertical que ligam todas as portas dos sensores de uma mesma coluna. Logo, para polarizar um determinado sensor da matriz basta verificar sua posição na matriz e polarizar a linha do dreno e a coluna da porta correspondente. Todas as fontes dos sensores estão interligadas.

Com o uso de matrizes de sensores SGFET em medidas de pH, esperamos aumentar a confiabilidade e a reprodutibilidade das medidas. Com o arranjo matricial, esperamos obter algumas vantagens como:

- Identificação e eliminação de sensores defeituosos a partir de comparação entre as medidas realizadas nos sensores da matriz

- Realização de uma média das medidas, aumentado a confiabilidade;
- Redução do desvio médio padrão nas medidas de pH;
- Aumento do coeficiente R².

5.1.2 Microcontrolador.

Foi utilizado um microcontrolador da família PIC 18f4520 auxiliado pelo kit demo "*PICDEM 2 PLUS*" da Microchip. A figura 52 apresenta o Kit demo da Microchip.



Figura 52: Imagem do kit demo PICDEM 2 PLUS da Microchip.

O Kit da Microchip possui três botões de controle (1 botão de reset e dois botões que serão usados para navegar no menu apresentado no LCD), um LCD de 2 linhas de 16 caracteres por linha e uma saída/entrada serial RS232, que será usada para comunicação entre o nosso sistema de medidas e um computador facilitando a aquisição e tratamento dos dados.

A opção de medidas utilizando a varredura automática ou a medida utilizando um sensor especifico da matriz é definida pelo usuário através de um menu que é apresentado no LCD. A figura 53 apresenta um diagrama com as opções do menu do sistema autônomo de medidas.



Figura 53: Diagrama apresentando opções do menu do sistema autônomo de medidas.

A primeira opção apresentada pelo diagrama do menu é chamada de aquisição de dados manual. Nesta opção, o usuário deve escolher o sensor indicando a linha e a coluna (dreno e porta) que será polarizado. Após a escolha do dispositivo, serão escolhidos os valores de polarização desse sensor.

Na opção chamada aquisição de dados automática, só é preciso escolher os valores de polarização do sensor e o próprio sistema irá fazer a varredura da matriz apresentando para o usuário os resultados das medidas de cada sensor. O conversor A/D utilizado foi o AD 7893 de 12 bits (Devices, 1997).

5.1.3 Matriz de endereçamento dos transistores SGFET.

A matriz de endereçamento dos sensores SGFET é composta por 2 multiplexadores DG408 que são controlados por 6 portas do microcontrolador. A figura 54 apresenta o diagrama de como os CIs foram usados em nosso sistema.



Figura 54: Desenho esquemático da utilização do multiplexador DG408.

Temos um multiplexador para controlar a escolha da porta do sensor e outro multiplexador para controlar a escolha do dreno. Cada saída do multiplexador é ligada as trilhas que polarizam os drenos e as trilhas que polarizam as colunas das portas dos sensores na matriz SGFET.

5.1.4 Circuito de polarização do transistor SGFET

Diversos circuitos de polarização foram estudados (Jinbao Wei, 2005)(Bhusana Premanode, 2007)(Wen-Yaw Chung, 2006). Foi escolhido para a polarização dos sensores SGFET o circuito apresentado na figura 55 que foi utilizado por Morgenshtein e Palán (MORGENSHTEIN, 2003) (Palán, 2002).



Figura 55: Circuito de polarização do sensor SGFET (MORGENSHTEIN, 2003) (Palán, 2002).

Na figura 55, os valores das fontes de corrente Is1 e Is2 são definidos pelo usuário através do menu apresentado na figura 54. A primeira fonte de corrente Is1 irá definir a corrente Ids do sensor SGFET e a fonte de corrente Is2 em série com a resistência Rds irá definir o valor de Vds do sensor.

Como a tensão de polarização da porta (Vg), o valor de tensão entre fonte e dreno (Vds) e a corrente Ids do sensor são constantes, a tensão Vgs irá se ajustar automaticamente quando houver uma variação do pH da solução (MORGENSHTEIN, 2003)(Palán, 2002).

5.2 Medidas iniciais com o sistema autônomo de medidas.

Após apresentar os componentes de nosso sistema autônomo de medidas, serão apresentadas algumas medidas realizadas com nosso sistema utilizando as matrizes 3 x 3.

Para os testes utilizando o sistema autônomo de medidas, foi preparada uma soluções de ácido bórico chamada de solução mãe (HBr + H₂O DI), com pH=4. O pH dessa solução foi aumentado gradativamente adicionando uma solução básica (NaOH + H₂O DI) de pH=13 à solução mãe. O novo valor do pH da solução era medido através de um pHmetro ISFET. Após a medida do valor de pH, o pHmetro ISFET é retirado da solução e o sensor SGFET é imerso na solução para realizar a medida.

Para definir a tensão da porta do sensor foi utilizado o protocolo de calibração. A condição obtida foi de Vg= -3 V, Ids= - 20 µA e um Vds= -1 V. O microcontrolador foi programado para que a medida de cada transistor da matriz não passe de seis segundos com intervalos de tempo entre as medidas de aproximadamente um minuto.

A figura 56 apresenta o histograma da tensão Vgs para os 9 sensores da matriz SGFET obtidas a partir de medidas realizadas em solução ácida de pH=4.





Foram realizadas mais 5 medidas onde o pH das soluções variaram desde soluções de ácido bórico com pH=4, a soluções de ácido bórico + NaOH com pH=7,6. A figura 57 abaixo apresenta o histograma da tensão Vgs para os 9 sensores da matriz SGFET obtidas a partir de medidas realizadas em solução ácida de pH=7,6.


Figura 57: Histograma da tensão Vgs para os 9 sensores da matriz SGFET obtidas a partir de medidas realizadas em solução ácida de pH=7,6 para Vg= -3 V, Ids= - 20μ A e um Vds= -1 V.

Se fizermos a diferença entre os valores de Vgs apresentados nas duas medidas (figura 56 e figura 57), é possível verificar quais sensores da matriz não estão funcionando corretamente. A figura 58 abaixo apresenta a diferença entre as medidas.



Figura 58: Histograma da tensão Vgs para os 9 sensores da matriz SGFET obtidas a partir diferença entre os valores de Vgs das soluções de pH=4 e soluções pH=7,6.

Observamos que quatro sensores da matriz (sensor equivalente a Porta 1 e Dreno 3, Porta 2 e Dreno 1, Porta 2 e Dreno 3 e Porta 3 e Dreno 3) apresentaram algum problema, pois o valor de ΔVgs desses sensores foi de 0 V, ou seja, os sensores não estão funcionando corretamente.

