PEDRO HENRIQUE DUARTE

Estudo e fabricação de ISFET para aplicação em sensor/biossensor

São Paulo 2022 PEDRO HENRIQUE DUARTE

Estudo e fabricação de ISFET para aplicação em sensor/biossensor

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito da formação de Mestre em Ciências.

São Paulo 2022 PEDRO HENRIQUE DUARTE

Estudo e fabricação de ISFET para aplicação em sensor/biossensor

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo como requisito da formação de Mestre em Ciências.

Área de Concentração:

Engenharia Elétrica / Microeletrônica

Orientador:

Prof. Dr. João Antonio Martino

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado responsabilidade única do	e corrigido em relaçã autor e com a anuên	io à versão original, sob cia de seu orientador.
São Paulo, <u>12</u> de	agosto de 20	022
Assinatura do autor:	A.	
Assinatura do orientador: .	& Monter	פר

Catalogação-na-publicação

Duarte, Pedro Henrique Estudo e fabricação de ISFET para aplicação em sensor/biossensor / P. H. Duarte – versão corr. – São Paulo, 2022. 83 p.	
Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de SãoPaulo. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos.	
1.ISFET 2.BioFET 3.Biossensor 4.Peróxido de Hidrogênio 5.H ₂ O ₂ I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Sistemas Eletrônicos II.t.	

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a minha família, em especial a minha mãe e minha avó, pelo amor e por sempre me apoiarem.

Agradeço ao meu querido amigo Ricardo Cardoso Rangel pelo apoio, atenção, paciência e por todos os seus ensinamentos.

Agradeço aos meus melhores amigos Victor Cassamassimo e Leonardo dos Santos pelas diversas conversas e por sempre estarem ao meu lado.

Agradeço ao professor Dr. João Antonio Martino por aceitar ser meu orientador e por ter confiado em mim.

Agradeço a todos os professores da Faculdade de Tecnologia de São Paulo que me incentivaram a dar um passo a mais na minha carreira, iniciando o mestrado.

Agradeço aos meus colegas do Grupo SOI pelas conversas e ajudas que trocamos ao longo do trabalho.

Agradeço a Universidade de São Paulo (USP) por disponibilizar sua infraestrutura e laboratórios.

Por fim, agradeço a CAPES pelo suporte financeiro e acreditar na proposta do trabalho.

"Por vezes sentimos que aquilo que fazemos não é senão uma gota de água no mar. Mas o mar seria menor se lhe faltasse uma gota". (Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

O objetivo deste trabalho é fabricar transistores de efeito de campo sensível a íons (ISFETs) e estudar seu comportamento elétrico na presença de soluções aquosas. Este estudo visa um primeiro passo para a confecção e caracterização de dispositivos sensores de íons e biossensores.

ISFETs foram fabricados para estudar seu comportamento elétrico em função de soluções de peróxido de hidrogênio. Foram estipulados dois métodos de medidas elétricas, sendo a primeira feita com um pseudo-eletrodo na região de porta do ISFET e o segundo utilizando dois pseudo-eletrodos, um na região de porta do ISFET e o outro na região de reservatório (bolsão) da solução. Estas medidas foram realizadas com a adição da camada de SU-8 (Fotorresiste) para formação de microcanais que possibilitam a passagem da solução apenas na região de Canal do transistor.

Uma vez definido o modo de aplicação da solução sobre o dispositivo, foi analisado a tensão de limiar do ISFETS para os métodos de medidas com as soluções. Primeiramente, foi analisado o método utilizando um pseudo-eletrodo de Tungstênio, o qual mostrou um resultado do aumento da tensão de limiar do ISFET para solução de peróxido de hidrogênio em relação a medida feita com água deionizada (água DI). Porém, com esse pseudo-eletrodo de Tungstênio, as medidas com peróxido de hidrogênio não mostraram um comportamento confiável com o passar do tempo.

Então, foi trocado o material do pseudo-eletrodo para Platina e, com isso, foi possível obter a curva experimental da variação da tensão de limiar (V_T) em função de diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio (H₂O₂. Observou-se nos resultados das medidas com apenas um pseudo-eletrodo de Platina que a tensão de limiar do ISFET aumentava com o aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Isso acontecia devido a um efeito secundário de corrente de fuga, que passa do substrato para a solução pelo óxido de porta. Esta pequena corrente fazia com que íons OH⁻ fossem gerados, que levava ao aumento da tensão de limiar. Entretanto, este efeito não era tão sensível, o que mostrava resultados muito próximos para concentrações de peróxido de hidrogênio em intervalos muito grandes.

Com isso, foi realizado o segundo método de medida, usando dois pseudoeletrodos de platina. Desta maneira, o segundo pseudo-eletrodo, que foi adicionado ao bolsão que contém o líquido, era mantido em 0 V, para que houvesse uma diferença de potencial na solução e possibilitar a quebra das moléculas de peróxido de hidrogênio com a passagem de corrente entre os eletrodos, a fim de gerar íons H⁺ na solução. Estes íons são atraídos por grupos hidroxilas da superfície do óxido de porta e, desta maneira, deixa a interface solução/óxido mais positiva, diminuindo a tensão de limiar em função da concentração destes íons gerados na solução. Portanto, os resultados obtidos utilizando dois pseudo-eletrodos apresentaram uma diminuição da tensão de limiar do ISFET em função do aumento da concentração de peróxido de hidrogênio na solução, além de uma melhor sensibilidade nas medidas.