Neste primeiro teste, identificamos quatro sensores defeituosos de nossa matriz SGFET, sensores que serão desconsiderados em nossa análise. Desta forma, é possível traçar o histograma que apresenta a tensão Vgs obtidas a partir de medidas realizadas em soluções com diferentes valores de pH utilizando somente os sensores validos da matriz SGFET, conforme apresenta a figura 59.



Figura 59: Medidas de pH utilizando os sensores validos da matriz SGFET.

Na figura 59 é possível observar a evolução da tensão Vgs para as soluções com diferentes valores de pH nos cinco sensores restantes da matriz SGFET. É possível observar também, que a resposta da tensão Vgs para uma solução de pH varia de um sensor para outro dentro da matriz. Com base nessa observação foram analisadas individualmente as medidas de pH e as sensibilidades de cada sensor da matriz SGFET. A figura 60 apresenta a curva Vgs em função de pH das medidas de pH realizadas nos 5 sensores válidos da matriz para uma polarização de Vg= -3 V, Ids= - 20 µA e um Vds= -1 V.



Figura 60: Curva Vds em função de pH para medidas realizadas nos 5 sensores válidos da matriz 3 x 3 .

A sensibilidade de cada sensor assim como o coeficiente de correlação R² é apresentado na tabela 4.

Sensor	Sensibilidade	R²
Sensor 1	598 mV/pH	0,92
Sensor 2	635 mV/pH	0,89
Sensor 3	664 mV/pH	0,94
Sensor 4	715 mV/pH	0,92
Sensor 5	590 mV/pH	0,91

Tabela 4: Relação entre Sensibilidade e R² dos sensores da matriz IETR 3x3.

A sensibilidade dos sensores da matriz teve uma variação de Δ S= 125 mV/pH assim como uma variação de Δ R²=0,04 essa variação de sensibilidade entre os diferentes sensores da matriz nos permite trabalhar os dados de maneira a minimizar o erro nas medidas de pH. A figura 61 abaixo apresenta uma comparação entre as curvas Vgs em função do pH entre o sensor 2 e o sensor 4 da matriz.



Figura 61: Comparação entre as curvas Ids em função de pH entre o sensor 2 e sensor 4 da matriz 3x3.

Além de obter uma sensibilidade e o valor de R² diferente para cada sensor, na figura 61 também podemos observar uma variação entre os erros das medidas de pH para os diferentes sensores, onde é possível observar no sensor 2 uma variação de aproximadamente 35% na medida de pH 5,8, fato que não se repetiu para a medida do sensor 4.

Como no uso de matrizes SGFET são analisados os resultados das medidas de pH para mais de 1 sensor, é possivel minimizar o erro das medidas e a variação Δ S e Δ R² a partir de um tratamento de dados que pode ser realizado diretamente via programação do microcontrolador.

Como primeiro tratamento, podemos determinar uma tolerância máxima de erro durante a medida, caso essa tolerância seja ultrapassada o software invalida diretamente o resultado obtido.

Também podemos realizar uma média entre todos valores de Vgs obtidos nas medidas de pH e apresentar uma nova curva Vgs em função do pH onde seria recalculada a sensibilidade do sensor assim como o R². A figura 66 apresenta o resultado do tratamento de dados utilizando a média entre os 5 sensores SGFET válidos durante a medida de pH.



Figura 62: Curva Vgs em função do pH traçada a partir da media entre todos os valores de Vgs obtidos em medidas com sensores válidos da matriz SGFET.

Com o tratamento de dados apresentado na figura 62, obtivemos uma sensibilidade de S~ 635 mV/pH e um R² = 0,94. Analisando a sensibilidade obtida com a média entre os 5 sensores e comparando com os sensores individualmente, 60% da medidas individuais tinham valores de sensibilidade igual ou inferior a S~635 mV/pH e a analisando o R², notamos que 80% das medidas obtiveram um R² inferior a 0,94.

Após o bom desempenho apresentado pelo tratamento de dados utilizando a média entre as medidas realizadas nos transistores SGFET, começou a será projetada uma nova versão do sistema autônomo de medidas adaptada a matriz de transistores SGFET 7 x 7 fabricada pela MHS.

Apesar do sistema autônomo de medidas para a matriz 7 x 7 da MHS ainda não estar pronto, foram realizadas medidas Ids=f(t) de curta duração em soluções de pH=4,6 e pH=6,5 de HCI para cada sensor dessa matriz. A figura 63 apresenta um histograma com os valores da corrente Ids para cada sensor da matriz SGFET durante as medidas em solução pH 4,6.





No histograma apresentado na figura 63 foi possível observar que mesmo para a matriz fabricada pela MHS há uma variação entre as medidas de cada transistor da matriz. Uma segunda medida foi realizada utilizando uma solução de pH 6,5. A figura 64 apresenta um histograma com os valores da corrente Ids para cada sensor da matriz SGFET durante as medidas em solução pH 6,5.



Figura 64: Histograma da tensão Ids para os 49 sensores da matriz SGFET obtidas a partir de medidas realizadas em solução ácida de pH=6,5 para Vgs=-3V e Vds = -100 mV.

A figura 64 apresentou a medida realizada pela matriz dos 49 transistores fabricada pela MHS. Foi verificado que houve uma variação da corrente Ids medida na solução, no entanto, a variação entre as medidas é muito maior que a variação

apresentada na figura 63. Para realizar uma análise sobre as medidas, foi calculada a sensibilidade entre as medidas apresentadas na figura 63 e as medidas apresentadas na figura 64. A figura 65 apresenta a sensibilidade da matriz 7 x 7 de sensores SGFET.



Figura 65: diferença entre as medidas realizadas na figura 63 e as medidas realizadas na figura 64.

Na figura 65, podemos observar que os transistores ligados a Porta 3 tiveram uma sensibilidade superior em relação as outras sensibilidades apresentadas pela matriz SGFET com um valor médio de S~4,4 uA/pH valor 4 vezes superior que a média da sensibilidade apresentada nos sensores da Porta 1 onde o valor da sensibilidade foi de S~0,96 uA/pH. Essa variação de sensibilidade pode ter ocorrido em conseqüência da calibração da medida ter sido realizada utilizando o sensor localizado na Porta 3 e Dreno 4 e os sensores situados em outras posições na matriz não possuírem um mesmo valor de tensão de limiar. Outra possibilidade é o fato das medidas terem sido realizadas em soluções com valores entre pH 4,6 e pH 6,5, região ácida onde houve uma maior variação entre as medidas apresentadas nesta tese.