Para confirmar a hipótese de que a quebra das moléculas de peróxido de hidrogênio estava acontecendo de fato e formando íons H⁺, foram feitas medidas com soluções padrões de pH e simulação do ISFET em um software de computador. Com isso, as soluções de pH possuem valores padronizados de concentração de íons H⁺, o que possibilitava a análise da tensão de limiar em função da concentração desses íons. Desta forma, os resultados mostraram o mesmo comportamento para as medidas realizadas usando dois pseudo-eletrodos com soluções de peróxido de hidrogênio, o que corrobora para validação da hipótese da formação de íons com a quebra das moléculas de peróxido de hidrogênio, tornando o ISFET sensível a diferentes concentrações e com possíveis aplicações para sensores/biossensores.

Palavras-chave: ISFET, BioFET, biossensores, Peróxido de Hidrogênio, H₂O₂.

ABSTRACT

The objective of this work is to manufacture ion-sensitive field effect transistors (ISFETs) and to study their electrical behavior in the presence of aqueous solutions. This study aims at a first step towards the fabrication and characterization of ion sensing devices and biosensors.

ISFETs were manufactured to study their electrical behavior as a function of Hydrogen Peroxide solutions. Two methods of electrical measurements were stipulated, the first being made with a pseudo-electrode in the ISFET gate region and the second using two pseudo-electrodes, one in the ISFET gate region and the other in the solution reservoir region of the ISFET. These measurements were performed with the addition of the SU-8 layer (Photoresist) to form microchannels that allow the solution to pass only in the channel region of the transistor.

Once the mode of application of the solution on the device was defined, the threshold voltage of the ISFETS was analyzed for the measurement methods with the solutions. First, the method using a Tungsten pseudo-electrode was analyzed, which showed a result of the increase in the threshold voltage of the ISFET for Hydrogen Peroxide solution in relation to the measurement made with Deionized water. However, with this tungsten pseudo-electrode, measurements with Hydrogen Peroxide did not show reliable behavior over time.

Then, the material of the pseudo-electrode was changed to Platinum and, with this, it was possible to obtain the experimental curve of the variation of the Threshold Voltage (V_T) as a function of different concentrations of Hydrogen Peroxide (H₂O₂). It was observed in the results of the measured with only a Platinum pseudo-electrode that the Threshold voltage of the ISFET increased with increasing concentration of Hydrogen Peroxide. This was due to a secondary effect of leakage current, which passes from the substrate to the solution through the gate oxide. This small current caused OH⁻ ions to be generated, which led to an increase in the threshold voltage. However, this effect was not very sensitive, which showed very close results for hydrogen peroxide concentrations at very wide ranges.

Thus, the second measurement method was performed, using two platinum pseudo-electrodes. In this way, the second pseudo-electrode, which was added to the

pocket containing the liquid, was kept at 0 V, so that there would be a potential difference in the solution and allow the breakage of the hydrogen peroxide molecules with the passage of current between electrodes in order to generate H⁺ ions in the solution. These ions are attracted by hydroxyl groups on the surface of the gate oxide and, in this way, makes the solution/oxide interface more positive, decreasing the threshold voltage as a function of the concentration of these ions generated in the solution. Therefore, the results obtained using two pseudo-electrodes showed a decrease in the ISFET threshold voltage as a function of the solution, in addition to a better sensitivity in the measurements.

To confirm the hypothesis that the breakdown of Hydrogen Peroxide molecules was actually happening and forming H⁺ ions, measurements were made with pH standard solutions and ISFET simulation in a computer software. Thus, the pH solutions have standardized H⁺ ion concentration values, which made it possible to analyze the threshold voltage as a function of the concentration of these ions. Thus, the results showed the same behavior for the measurements performed using two pseudo-electrodes with hydrogen peroxide solutions, which corroborates the validation of the hypothesis of ion formation with the breakdown of hydrogen peroxide molecules, making the ISFET sensitive at different concentrations and with possible applications for sensors/biosensors.

Key Words: ISFET, BioFET, biosensors, Hydrogen Peroxide, H₂O₂.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1.1 QUANTIDADE DE TRANSISTORES EM UM CIRCUITO INTEGRADO AO LONGO DOS
ANOS, DESTACANDO O NOME DE PRODUTOS COMERCIALIZADOS EM CADA TEMPO 20
FIGURA 2.1 TRANSISTOR MOS DE CANAL N23
FIGURA 2.2 MODO DE CONDUÇÃO DE UM NMOSFET (REGIÃO DE TRIODO)24
FIGURA 2.3 COMPARAÇÃO ENTRE MOSFET (A) E ISFET (B)26
FIGURA 2.4 CURVA DE CARACTERÍSTICA ID X VDS PARA DIVERSOS NÍVEIS DE PH27
FIGURA 2.5 A) VARIAÇÃO DE I_D COM AUMENTO DO PH. B) DESLOCAMENTO DE VT DEVIDO AO
AUMENTO DO PH27
FIGURA 3.1 DESENHO DAS MÁSCARAS DO PROCESSO DE FOTOGRAVAÇÃO PARA OBTER OS
DISPOSITIVOS EM LÂMINA DE SILÍCIO. (A) MÁSCARA PARA ABERTURA NO ÓXIDO DE CAMPO
para dopagem N ⁺ . (b) Máscara para remoção de óxido na região de canal do
TRANSISTOR E PERMITIR A OXIDAÇÃO DE PORTA. (C) MÁSCARA PARA ABERTURA DE
CONTATO. (D) MÁSCARA DE DEFINIÇÃO DAS GEOMETRIAS DOS CONTATOS METÁLICOS. (E)
MÁSCARA PARA DEFINIÇÃO DAS REGIÕES DE MICROCANAIS NO SU-8
FIGURA 3.2 MÉTODO DE EXTRAÇÃO DE VT PELO PICO DA SEGUNDA DERIVADA DA CORRENTE
DE DRENO
FIGURA 4.1 PROCESSO DE FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO INTERDIGITADO
FIGURA 4.2 A) LEIAUTE DOS DISPOSITIVOS NA LÂMINA. B) ZOOM EM UMA PARTE DE UM DOS
DISPOSITIVOS DA AMOSTRA
Figura 4.3 Amostra sobre teste com solução de H_2O_2 em um dos interdigitados.
FIGURA 4.4 GRÁFICO DA CORRENTE ELÉTRICA NO DISPOSITIVO EM FUNÇÃO DA
CONCENTRAÇÃO DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO PARA VÁRIAS TENSÕES APLICADAS35
FIGURA 4.5 SENSIBILIDADE DO DISPOSITIVO (EIXO DA ESQUERDA) EM FUNÇÃO DA TENSÃO
APLICADA PARA DIFERENTES MOLARIDADES DA SOLUÇÃO. NO EIXO DA DIREITA É
MOSTRADO A CORRENTE EM ÁGUA DEIONIZA (DEFINIDA COMO CORRENTE DE
REFERÊNCIA) EM FUNÇÃO DA TENSÃO APLICADA
FIGURA 4.6 LÂMINAS PH (PEDRO HENRIQUE)
FIGURA 4.7 LÂMINA NO INÍCIO DO PROCESSO
FIGURA 4.8 LÂMINA COM ÓXIDO DE CAMPO

FIGURA 4.9 PROCESSO DE CORROSÃO DO ÓXIDO DE CAMPO40)
FIGURA 4.10 ABERTURAS PARA DIFUSÃO41	I
FIGURA 4.11 POSICIONAMENTO DAS LÂMINAS PARA DIFUSÃO POR PROXIMIDADE42	2
FIGURA 4.12 REGIÕES DIFUNDIDAS COM FÓSFORO43	3
FIGURA 4.13 REMOÇÃO DO ÓXIDO NA REGIÃO DE CANAL.	3
FIGURA 4.14 OXIDAÇÃO PARA FORMAR ÓXIDO DE PORTA44	1
FIGURA 4.15 ABERTURA DE CONTATOS45	5
FIGURA 4.16 DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO46	3
FIGURA 4.17 LÂMINA COM REGIÃO METALIZADA DEFINIDA47	7
FIGURA 4.18 AMOSTRA NO FINAL DO PROCESSO48	3
FIGURA 4.19 ESQUEMA DA ESTRUTURA CRUZ-PONTE48	3
FIGURA 4.20 (A) ESTRUTURA CRUZ-PONTE DE DIFUSÃO N+. (B) ESTRUTURA CRUZ-PONTE DE	Ξ
ALUMÍNIO49)
FIGURA 4.21 GRÁFICO DA FUNÇÃO DE VAN DER PAUW50)
FIGURA 4.22 ESQUEMA DE MEDIDA NA ESTRUTURA KELVIN51	l
FIGURA 4.23 ESTRUTURA KELVIN FABRICADA NA AMOSTRA.	l
FIGURA 4.24 DIODO GRELHA E DIODO QUADRADO FABRICADOS NA AMOSTRA52	2
FIGURA 4.25 RESULTADO DAS MEDIDAS EM AMBOS OS DIODOS	2
FIGURA 4.26 MÁSCARA UTILIZADA PARA DEFINIR AS REGIÕES DE ABERTURA NO SU-854	1
FIGURA 4.27 MEDIDA DA ESPESSURA DA CAMADA DE SU-8 POR PERFILOMETRIA55	5
FIGURA 4.28 TRÊS TRANSISTORES UTILIZADOS PARA AS MEDIDAS	3
FIGURA 4.29 BOLSÃO QUE IRÁ ACOMODAR A GOTA DA SOLUÇÃO	7
FIGURA 4.30 COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DE ISFETS	•
58	3
FIGURA 5.1 SOLUÇÃO SOBRE A REGIÃO DO CANAL DO TRANSISTOR)
FIGURA 5.2 CURVA DE TRANSFERÊNCIA I_{DS} x V_{GS} para água deionizada sobre o canal do)
TRANSISTOR60)
FIGURA 5.3 COMPARAÇÃO ENTRE AS MEDIDAS COM ÁGUA DEIONIZA E PERÓXIDO DE	Ξ
HIDROGÊNIO COM CONCENTRAÇÃO DE 0,05M61	l
FIGURA 5.4 MEDIDAS CONSECUTIVAS REALIZADAS EM UM MESMO DISPOSITIVO. A PRIMEIRA	٩
medida (I_{DS} primeira medida) foi realizada conforme o método descreveu. A	١
SEGUNDA MEDIDA (IDS SEGUNDA MEDIDA) FOI FEITA LOGO APÓS A PRIMEIRA TERMINAR	,
NÃO ALTERANDO PARÂMETROS. NOTA-SE A VARIAÇÃO DE VT E AUMENTO DA CORRENTE	Ξ