6 Conclusões

Neste trabalho, foram estudados e caracterizados sensores SGFET com intuito de utilizá-lo em aplicações de medidas de pH e monitoramento de água.

Nos primeiros testes experimentais, foram realizadas medidas de Vds=f(t), para uma corrente Ids e uma tensão Vgs constantes. Utilizando essa polarização foi obtido uma sensibilidade de S=30 mV/pH, valor inferior ao pontecial de Nernst, e inferior a medidas de pH realizados anteriormente utilizando a tecnologia SGFET.

Um segundo arranjo experimental foi apresentado onde as medidas de Ids=f(Vgs) para um valor de Vds constante e um Vgs variando de 5 V à -5 V. A sensibilidade do sensor SGFET era extraído a partir da tensão Vgs de cada solução medida usando como referência uma corrente Ids chamada de I₀.

As medidas usando este segundo arranjo experimental apresentaram valores de sensibilidade de ate 449 mV/pH, valor 7 vezes superior ao potencial de Nernst. Apesar da grande sensibilidade, as medidas utilizando este arranjo experimental, não apresentaram uma boa estabilidade, além de ser muito difícil escolher uma corrente I_0 usada como referência, pois com a degradação do dispositivo, temos uma variação da tensão de limiar do transistor.

Com intuito de reduzir os problemas de instabilidade do sensor SGFET, apresentamos o arranjo experimental onde eram realizadas medidas Ids=f(t) para Vds e Vgs constantes. Com o uso da tensão Vgs constante, esperávamos reduzir os problemas de instabilidade durante as medidas provavelmente causadas por cargas móveis na superfície do Si3N4 aumentando assim a estabilidade da medida.

Nestes testes, foram apresentados duas metodologias de medidas Ids=f(t). Na primeira metodologia, as tensões Vgs e Vds eram aplicadas ao sensor durante longos períodos de tempo (no mínimo mais de 50 minutos) e apesar do dispositivo apresentar uma sensibilidade de S= 13,5 µA/pH as medidas tiveram uma grande dispersão entre os pontos o que diminuiu o coeficiente de correlação R². Este aumento da dispersão das medidas provavelmente foi conseqüência da degradação do dispositivo atribuída a diversas causas como:

- deposição de resíduos na superfície do dispositivo,;

- formação de bolha de ar no "GAP" do dispositivo;

 formação/deposição de uma camada de material ou carga sobre o canal do sensor.

Para reduzir os efeitos da degradação do dispositivo, foi mudada a metodologia de testes, onde o sensor era polarizado com Vgs e Vds constante durante 5 segundos. Utilizando este tipo de polarização, reduzimos a degradação do dispositivo durante as medidas. No entanto, ainda continuávamos com problemas de reprodutibilidade da sensibilidade, problema que foram solucionados com o desenvolvimento do protocolo de calibração do dispositivo.

O protocolo de calibração serve para determinar os valores das tensões de polarização do sensor SGFET durante a medida de pH. Com o uso do protocolo de calibração obtivemos uma boa reprodutibilidade da sensibilidade dos sensores SGFET obtendo valores de S= 6 µA/pH independente dos valores de polarização ou soluções usadas para a realização das medidas.

Posteriormente, foram realizadas medidas de monitoramento do pH da água durante períodos que chegaram a cento e trinta e cinco horas.Todas as medidas de pH realizadas nos teste de monitoramento de água, usaram os protocolos de calibração do dispositivo e obtiveram como resultado sensibilidade de S~ 6 µA/pH, além de que em todos os teste de monitoramento de água, a corrente Ids do sensor se manteve estável durante todas as medidas.

Após realizar diversas medidas experimentais e desenvolver um protocolo de calibração, iniciou-se a o desenvolvimento do sistema de medidas autônomo utilizando as matrizes de sensores SGFET. Com o sistema de medidas, é possível polarizar individualmente todos os sensores da matriz SGFET, analisar e salvar os dados provenientes dessa medida.

Nas primeiras medidas utilizando esse sistema, foram obtidos valores de sensibilidade que variaram de 590 mV/pH ate 715 mV/pH valores 10 vezes superiores ao potencial de Nernst.

Além da alta sensibilidade, o uso do sistema autônomo de medidas apresentou vantagens como: identificação e eliminação de sensores defeituosos a partir de comparação entre as medidas e aumento da confiabilidade da medida a partir do tratamento das medidas obtidas para cada sensor da matriz.

7 Trabalhos futuros

Através do presente estudo, constatou-se a viabilidade do desenvolvimento de um sistema autônomo de medidas de pH e monitoramento de água portável através de sensores SGFET. Para aprimorar o trabalho apresentado, faz-se necessário a realização de alguns trabalhos:

- Estudo da causa da degradação dos dispositivos;
- Medidas de pH a partir da transcondutância dos sensores SGFET;
- Teste de reprodutibilidade do sistema autônomo de medidas;
- Uso do sistema autônomo de medidas em monitoramento de água potável;
- Validação do sistema autônomo de medidas junto a indústria.

8 Bibliografia

A Karthigeyan, R P Gupta, K Scharnagl, M Burgmair, S K Sharma and I Eisele. 2002. A room temperature HSGFET ammonia sensor based on iridium oxide thin film. *Sensors and Actuators B.* 2002, Vol. 85, pp. 145-153.

A. L. Bugnolli, P. R. O. Lasso, L. M.Rabello. 1997. RECOMENDAÇÃO TÉCNICA. *CUIDADOS BÁSICOS COM PEAGÔMETROS.* s.l. : Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1997.

A.Brett, Ana Maria Oliveira Brett e Christopher M. 1996. *Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações.* Coimbra : Almedina, 1996. 9724009726 .

Ademário Íris da Silva Jr, Hiram da Costa Araújo Filho, Reinaldo Carvalho Silva. 2000. TESTES DE DESEMPENHO DE ELETRODOS: ELETRODOS DE REFERÊNCIA. *Química nova.* 23, 2000, Vol. 4, pp. 512-517.

Afonso, Michelle da silva Gama e Júlio Carlos. 2007. De Svante Arrhenius ao Pegâmetro Digital: 100 anos de medida de acidez. *Quimica Nova.* 2007, Vol. 30, 1, pp. 232-239.

Afonso, Michelle da Silva Gama e Júlio Carlos. 2007. De Svante Arrhenius ao Pegâmetro Digital: 100 anos de medida de acidez. *Quimica Nova.* 2007, Vol. 30, 1, pp. 232-239.

alliance Technical Sales, Inc. A GUIDE TO pH MEASUREMENT - the theory and practice of laboratory pH applications. Illinois : s.n.

Alliance Technical Sales, Inc. A GUIDE TO pH MEASUREMENT - the theory and practice of laboratory pH applications. Illinois : s.n.

Bhusana Premanode, Nawat Silawan, Wai Pan Chan, Chris Toumazou. 2007. A composite ISFET readout circuit employing current feedback. *Sensors and Actuators B.* 127, 2007, pp. 486–490.

Carvalho, Geraldo Camardo de. 1997. Química moderna. São Paulo : Scipione, 1997. 85-262-3020-4.

Cechelero, Gustavo Sampaio e Silva. 2007. Sensores eletroquimicos para detecção de íons e medidas de pH baseados em filmes de Silício poroso. *Dissertação apresentada a escola politécnica da Universidade de São Paulo.* 2007.

Chen, Hai-xu, et al. 2010. Colorimetric optical pH sensor production using a dual-color system. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2010, Vol. 146, pp. 278-282.

Christian, T.A. Kelly G.D. 1984. Amperometric determination of glycerol and triglycerides using an oxygen electrode. *Analyst.* 1984, Vol. 109, pp. 453 - 456.

D. E. Yates, S. Livine and T. W. Healy. 1974. Site-binding model of the electrial double layer at the oxide/water interface. *J. Chem. Sot. Farnduy Trans.* 1974, Vol. I, 70, pp. 1807-1818.

DA SILVA RODRIGUES B., DE SAGAZAN O., CRAND S., LE BIHAN F., MOHAMED BRAHIM T., MORIMOTO N.I. 2009. Development of suspended gate field effect transistors array-based microsystem for pH measurements. *Proc IEEE SEnsor.* 2009, p. Proc IEEE SEnsor. Digital Object Identifier : 10.1109/ICSENS.2009.5398502.

Da Silva Rodrigues, B. De Sagazan, O. Crand, S. Le Bihan, F. Mohammed-Brahim, T. Morimoto, N. Development of suspended gate field effect transistors arraybased microsystem for pH measurements. *Proc IEEE SEnsor 2009.* Digital Object Identifier : 10.1109/ICSENS.2009.5398502, pp. 1623 - 1627.

Devices, Analog. 1997. Datasheet AD7893. 1997.

Ellis, Keith J. 1978. Mereury contamination during pH measurement and its effect on creatine kinase activity. *Analytical Biochemistry*. 1978, Vol. 91, 1, pp. 224-229.

Estrela, Carlos, et al. 1994. Estudo do efeito biológico do pH na atividade de enzimática de bacterias anaeróbicas. *Revista da Faculdade de Odontologia de Bauru.* 20, 1994, Vol. 4, pp. 31-38.

F. BENDRIA, A.C. SALAÜN, H. MAHFOZ-KOTB, T. MOHAMMED-BRAHIM, O. BONNAUD. 2004. Capteur pour la détection et/ou la mesure d'une concentration de charges contenues dans une ambiance, utilisation et procédé de fabrication correspondants. 0407583 France, 07 de juillet de 2004. Extensions internationales : USA 2006, Japon 2006, Dubaï 2008.

F. BENDRIAA, F. LE BIHAN, A.C. SALAÜN, T. MOHAMMED-BRAHIM, O. BONNAUD. 2005. Highly pH Sensitive Suspended-Gate Silicon Thin Film Transistor (ISTFT). *Thin Film Transistor Technology VII. The ElectroChem. Soc.* 2005, Vols. 2004-15, pp. 284-288.

F. BENDRIAA, F. LE BIHAN, A.-C. SALAÜN, T. MOHAMMED-BRAHIM, O. BONNAUD. 2006. Study of mechanical maintain of suspended bridge devices used as pH sensor. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 352 (9-20), 2006, pp. 1246-1249.

F.BENDRIAA. 2005. CONCEPTION ET FABRICATION DE TRANSISTORS A EFFET DE CHAMP A GRILLE SUSPENDUE UTILISABLES DANS LA DETECTION D'ESPECES CHIMIQUES OU BIOLOGIQUES. *Tese de doutorado apresentada a Universidade de Rennes I - França.* 2005.

Flanagan, J. F. Lynch and Ted B. 1973. An Investigation of the dynamic Equilibrium between Chemisorbed and Absorbed Hydrogen in the Palladium/Hydrogen System. *The Journal of Physical Chemistry.* 1973, Vol. 77, 22, p. 2628.

G F Blackburn, M Levy, and J Janata. 1983, . Field-effect transistor sensitive to dipolar molecules. 1983, , Vol. 43, pp. 700-771.

G. F. Blackburn, M. Levy, and J. Janata. 1983. Field-effect transistor sensitive to dipolar molecules. *Appl. Phys. Lett.* 1983, Vol. 43, pp. 700-771.

Galster, H. 1991. *pH Measurements: fundamentals, methods, applications, instrumentation.* s.l.: VCH, 1991. 3527282378.

GARDNER, JULIAN W. 1991. Detection of Vapours and Odours from a Multisensor Array Using Pattern Recognition Part 1. Principal Component and Cluster Analysis. *Sensors and Actuators B.* 1991, Vol. 4, pp. 109-115.

Gava, Altanir. 1998. PRINCIPIOS DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. s.l.: Nobel, 1998. 8521301324.

Guiseppi-Elie, Norman F. Sheppard and Anthony. 1998. pH Measurement. [A. do livro] ElieJohn G. Webster. *The Measurement, Instrumentation and Sensors Handbook on CD-ROM.* University of Wisconsin, Madison, USA : s.n., 1998.

H. Mahfoz-Kotb, A. C. Salaum, F. Bemdriaa, F. le Bihan, T. Mohammed-Brahim, J. R.Morante. 2006. Sensing sensibility of surface micromachined suspended gate polysilicon thin film transistors. *Sensors and Actuators B.* 2006, Vol. 118, pp. 243-248.

H. MAHFOZ-KOTB, A.C. SALAÜN, T. MOHAMMED-BRAHIM, O. BONNAUD. 2003. Airgap polysilicon TFT for sensor application. *IEEE ED Let.* 2003, Vol. 24, 3, pp. 165-167.

Haselof, Eilhard. 2000. Latch-Up, ESD, and Other Phenomena. TEXAS INSTRUMENTS - Application Report. 2000. SLYA014A.