I_{DS} na segunda medida em relação a primeira, com solução de 0,05M H_2O_2 . No
GRÁFICO QUE APRESENTA A CORRENTE DE SUBSTRATO (I_B), MOSTRA O AUMENTO DA
CORRENTE NA SEGUNDA MEDIDA62
FIGURA 5.5 EFEITO DE BOLHAS OBSERVADO NO GRÁFICO CARACTERÍSTICO DO DISPOSITIVO.
63
FIGURA 5.6 $I_{DSX}V_{GS}$ SEM COMPORTAMENTO ANÔMALO PELA PRESENÇA DE BOLHAS64
FIGURA 5.7 FOTO DO ARRANJO DE MEDIDA COM PSEUDO-ELETRODO DE PLATINA65
Figura 5.8 Medidas consecutivas em um mesmo dispositivo para H_2O_2 com
CONCENTRAÇÃO DE 1M UTILIZANDO PSEUDO-ELETRODO DE PLATINA65
FIGURA 5.9 DESLOCAMENTO DA CURVA DE TRANSFERÊNCIA EM FUNÇÃO DAS
CONCENTRAÇÕES DE PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO
FIGURA 5.10 GRÁFICO DE RESUMO DAS MEDIDAS OBTIDAS COM 1 PSEUDO-ELETRODO E
ESQUEMÁTICO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA TENSÃO DE LIMIAR DO ISFET
FIGURA 5.11 FOTO DO ARRANJO DE MEDIDA COM 2 PSEUDO-ELETRODOS DE PLATINA68
Figura 5.12 Variação de VT para diferentes molaridades de H_2O_2 utilizando dois
PSEUDO-ELETRODOS DE PLATINA69
FIGURA 5.13 GRÁFICO DE RESUMO DAS MEDIDAS OBTIDAS COM 2 PSEUDO-ELETRODOS E
ESQUEMÁTICO DO EFEITO DA VARIAÇÃO DA TENSÃO DE LIMIAR DO ISFET
FIGURA 5.14 COMPARAÇÃO DA TENSÃO DE LIMIAR DOS DOIS MÉTODOS DE MEDIDA71
FIGURA 5.15 COMPARAÇÃO DA SENSIBILIDADE DO DISPOSITIVO PARA OS DOIS MÉTODOS DE
MEDIDA
FIGURA 5.16 $I_{DS}XV_{GS}$ para medida de potencial hidrogeniônico (PH) com diferentes
CONCENTRAÇÕES;73
FIGURA 5.17 GRÁFICO DA CORRENTE POR UNIDADE DE LARGURA DE CANAL EM FUNÇÃO DA
TENSÃO APLICADA NO PSEUDO-ELETRODO POR SIMULAÇÃO74

LISTA DE TABELAS

TABELA 4.1 - SEQUÊNCIA DE SOLUÇÕES QUÍMICAS UTILIZADAS NA LIMPEZA COMPLETA.	38
TABELA 4.2 - SEQUÊNCIA DE PROCEDIMENTOS PARA A OXIDAÇÃO.	39
TABELA 4.3 SOLUÇÕES PARA REMOÇÃO DO FOTORRESISTE.	10
TABELA 4.4 SEQUÊNCIA DE SOLUÇÕES PARA REMOVER RESÍDUOS DE FOTORRESISTE4	11
TABELA 4.5 – PARÂMETROS DO PROCESSO DE ATIVAÇÃO DE DOPANTES4	12
TABELA 4.6- SEQUÊNCIA DE PROCEDIMENTOS PARA OBTENÇÃO DE ÓXIDO DE PORTA4	14
TABELA 4.7 PARÂMETROS PARA DEPOSIÇÃO DE ALUMÍNIO NAS AMOSTRAS4	15
TABELA 4.8 PARÂMETROS DE METALIZAÇÃO DO VERSO DA AMOSTRA. 4	17
TABELA 4.9 VALORES DE RESISTÊNCIA DE FOLHA E LARGURA EFETIVA DE LINHA EXTRAÍDO	S
DA ESTRUTURA CRUZ-PONTE5	50

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BioFET	Transistor de efeito de campo biologicamente sensível
	(Biologically Sensitive Field Effect Transistor)
BOE	Buffered Oxide Etch
FET	Transistor de efeito de campo (Field Effect
	Transistor)
FR	Fotorresiste
H ₂ O ₂	Peróxido de Hidrogênio
H ₃ PO ₄	Ácido Fosfórico
HNO ₃	Ácido Nítrico
ISFET	Transistor de efeito de campo sensível a íons (Ion
	Sensitive Field Effect Transistor)
MEMS	Sistemas Microeletromecânicos (Micro-Eletro-
	Mechanical Systems)
MOSFET	Transistor de efeito de campo metal-óxido-
	semicondutor (Metal Oxide Semiconductor Field
	Effect Transistor)
NMOSFET	Transistor de efeito de campo metal-óxido-
	semicondutor com canal N
рН	Potencial Hidrogeniônico
RE	Eletrodo de Referência
SiO ₂	Dióxido de Silício (Óxido de Silício)
SU-8	Fotorresiste a base de epóxi

LISTA DE SÍMBOLOS

Cox	Capacitância do óxido de porta
Eref	Tensão aplicada no eletrodo de referência
F	Função de Van der Pauw
g m	Transcondutância
lD	Corrente de dreno
Idiref	Corrente que passa pela solução de água deionizada
lds	Corrente que passa entre fonte e dreno
ls	Corrente de Fonte
sol	Corrente que passa pela solução
k	Constante de Boltzmann
L	Comprimento do canal
N ⁺	Região dopada com íons aceitadores
NA	Concentração de dopantes aceitadores
ni	Concentração intrínseca de portadores
P+	Região dopada com íons doadores
q	Carga do elétron
Qsi	Densidade de Cargas Fixas na região de depleção
Qss	Carga parasitária no óxido de porta
Rκ	Resistência de contato
R _{sh}	Resistência de folha
Si	Silício
Т	Temperatura em Kelvin
VD	Tensão de Dreno
V _{DS}	Tensão entre Dreno e Fonte
V _G	Tensão de porta
Vs	Tensão de Fonte
V _{sub}	Tensão no substrato
VT	Tensão de limiar
W _{eff}	Largura efetiva do canal

X ^{sol}	Potencial dipolo de superfície do solvente
Φ _F	Potencial de Fermi
Φ_{MS}	Diferença de função trabalho entre metal e semicondutor do canal
Φ _{Si}	Função Trabalho do Silício
Ψ	Queda de potencial sobre a interface óxido-solução