I Lundström, A S Shivaraman, C M Svensson and L Lundkvist. 1975. Hydrogen sensitive MOS field effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* 1975, Vol. 26, pp. 55-57.

I. Eisele, T. Doll and M. Burgmair. 2001. Low power gas detection with FET sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2001, Vol. 78, 1-3, pp. 19-25.

J. A. Martino., M. A. Pavanello., P. B. Verdonck. 2003. *Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS.* São Paulo : Pioneira Thomson Learning, 2003. 852210347X.

Janicki M, Daniel, M, Szermer, M and Napieralski, A. 2004. Ion sensitive field effect transistor modelling for multidomain simulation purposes. *Microelectronics Journal*. 2004, Vol. 35, 10, pp. 831-840.

Jinbao Wei, Haigang Yang, Hongguang Sun, Zengjin Lin, Shanhong Xia. 2005. A Fully CMOS-integrated pH-ISFET Interface Circuit. ASICON 2005. *6th International Conference On ASIC.* 24-27, 2005, Vol. 1, 365 - 367.

José Nunes Filho, Antonio Raimundo de Sousa, Vital Artur de Lima e Sá, Berthyer Peixoto Lima. 2000. Relação entre a concentração de íons e a salinidade de águas subterrânesa e superificiais, visando à irrigação, no sertão de Pernambuco. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental.* V.4, 2000, Vol. n 2, pg 189-193.

Juliana Cristina A. Cabral, João Paulo A. Silva, Inês C. Roberto. 2009. INFLUÊNCIA DO pH NA PRODUÇÃO DE ETANOL POR Pichia stipiti. *IX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação*. 2009. Katsube, T. Shimizu, M. Hara, M. Matayoshi, N. Miura, N. Yamazoe, N. 1991. New semiconductor glucose sensor using sputtered LaF3 film. *Solid-State Sensors and Actuators*. 1991, pp. 78-81.

Keith Man-Chung Wong, Wing-Suen Tang, Xiao-Xia Lu, Nianyong Zhu, and Vivian Wing-Wah Yam. 2005. Functionalized Platinum(II) Terpyridyl Alkynyl Complexes as Colorimetric and Luminescence pH Sensors. *Inorg. Chem.* 44, 2005, Vol. 5, pp. 1492–1498.

Kohjl Mltsubayash, t Kenji Yokoyama, Toshlfuml Takeuchl, and Isao Karube. **1994.** Gas-Phase Biosensor for Ethanol. *Anal. Chem.* 1994, Vol. 66, pp. 3291-3302.

Kotb, H. 2004. Microstructures en silicium polycristallin déposé sur verre. Application à la réalisation et la caractérisation de transistors en couche mince à grille suspendue. *Tese de doutorado apresentada a Universidade de Rennes I.* 2004.

Kotb, Hicham. 2004. Microstructures en silicium polycristallin déposé sur verre. Application à la réalisation et la caractérisation de transistors en couche mince à grille suspendue. *Tese apresentada ao Instituto de eletronica e telecomunicações de Rennes (IETR).* 2004.

Lal, R. 1992. Integrated biosensors: promises and problems. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*. 1992, Vol. 27, pp. 121-140.

Lewis, F.A. 1990. Solubility of hydrogen in metals. *Pure & Appl. Cherm.* 1990, Vol. 62, 11, pp. 2091-2096.

LIPTAK, BELA G. 1994. Analytical Instrumentation. Stamford : CRC PRESS, 1994. 0801983975.

M. Harnois, O. De Sagazan, A. Girard, A-C. Salaün, T. Mohammed-Brahim. 2007. LOW CONCENTRATED DNA DETECTION BY SGFET. *The 14th International Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems.* 2007, pp. 1983-9187.

Maria Lourdes S. ABULARACH, Carlos E. ROCHA, P.E. de FELÍCIO. CARACTERÍSTICAS DE QUALIDADE DO CONTRAFILÉ (m. L. dorsi) DE TOUROS JOVENS DA RAÇA NELORE. *Ciênc. Tecnol. Aliment.* Vol. 18, 2.

Markus Schweizer-Berberich, Josef Goppert, Andreas Hierlemann, Jan Mitrovics, Udo Weimar, Wolfgang Rosenstiel, Wolfgang Gopel. 1995. Application of neuralnetwork systems to the dynamic response of polymer-based sensor arrays. *Sensors and Actuators B.* 1995, Vol. 26, 27, pp. 232-236.

Miwa, Adriana Cristina Poli. 2003. Comparação e avaliação dos metodos cloridrometricos utilizados para determinação de proteinas em lagoas de establização. *Dissertação apresentada a Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo.* 2003.

MORGENSHTEIN, ARKADIY. 2003. DESIGN AND METHODOLOGY OF ISFET (ION SENSITIVE FIELD EFFECT TRANSISTOR) MICROSYSTEMS FOR BIO-TELEMETRY. *Tese apresentada ao Instituto de tecnologia de Israel.* 2003.

P.Bergveld. 2003. ISFET, Theory and Practice. 2003.

Palán, Bohuslav. 2002. Conception de microcapteur pH-ISFET faible bruit et d'indutances integrees suspendues a fort facteur de qualite Q. *Tese em cotutela apresentada a Universidade de Grenoble.* 2002.

Peres, Francisco Javier Ramirez-Fernandez e Hanrique Estanislau Maldonado. Sensores de Gás. [A. do livro] Cap. 6 apostila do Dep. Sistemas Eletrônicos EPUSP.

Pessa, Rogério P. 1994. *Manual de treinamento- Instrumentação basica para controle de processos.* Centro de treinamento Smar : s.n., 1994.

Ramirez-Fernandez, Francisco Javier e Peres, Henrique Estanislau Maldonado. Sensores de Gás. [A. do livro] Cap. 6 apostila do Dep. Sistemas Eletrônicos EPUSP.

Relação entre a concentração de íons e a salinidade de águas subterrânesa e superificiais , visando à irrigação, no sertão de Pernambuco. José Nunes Filho, Antonio Raimundo de Sousa, Vital Artur de Lima e Sá, Berthyer Peixoto Lima. 2000. Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental : v.4, 2000, Vol. 2, pp. 189-193.

RELAÇÕES ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ÍONS E A SALINIDADE DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS, zdfdfd. José Nunes Filho, Antonio Raimundo de Sousa, Vital Artur de Lima e Sá, Berthyer Peixoto Lima.

ROBIN, MARSOLLIER. 2009. AUTOMATISATION D'UN BANC DE CARACTERISATION. *Relatorio de estágio apresentado ao instituto de eletronica e telecomunicações de Rennes.* 2009.