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO			
	1.1 Motivação	19		
	1.2 Objetivo	21		
	1.3 Estrutura do Trabalho	21		
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	23		
	2.1 Transistores MOS	23		
	2.1.1 Tensão de limiar	24		
	2.2 ISFET	25		
	2.2.1 Tensão de limiar de um ISFET			
	2.3 BioFET			
	2.3.1 Biossensor de Glicose			
3	MATERIAIS E MÉTODOS			
4	4 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA			
	4.1 Fabricação e caracterização do Dispositivo Interdigitado	33		
	4.2 Lâminas PH			
	4.2.1 Fabricação das amostras			
	4.2.1.1 Sequência de fabricação			
	4.2.2 Estruturas de caracterização	48		
	4.2.2.1 Estrutura Cruz-Ponte	48		
	4.2.2.2 Estrutura Kelvin	50		
	4.2.2.3 Diodos	52		
	4.3 Caracterização elétrica de ISFETs com soluções	53		
	4.3.1 SU-8	53		
	4.3.2 Arranjo de medida experimental com ISFETs.	56		

	5 RESULTADOS E ANÁLISES			59
		5.1	Método de medida com 1 pseudo-eletrodo	59
		5.	.1.1 Pseudo-eletrodo de Tungstênio (W)	59
		5.	.1.2 Pseudo-eletrodo de Platina (Pt)	64
		5.2	Método de medida com 2 pseudo-eletrodos de Platina (Pt)	67
		5.3	Comparação entre métodos	70
		5.4	Medidas com solução padrão de pH	72
	6	CON	NCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS	75
REFERÊNCIAS			78	
APÊNDICES				81
		APÊ	NDICE A	81
APÊNDICE B			82	
	APÊNDICE C			84

1 INTRODUÇÃO

1.1 Motivação

A microeletrônica se encontra amplamente difundida em diversas áreas na sociedade, sendo primordial no setor econômico. A necessidade de aparelhos cada vez mais complexos para suprir as necessidades da população, como celulares com maior número de funcionalidades, computadores avançados etc., resultou na necessidade de circuitos integrados mais complexos, contendo um maior número de transistores. Com isso, há muitos anos as pesquisas para a diminuição das dimensões dos transistores, sem comprometimento da efetividade do dispositivo, têm sido fundamentais para o avanço da tecnologia.

Por décadas, notou-se que a quantidade de transistores em um circuito integrado tinha um aumento exponencial. Essa tendência foi observada inicialmente por Gordon Moore, cofundador da Intel, que publicou em 1965 seu trabalho sobre a evolução dos circuitos integrados, que afirmava que o número de transistores em um mesmo circuito integrado dobrava a cada 12 meses (MOORE, 1965), depois corrigida para 18 a 24 meses, e assim essa tendência ficou conhecida como Lei de Moore.

A Figura 1.1 apresenta o número de transistores em circuitos integrados ao longo do tempo, mostrando o aumento aproximadamente linear em um gráfico monolog, que indica aumento exponencial com o tempo, sendo um comportamento representativo da Lei de Moore.



Figura 1.1 Quantidade de transistores em um circuito integrado ao longo dos anos, destacando o nome de produtos comercializados em cada tempo.

Fonte: (ROSER e RITCHIE, 2013)

Com o avanço e aprofundamento dos estudos em transistores de efeito de campo metal-óxido-semicondutor (MOSFET), foi possível dar início as primeiras pesquisas para aplicações em sensoriamento de íons e material biológico (BERGVELD, 1970). Estes dispositivos são chamados de ISFETs (*Ion Sensitive Field Effect Transistor*) e BioFETs (*Biologically Sensitive Field Effect Transistor*), respectivamente.

ISFETs são dispositivos similares aos MOSFETs, tendo como diferença que a porta do MOSFET, comumente feita de material condutor, é substituída por uma solução eletrolítica e um eletrodo de referência (RE) separado do circuito no caso do ISFET. Uma das suas principais aplicações é no sensoriamento de pH (PACHAURI e INGEBRANDT, 2016). O seu princípio de funcionamento é que cátions (H⁺) presentes na solução sejam atraídos por grupos hidroxilas (OH⁻) da superfície do óxido, mudando a função efetiva de trabalho na interface solução/óxido de porta do transistor

(WUYTENS, 2019), que resulta na variação da tensão de limiar em função da concentração de íons presentes na solução.

BioFETs possuem comportamento similar aos ISFETs, porém é depositado uma enzima para a determinada molécula que se deseja mensurar na superfície do óxido, a qual irá catalisar reações das biomoléculas que podem gerar íons e, assim, mudam as características na região de canal do dispositivo. Um dos mais conhecidos e mais estudados é o biossensor de glicose, devido a importância do acompanhamento desse componente no sangue.

Portanto, esses dispositivos são essenciais para o controle em tempo real da qualidade de solos, água, soluções químicas e até mesmo de doenças, o que motiva cada vez mais o estudo destes dispositivos.

1.2 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo estudar ISFET para aplicações em sensores de íons e biossensores através da fabricação, caracterização elétrica e simulação.

Serão fabricados e analisados dispositivos ISFETs, focando-se na análise experimental da presença de soluções de peróxido de hidrogênio (H₂O₂), um dos principais componentes formados pela quebra da glicose.

1.3 Estrutura do Trabalho

O trabalho está divido em cinco capítulos:

Capítulo 1 - INTRODUÇÃO: este capítulo fornece uma breve apresentação da evolução dos MOSFETs para os ISFETs e BioFETs. Os objetivos do trabalho também são apresentados assim como a estrutura do trabalho. Capítulo 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA: neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica dos dispositivos MOS, ISFETs e BioFETs, fazendo uma breve apresentação dos dispositivos e discutindo a tensão de limiar.

Capítulo 3 – MATERIAIS E MÉTODOS: este capítulo mostra os equipamentos utilizados para a caracterização dos dispositivos fabricados no trabalho, intervalo de medida, uma breve introdução aos dispositivos utilizados, modo de medida com soluções e o método de extração de tensão de limar utilizado,

Capítulo 4 – FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: este capítulo descreve os primeiros testes de sensoriamento de peróxido de hidrogênio utilizando uma estrutura interdigitada em uma lâmina de vidro. Apresenta-se, também, um novo e diferente conjunto de dispositivos fabricados em substrato de Silício, caracterização de estruturas básicas presentes na amostra e definição dos métodos de aplicação de solução nos ISFETs.

Capítulo 5 – RESULTADOS E ANÁLISES: neste capítulo são apresentados os resultados obtidos através de curvas características do dispositivo, como de corrente em função da tensão aplicada ao pseudo-eletrodo. É discutido dois métodos de medidas: método com um pseudo-eletrodo e método com dois pseudo-eletrodos.

Capítulo 6 – CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS: este capítulo discute os resultados obtidos com as medidas de peróxido de hidrogênio e o comportamento do dispositivo.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta etapa são apresentados conceitos básicos necessários para um melhor entendimento dos resultados do trabalho.

2.1 Transistores MOS

O transistor de efeito de campo composto por Metal-Óxido-Semicondutor (MOSFET) é o dispositivo mais importante para uma alta densidade de componentes em circuitos integrados em microprocessadores e memórias. O princípio de funcionamento de um transistor MOS é controlar níveis de corrente elétrica com a formação de um canal de inversão, por onde passara a corrente de Fonte para Dreno (MARTINO, PAVANELLO e VERDONCK, 2003).

Um transistor MOS convencional do tipo N, ou seja, com canal formado por elétrons, é construído em um uma lâmina de Silício do tipo P. São difundidos, ou implantados, dopantes pentavalentes nas regiões de Fonte e Dreno para formar regiões tipo N. Uma fina camada de óxido separa a superfície do Silício na região de canal e o material condutor de porta do transistor. Além disso, é feita a metalização da parte inferior do substrato, como ilustra a Figura 2.1.



Figura 2.1 Transistor MOS de canal N Fonte: (RANGEL, 2014)

Não há passagem de corrente entre Dreno e Fonte enquanto não existir um canal onde os portadores possam transitar. Portanto, com uma tensão suficientemente positiva aplicada a porta, conhecida como tensão de limiar (V_T), as cargas positivas do substrato (lacunas) são depletadas da superfície do silício e cargas negativas (elétrons) são atraídas, iniciando o processo de formação do canal do transistor. Com isso, com uma diferença de potencial entre Fonte e Dreno, há passagem de corrente, como é mostrado na Figura 2.2.



Figura 2.2 Modo de condução de um NMOSFET (Região de Triodo). Fonte: Adaptado de (MARTINO, PAVANELLO e VERDONCK, 2003).

2.1.1 Tensão de limiar

Um dos parâmetros importantes sobre o transistor é a tensão de limiar (V_T). A tensão de limiar é a tensão aplicada na porta necessária para dar origem ao canal de inversão na região de canal, o qual é formado por cargas minoritárias do substrato e que irá possibilitar a passagem de corrente entre Fonte e Dreno.

Em MOSFETs convencionais, V_T pode ser calculada pela expressão clássica mostrada na equação (2.1) (MARTINO, PAVANELLO e VERDONCK, 2003):

$$V_T = \Phi_{MS} - \frac{Q_{SS}}{C_{ox}} - \frac{Q_{Si}}{C_{ox}} + 2\Phi_F$$
(2.1)

Onde Φ_{MS} é a diferença de função trabalho entre o metal de porta e o semicondutor do canal, Q_{SS} é a densidade efetiva de cargas na interface óxido-silício, C_{ox} é a capacitância de óxido por unidade de área, Q_{Si} é a densidade de cargas fixas de depleção do canal, Φ_F é o potencial de Fermi dado pela equação (2.2):

$$\Phi_F = \frac{kT}{q} \ln\left(\frac{N_A}{n_i}\right) \tag{2.2}$$

Onde n_i é a concentração intrínseca de portadores, N_A é a concentração de impurezas aceitadoras do semicondutor tipo P, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta e q é a carga elementar do elétron (1,6 x 10^{-19} C).

Este parâmetro elétrico pode ser extraído experimentalmente utilizando diversos métodos (ORTIZ-CONDE, GARCÍA-SÁNCHEZ, *et al.*, 2013). Um dos métodos mais comuns e precisos é o Método da Segunda Derivada, que consiste em se determinar a tensão de porta (V_T) onde ocorrer o ponto de máximo da segunda derivada da Corrente I_{DS} em função de V_{GS} para valores de V_{DS} baixos (≤ 100mV), como será descrito no capítulo 3.

2.2 ISFET

O funcionamento de um ISFET tem grande semelhança com o comportamento de um MOSFET convencional (WUYTENS, 2019). O dispositivo é construído em um substrato semicondutor, com regiões de fonte e dreno bem definidas. O óxido é formado sobre a região de canal, porém o material condutor que compõe a porta é substituído por um líquido, como mostra a comparação na Figura 2.3.



Figura 2.3 Comparação entre MOSFET (a) e ISFET (b). Fonte: Adaptado de (BERGVELD, 2002)

Um eletrodo de referência (RE) ou um pseudo-eletrodo de referência (também chamado de falso-eletrodo ou quasi-eletrodo por ser apenas um fio de material inerte, por exemplo Platina ou Cloreto de Prata) (INZELT, LEWENSTAM e SCHOLZ, 2013) é adicionado a parte do dispositivo, o qual é submerso no líquido e o polariza (na literatura como E_{REF} ou V_{REF}), para ancorar o potencial eletroquímico do líquido. Porém, para dispositivos mais atuais, um material inerte, por exemplo Platina ou Cloreto de Prata, pode ser depositado na fabricação de um ISFET (CLÉMENT, NISHIGUCHI, *et al.*, 2011). Desta forma, esse material funciona como um pseudo-eletrodo de referência, o que possibilita eletrodo e dispositivo estarem em uma mesma pastilha de circuito integrado, sem precisar de eletrodo externo.