ROCHA, ZAIRA MENDES DA. 2009. MICROLABORATÓRIOS AUTÔNOMOS PARA MONITORAMENTO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA. *Tese apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.* 2009.

RODRIGUES, B. S., et al. 2011. pH meter based in Suspended Gate Field Effect Transistors to application in monitoring of water quality. *Microelectronics Technology and Devices SBMicro.* 2011, Vol. 39, pp. 291-298.

RODRIGUES, B. S., et al. 2009. Sensitive Continuous Monitoring of pH thanks to Matrix of several Suspended Gate Field Effect Transistors. *The Electrochemical Society.* 2009, Vol. 23, pp. 203-209.

RUSSELL, J. B. 1994. Química geral. 2. São Paulo : Makron books e Mcgraw Hill, 1994.

SALAÜN, Anne-Claire. 2010. Etude et réalisation de transistors à effet de champ pour la détection de charge électriques. Application à la détection d'espèces chimiques et biologiques. *Habilitation à Diriger des Recherches apresentada a Universidade de Rennes 1.* 2010.

Schmaljohann, Dirk. 2006. Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews.* 2006, Vol. 58, 15, pp. 1655-1670.

Sensores eletroquimicos para detecção de íons e medidas de pH baseados em filmes de Silício poroso. **Cechelero, Gustavo Sampaio e Silva. 2007.** 2007, Dissertação de Mestrado apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

Siliconix, Vishay. 2003. DG408/409 Datasheet. 2003. Document Number: 70062.

Springer, Erich K. Improved Process Measurement & Contro - Fenesse Technical Note. Santa Clara - CA : s.n.

Streetman, Ben g. 1995. *Solid State electronic devices.* New Jersey : Prentice-Hall, 1995. 0131587676.

system, Colorimetric optical pH sensor production using a dual-color. 2010. Haixu Chen, Xu-dong Wang, Xin-hong Song, Ting-yao Zhou, Ya-qi Jiang and Xi Chen. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2010, Vol. 146, pp. 278-282.

T. Mohammed-Brahim, A.-C. Salaün, F. Le Bihan. 2008. SGFET as Charge Sensor:Application to Chemical and Biological Species Detection. *Sensors & Transducers Journal.* 2008, Vol. 90, pp. 11-26.

T.Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani. 1962. A New Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films. *Anal. Chem.* 1962, Vol. 34, 11, pp. 1502–1503.

W. Sant, M. L. Pourciel, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez and P. Temple-Boyer.
2003. Development of chemical field effect transistors for the detection of urea.
Sensors and Actuators B: Chemical. 2003, Vol. 95, 1-3, pp. 309-314.

Wen-Yaw Chung, Yeong-Tsair Lin, Dorota G. Pijanowska, Chung-Huang Yang. 2006. New ISFET interface circuit design with temperature compensation. *Microelectronics Journal.* 2006, Vol. 37, 1105–1114.

Wong, Keith Man-Chung, et al. 2005. Functionalized Platinum(II) Terpyridyl Alkynyl Complexes as Colorimetric and Luminescence pH Sensors. *Inorg. Chem.* 44, 2005, Vol. 5, pp. 1492–1498.

9 ANEXO A – Descrição do processo de fabricação do transistor SGFET

1. Descrição do processo de fabricação dos transistores SGFET no IETR.

1.1. Substrato.

Para a fabricação do nosso dispositivo, foi utilizado lâminas de silício tipo N com orientação cristalográfica <100> com resistividade entre 1 e 10 Ω .cm. Essas lâminas possuem 2 polegadas de diâmetro e uma espessura de 280 μ m com polimento em uma única face da lâmina.

1.2. Limpeza das lâminas de silício.

Como etapa inicial na fabricação do transistor SGFET a limpeza RCA. Esta etapa de limpeza tem como objetivo retirar elementos orgânicos e metálicos da superfície da lâmina de silício. O princípio da limpeza RCA é a oxidação da lâmina armadilhando as possíveis impurezas superficiais no óxido e posteriormente esse óxido é removido. A tabela 5 descreve as diferentes etapas da limpeza RCA.

Descrição do processo	Solução	Duração
Solução SC1 à 70℃	H ₂ O(80%) + NH ₄ OH (4%)+H ₂ O ₂ (6%)	10 minutos
Limpeza em Agua DI		10 minutos
Solução SC2 à 80℃	H ₂ O(70%) + HCl (15%)+H ₂ O ₂ (6%)	10 minutos
Limpeza em Agua DI		10 minutos
Solução de HF para		Ate lâmina sair
corrosão de óxido	H2O (99%) + HF (1%)	seca
Limpeza em Agua DI		10 minutos

Tabela 5: Etapas para realização de limpeza RCA

1.3. Oxidação térmica.

Esta primeira oxidação da superfície da lâmina tem como finalidade a formação de uma máscara que servirá como barreira à difusão de dopantes no substrato. Esse mascaramento da superfície da lâmina é feita por uma camada de SiO₂ de 650 nm de espessura em um forno a 1100 °C.

1.4. Litografia corrosão de SiO2 para definição de fonte e dreno.

Nesta etapa será definida a região de fonte e dreno do transistor SGFET. A realizar tal procedimento serão seguidas as etapas de processo descritas abaixo:

-Aplicação de resina S1818

-Exposição a UV

-Revelação da resina

-Corrosão úmida do SiO₂.

O resultado desta etapa de processo é apresentado na figura 66.



Figura 66: Representação da estrutura SGFET apos a definição de fonte e Dreno (mascara 1)

1.5. Dopagem de fonte e dreno.

A dopagem do dispositivo SGFET é feita através da difusão de boro à temperatura de 1050°C, as moléculas de B_2O_3 são transportadas por um fluxo gasoso que se depositará na superfície da lâmina de silício. Na interface Si/ B_2O_3 acontecerá um reação que irá liberar boro e óxido de silício na superfície da lâmina.

Após a criação dessa camada, o excesso de B_2O_3 é eliminado através de corrosão úmida em solução de HF.

Finalizado a dopagem do dispositivo, a lâmina de silício é levada ao forno a uma temperatura de 1050°C durante 20 minutos. Após essa última etapa o resultado é apresentado na figura 67:



Figura 67: Representação em corte da estrutura SGFET após a dopagem de fonte e dreno.

1.6. Limpeza RCA e crescimento de óxido de porta.

Após a etapa de difusão de boro, em seguida será realizada uma limpeza na superfície da lâmina, preparando o dispositivo para uma etapa de oxidação térmica para formação do óxido de porta.