Com isso, a corrente de Dreno (I_{DS}) em função da tensão aplicada ao Dreno (V_{DS}) pode ser analisada para vários valores de pH, por exemplo, como mostra a Figura 2.4.



Figura 2.4 Curva de Característica $I_D x V_{DS}$ para diversos níveis de pH. Fonte: Adaptado de (BERGVELD, 2002)

Além disso, ao variar o pH do líquido, as cargas (íons H+) presentes na solução podem ser aprisionadas por grupos hidroxilas (OH-) da superfície do óxido de porta, mudando o comportamento do canal e, assim, a tensão de limiar do transistor. Esta variação pode ser observada na Figura 2.5, onde nota-se o deslocamento entre as curvas com a mudança no valor de pH.



Figura 2.5 a) Variação de I_D com aumento do pH. b) Deslocamento de V_T devido ao aumento do pH.

Fonte: Adaptado de (ZHANG, 2017)

2.2.1 Tensão de limiar de um ISFET

A tensão de limiar de um ISFET apresenta diversos parâmetros diferentes da tensão de limiar do transistor MOS. Isso é devido à substituição do metal de porta por uma solução. Tensão de limiar para um ISFET (BERGVELD, 2002) pode ser expressa pela equação (2.3):

$$V_T = E_{REF} - \varphi_0 + \chi^{\text{sol}} - \Phi_{Si} - \frac{Q_{SS}}{C_{ox}} - \frac{Q_{Si}}{C_{ox}} + 2\Phi_F$$
(2.3)

Onde, E_{REF} é potencial aplicado ao eletrodo, φ_0 (também como Ψ na literatura) é o potencial elétrico de interface solução/óxido e χ^{sol} é o potencial dipolo de superfície do solvente utilizado para confeccionar a solução.

2.3 BioFET

Devido a sensitividade a cargas de um ISFET, o dispositivo começou a ser explorado na detecção de moléculas, como a glicose. Porém, a detecção funciona como uma "chave e fechadura", onde a molécula precisa encontrar um receptor para se ligar e alterar as características elétricas no FET.

2.3.1 Biossensor de Glicose

O biossensor é um dispositivo que tem resposta elétrica na presença de um componente biológico. Atualmente, a pesquisa no desenvolvimento de biossensores tem sido de extrema importância, devido a necessidade de identificação de patógenos virais e controle de doenças como diabetes (SUNG e KOO, 2021).

Estima-se que 422 milhões de pessoas no mundo possuem diabetes e 1,5 milhões de mortes por ano são ocasionadas diretamente por diabetes (WHO, 2021). Sendo assim, o estudo de biossensores de glicose tem ganhado volume nas últimas décadas (HELLER e FELDMAN, 2008), para que seja possível o acompanhamento não evasivo e mais preciso desse componente no sangue (WANG, 2008).

Clark e Lyons desenvolveram o primeiro biossensor de glicose (CLARK JR e LYONS, 1962) em 1962. Uma enzima, Glicose Oxidase (GOx), foi imobilizada em uma membrana depositada na superfície de um eletrodo de oxigênio. Essa enzima catalisa

o processo de oxidação da glicose por oxigênio, produzindo Ácido Glucônico e peróxido de hidrogênio (H₂O₂). Dessa forma, o dispositivo funciona com a detecção de O₂ ou H₂O₂.

Em 1973, Guilbault e Lubrano (GUILBAULT e LUBRANO, 1973) descreveram um método para determinação de glicose por medida amperométrica de peróxido de hidrogênio utilizando a Glicose Oxidase sobre um eletrodo. Após a formação de H₂O₂ pela oxidação da glicose, o peróxido de hidrogênio é depronado para produzir 2 prótons (H+), oxigênio dissolvido (O₂) e 2 elétrons. Esses elétrons formam um sinal elétrico, que é proporcional à concentração de glicose, e podem ser medidos por um dispositivo eletrônico.

Portanto, neste trabalho será estudado o comportamento elétrico de ISFETs em soluções de peróxido de hidrogênio, um dos resultantes da oxidação da molécula de glicose, para futuras aplicações como biossensores de glicose.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

A realização dos experimentos foi efetuada na sala de caracterização elétrica do Laboratório de Sistemas Integrados (LSI) da Universidade de São Paulo (USP). Neste laboratório existe um sistema de medidas de parâmetros elétricos de dispositivos microeletrônicos, composto por um microscópio, pontas de provas, analisador de parâmetros de semicondutores Agilent 4156 (AGILENT TECHNOLOGIES, 2002) e bomba de vácuo. Foram estipulados intervalos de medidas de 0 a 5V com passos de 10mV, porém com o decorrer das medidas foram necessárias algumas adaptações neste intervalo e será discutido no capítulo 5. Além disso, todas as medidas realizadas neste trabalho foram feitas em uma câmara fechada sem luz, para evitar efeitos de geração e recombinação de portadores nos transistores, que podem atrapalhar no compreendimento dos resultados. Com isso, foi possível obter características elétricas dos dispositivos fabricados neste trabalho.

Foram preparadas soluções de peróxido de hidrogênio (35% PA da fabricante Casa Americana[®]), diluído em água deionizada, para se obter molaridades de 0,01M a 1M. Estas soluções foram utilizadas para estudar o comportamento elétrico de alguns dispositivos.