Esse óxido de porta será crescido à 1100°C durante 20 minutos obtendo um óxido de 70 nm. Após o crescimento do óxido, a lâmina passa por um recozimento de 30 minutos com um fluxo constante de nitrogênio.

1.7. Deposição de nitreto de Silício (Si₃N₄).

Um filme de 50 nm de nitreto de silício é depositado sobre a camada de SiO₂ através de LPCVD (Low presure chemical vapor deposition) utilizados com gases amoníaco (NH₃) e silana (SiH₄). Este filme de Si₃N₄ será responsável pela seletividade do nosso dispositivo, além de ser uma ótima barreira de difusão de íons.

1.8. Deposição de camada sacrificial e corrosão.

Nesta etapa de fabricação, foi depositado 500 nm de germânio para a formação de uma camada sacrificial à 550 °C por LPCVD utilizando GeH₄ como fonte

de germânio. Após a deposição do germânio, é feita uma corrosão desse filme para gerar o perfil da estrutura suspensa que servirá de porta. A figura 68 apresenta o perfil do transistor após a etapa de corrosão para definição da estrutura suspensa.



Figura 68: Perfil do dispositivo após deposição de Ge.

1.9. Deposição de nitreto de Silício (Si₃N₄) e corrosão.

Nesta etapa depositamos 50 nm de nitreto de silício para proteger a parte inferior da ponte que será usada como porta do transistor. A deposição desse filme de nitreto de silício é realizada usando os mesmos parâmetros apresentado no item Anexo A 1.7. Após a deposição do Si₃N₄ o dispositivo passa por duas etapas de corrosão para abertura de contato de fonte e dreno, onde na primeira etapa será corroída a camada de nitreto de silício utilizado plasmas de íons reativos (RIE), na segunda etapa será corroído o SiO₂, camada abaixo da camada de Si₃N₄ através de corrosão úmida em solução de HF. A figura 69 apresenta o perfil do dispositivo após a corrosão do SiO₂.



Figura 69: Perfil do dispositivo após corrosão do SiO₂.

1.10.Deposição silício policristalino e deposição de nitreto de silício.

Nesta etapa, foi depositado um filme de 500 nm de silício amorfo fortemente dopado por LPCVD e cristalizado à 600°C durante 12 horas. Em seguida um filme de 50 nm de Si_3N_4 é depositado para proteger a estrutura de silício policristralino altamente dopado.

Finalizada as duas deposições, será feita uma corrosão do Si_3N_4 e do silício policristralino para definir a porta do transistor (ponte suspensa) e as conexões de fonte e dreno. A figura 70 apresenta o perfil do dispositivo após essa etapa de processo.



Figura 70: Perfil do dispositivo após definição de fonte, dreno e porta.

Após deposição do Si $_3N_4$, uma corrosão é feita para abertura de contatos para fonte e dreno. A figura 71 apresenta o perfil do dispositivo após essa etapa de processo.



Figura 71: Perfil do dispositivo após abertura de contato para fonte e dreno.

1.11.Metalização.

Após a abertura de contatos de fonte e dreno, será realizada uma evaporação de alumínio para a criação dos contatos. As etapas para criação desse contato é descrita abaixo:

- evaporação de alumínio para formação de filme com 500 nm de espessura.

- fotolitografia para definir contatos de fonte e dreno.

- corrosão úmida do alumínio utilizando ácido sulfúrico (H₃PO₄).

- recozimento do dispositivo à 400°C em ambiente controlado de 10% H_2 e 90% N_2 . Este recozimento é feito para melhorar o contato entre o silício dopado e o filme de alumínio.

A figura 72 apresenta o perfil do transistor após a metalização do dispositivo.



Figura 72: Perfil do dispositivo após metalização.

1.12.Empacotamento (Encapsulamento).

Como nosso dispositivo trabalha imerso em soluções químicas, onde serão realizadas as medidas de pH, é necessário isolar as trilhas de alumínio utilizadas na polarização do dispositivo deixando exposta somente a região de detecção do transistor.

Para realizar o encapsulamento das trilhas de alumínio do dispositivo, foi depositado via "sputtering" uma camada de óxido de silício. A figura 73 apresenta como o esse encapsulamento foi feito.



Figura 73: Aplicação de resina para encapsulamento de dispositivo SGFET, dispositivo sem resina (a) e dispositivo com resina (b).



Figura 74: Perfil do dispositivo após encapsulamento.

1.13.Liberação da ponte do transistor.

Para liberação estrutura ponte que usada como porta do transistor é realizada uma corrosão da camada sacrifical do transistor. Essa corrosão do Ge para liberação da estrutura ponte do transistor é feita utilizando solução de H₂O₂, processo típico de fabricação de MEMS. A figura 75 apresenta uma imagem do transistor SGFET após a liberação da ponte (a), e detalhe da estrutura suspensa do transistor (b).



Figura 75: Imagem do transistor SGFET após finalização do processo de fabricação (a), e detalhe da estrutura suspensa do transistor (b).

2. Descrição do processo de fabricação dos transistores SGFET MHS.

2.1. Substrato

Para a fabricação do dispositivo, foi utilizado lâminas de silício tipo P com orientação cristalográfica <100> de resistividade entre 1 e 10 Ω .cm. Essas lâminas possuem 6 polegadas de diâmetro e uma espessura de 600 μ m com polimento em uma única face da lâmina.

Devido ao dispositivo ter sido feito em uma empresa privada, os processos aqui apresentados não apresentam detalhes sobre as etapas de fabricação.

2.2. Limpeza das lâminas de silício

A limpeza RCA é a etapa inicial utilizada para a fabricação dos transistores SGFET, esta etapa de limpeza tem como objetivo retirar elementos orgânicos e metálicos da superfície da lâmina de silício conforme apresentado na tabela 5 apresentada no ANEXO 1.2.

2.3. Oxidação térmica

Esta primeira oxidação da superfície da lâmina tem como finalidade de criar uma barreira a difusão de dopantes no substrato. Esse mascaramento da superfície da lâmina é feita por uma camada de SiO₂ de 50 nm de espessura em um forno a 1100 °C.

2.4. Deposição de nitreto de silício (Si₃N₄) e corrosão

Nesta etapa foi depositado 50 nm de nitreto de silício à 700 °C para definir a região do transistor SGFET, pois após esse processo será feito uma isolação LOCOS (LOCal Oxidation of Silicon)

Após a deposição do Si_3N_4 o dispositivo passa por duas etapas de corrosão para abertura de contatos de fonte e dreno, onde na primeira etapa será corroída a camada de nitreto de silício e na segunda etapa, será corroído o SiO₂. A figura 76 apresenta o perfil do dispositivo após a corrosão do SiO₂.



Figura 76: Perfil do dispositivo MHS após corrosão do Si₃N₄ e do SiO₂.

2.5. Crescimento de camada LOCOS.

Como o processo desenvolvido pela MHS tem como finalidade a fabricação de matrizes SGFET que serão discutidas posteriormente, após definir a região do dispositivo, foi utilizado uma camada de SiO₂ de LOCOS para isolar os transistores da matriz. A figura 77 apresenta um perfil do dispositivo após o crescimento da camada de isolação LOCOS.



Figura 77: Perfil do dispositivo após crescimento da camada LOCOS.

2.6. Implantação de poço N e implatação de Fonte de dreno.

Nesta etapa de processo foram feitas as implantações iônicas do poço N e da região de fonte e dreno. Para realizar essas implantações, primeiramente foi removido o Si₃N₄ e o SiO₂ usados para definir a cada LOCOS apresentada no item anterior.

Após a remoção desses dois filmes, foi novamente crescido uma camada de SiO₂ num processo chamado KOOL. Após o crescimento do SiO₂ foi feita a implantação iônica do poço N, esta implantação é um processo tradicional na fabricação de dispositivos MOS pois aumenta a resistência entre o canal do transistor e o substrato reduzindo assim efeitos de latch-up (Haselof, 2000). A figura 78 apresenta o perfil do dispositivo após a implantação iônica do poço N.



Figura 78: Perfil do dispositivo após implantação de poço N.

Após a implantação do poço N a região do canal do transistor é definida com a deposição de uma resina e então é feita um implantação iônica da região de fonte e dreno conforme apresenta a figura 79.



Figura 79: Perfil do dispositivo após implantação de região de fonte e dreno.

Após as implantações, a resina foi retirada de toda a superfície e a lâmina passou por um recozimento para ativação dos dopantes.

2.7. Deposição de camada sensitiva de nitreto de silício

Um filme de 50 nm de nitreto de silício será depositada sobre a o SiO₂ através de LPCVD a 700°C. Este filme de Si₃N₄ será responsável pelo seletividade do nosso dispositivo, além de ser uma ótima barreira de difusão de íons, evitando assim a difusão de íons em nosso isolante de porta.



Figura 80: Perfil do dispositivo após deposição de SiN_x que será usado como camada seletiva do transistor SGFET

2.8. Deposição de camada sacrifical de SiO₂

Diferentemente do processo apresentado no ANEXO A onde foi apresentado o dispositivo IETR cuja camada sacrificial era composta de 500 nm de Germanio. No dispositivo fabricado pela MHS também foi depositada uma camada sacrificial de 500 mn substituindo o germânio por uma camada de TEOS(Tetra Ethyl Oxy Siloxane). A utilização de TEOS como camada sacrificial tem como vantagem o fato de ser depositado via PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition) a baixa

temperatura (350 ℃) e a fácil remoção utilizando soluções de HF. A figura 81 apresenta o perfil da estrutura após deposição da camada sacrifical.





2.9. Deposição de nitreto de Silício (Si₃N₄) e corrosão

Nesta etapa foi depositado 50 nm de nitreto de silício para proteger a parte inferior da ponte que será usada como porta do transistor. A deposição desse filme de nitreto de silício é realizada LPCVD a 700°C. A figura 82 apresenta o perfil do dispositivo após essa etapa de nitretação.



Figura 82: Perfil do dispositivo MHS após corrosão do SiNx.

2.10. Deposição silício policristalino e deposição de nitreto de silício.

Nesta etapa, será depositado um filme de silício policristalino de 500 nm por LPCVD à 600°C. Em seguida é feita uma implantação i ônica fortemente dopada em P+. Essa deposição ira definir a porta do transistor que será uma estrutura suspensa após a eliminação da camada sacrifical de SiO₂ depositada por TEOS.

Após a definição da porta do transistor, um filme de 50 nm de Si_3N_4 é depositado sobre o filme silício policristralino altamente dopado que servirá como proteção e isolação elétrica entre a porta do transistor e o ambiente de medidas. A figura 83 apresenta o perfil do dispositivo após essa etapa de processo.



Figura 83: perfil do dispositivo MHS após deposição de Si₃N₄.

2.11.Deposição de SiO₂ e corrosão do SiO₂ para abertura de contatos.

Após a deposição do Si_3N_4 que servirá como isolação entre a porta do transistor e o meio que ser medido com nosso transistor SGFET, uma segunda deposição de TEOS por PECVD será depositada como camada de passivação.

Em seguida será realizada uma corrosão da camada de proteção, do Si_3N_4 usado como camada seletiva sobre o óxido de porta e do SiO_2 usado como óxido de porta conforme apresenta a figura 84:



Figura 84: Perfil do dispositivo após abertura de contatos de fonte e dreno.

2.12. Deposição de alumínio para contato de fonte e dreno.

Para a realização dos contatos de fonte e dreno, foi feita uma deposição de alumínio via "sputtering". A figura 85 apresenta o perfil do dispositivo após a deposição de alumínio.



Figura 85: Perfil do dispositivo após deposição de Al utilizado como contato de fonte e dreno.

2.13. Passivação do dispositivo

Na próxima etapa de fabricação do transistor SGFET, é feita uma deposição por PECVD a 350°C para formar a camada de passivação do transistor SGFET conforme apresentado na figura 86.



Figura 86: Perfil do dispositivo após deposição da camada de passivação.

2.14.Liberação da ponte de transistor.

Após a deposição da camada de passivação, é realizada uma corrosão úmida utilizando uma solução de HF para liberação de da região de GAP do transistor SGFET finalizando assim a fabricação do dispositivo conforme apresenta a figura 87.



Figura 87: Perfil do dispositivo após liberação da região de GAP do transistor.

Após essa corrosão realizada em HF da camada de passivação e da camada sacrifical de SiO₂ depositada por TEOS, o dispositivo estará pronto para o uso em medidas de pH. A figura 88 apresenta uma imagem do dispositivo SGFET fabricado pela MHS após ultima etapa de fabricação.



Figura 88: Imagem do dispositivo SGFET fabricado pela MHS.



10 ANEXO B - Evolução dos transistores SGFET

Figura 89: Evolução dos sensores SGFET ate a presente data.