Para dar início aos estudos de biossensores, foi primeiramente utilizado um resistor interdigitado com dimensões de (2,0x3,5) mm², feito de alumínio sobre um substrato de vidro. O método de medida com esse dispositivo é composto por colocar a solução sobre o dispositivo e realizava-se a medida com a solução

Foram também estudados dispositivos fabricados sobre substrato de silício, como estruturas básicas de caracterização (Van der Pauw, Diodo e Kelvin) e Transistores MOS sem material de Porta. As estruturas básicas foram utilizadas para se obter características da fabricação, como a Resistência de Folha (Rsh). Os transistores MOS sem material de porta tiveram o propósito de serem utilizados como ISFETs, pois as soluções de H₂O₂ foram depositadas sobre a região de Porta, a fim de modificar o comportamento elétrico do dispositivo. Os ISFETs possuem comprimento de canal de aproximadamente 150 µm, largura de canal de 125 µm e espessura de óxido de 20 nm, como será apresentado nas etapas de fabricação dos dispositivos. Posteriormente, foi feita a deposição de um polímero não condutor sobre

as amostras para formar as regiões de "bolsões" nos ISFETs, para conter o líquido somente na região do canal.

Todas as máscaras utilizadas durante o processo de fabricação dos dispositivos em lâmina de silício foram projetadas para serem feita em fotolito. Com isso, o processo fica mais barato e mais flexível, uma vez que as máscaras podem ser reprojetadas e refeitas em tempo reduzido comparado ao processo convencional. Os desenhos das máscaras podem ser vistos na Figura 3.1.



Figura 3.1 Desenho das máscaras do processo de fotogravação para obter os dispositivos em lâmina de silício. (a) Máscara para abertura no óxido de campo para dopagem N⁺. (b) Máscara para remoção de óxido na região de canal do transistor e permitir a oxidação de porta. (c) Máscara para abertura de contato. (d) Máscara de definição das geometrias dos contatos metálicos. (e) Máscara para definição das regiões de microcanais no SU-8.

O método adotado para obter as características dos ISFETs foi similar ao que foi feito com o resistor: pingava-se a solução sobre a região de porta do dispositivo e media-se a curva I_{DS}xV_{GS}. Para facilitar a compreensão, parte dos métodos utilizados são descritos posteriormente juntamente com os resultados obtidos em cada ensaio.

Com os dados adquiridos das medidas, foi possível obter os valores de tensão de limiar dos ISFETs utilizando o método do Pico de Segunda Derivada da Corrente de Dreno pela Tensão de Porta, como é ilustrado pela Figura 3.2.



Figura 3.2 Método de extração de V_T pelo pico da segunda Derivada da corrente de dreno. A fabricação e a caracterização de todos os dispositivos foram realizadas no LSI/USP e são apresentadas detalhadamente no Capítulo 4.

4 FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

4.1 Fabricação e caracterização do Dispositivo Interdigitado

O foco neste trabalho é fabricar e estudar ISFETs em soluções aquosas para aplicações em biossensores. Porém, antes de serem construídos de fato, foi feita uma primeira análise em um dispositivo mais simples. Portanto, um resistor interdigitado foi fabricado com o intuito de iniciar um estudo mais básico de sensoriamento de peróxido de hidrogênio (H₂O₂).

O dispositivo interdigitado foi fabricado em uma lâmina de vidro, a qual serviu de substrato. O processo de fabricação consiste em uma etapa de limpeza da lâmina, deposição de Alumínio (Al) por evaporação térmica (atingindo espessura aproximadamente de 400 nm), litografia usando o fotorresiste AZ1518 (AZ 1500 Series, 2020) e corrosão do material condutor por uma solução preparada de Ácido Fosfórico (H₃PO₄) e Ácido Nítrico (HNO₃). A Figura 4.1 ilustra as etapas de processo.





Cada lâmina contém 2 conjuntos de dispositivos (D1 e D2), compostas por 4 dispositivos interdigitados (G1 a G4) cada, totalizando 8 interdigitados por lâmina. Os resistores, de uma mesmo conjunto de dispositivos, possuem um terminal em comum e cada estrutura possui um terminal de leitura. A Figura 4.2 mostra o leiaute dos dispositivos na amostra.



Figura 4.2 a) Leiaute dos dispositivos na lâmina. b) Zoom em uma parte de um dos dispositivos da amostra.

Foi criado um protocolo para as medidas com peróxido de hidrogênio. Primeiramente a lâmina recebe uma etapa de limpeza, para evitar possíveis ruídos causados por contaminação que podem influenciar nos resultados, e então é feita a medida: uma gota de solução de H₂O₂ é colocada sobre o dispositivo com uma micropipeta, cobrindo toda a superfície de um único dispositivo, como mostra a Figura 4.3.



Figura 4.3 Amostra sobre teste com solução de H₂O₂ em um dos interdigitados.

Logo após, é feita a medida da corrente elétrica no dispositivo, que passa de um eletrodo para o outro pela solução. Depois que a medida é finalizada, a gota é retirada com jato de nitrogênio, para reduzir qualquer possível diferença na resistência de contato entre as medidas.

Foram preparas soluções de H₂O₂ com concentrações de 0,01M, 0,1M e 1M, todas diluídas em água deionizada. Também foi caracterizada a corrente elétrica do dispositivo usando água deionizada, pois ela foi utilizada como um valor referencial, uma vez que sem nenhuma solução o dispositivo se encontra em aberto.

Diferentes tensões foram analisadas, entre 0,5V e 2V, e assim foi acompanhado o nível de corrente durante 120 segundos, para evitar os ruídos transientes iniciais. A Figura 4.4 mostra o nível de corrente do dispositivo para cada concentração de peróxido de hidrogênio em diferentes tensões.



Figura 4.4 Gráfico da Corrente elétrica no dispositivo em função da Concentração de peróxido de hidrogênio para várias tensões aplicadas.

Na Figura 4.4 é possível observar que a corrente aumenta em função da concentração. Também pode-se notar que para concentrações acima de 0,1M a corrente aumenta substancialmente para tensões maiores que 1,5V.

Então, a sensibilidade do dispositivo foi calculada para as tensões aplicadas para cada concentração. Definiu-se Sensibilidade (S) como a diferença entre a corrente influenciada pela solução de peróxido de hidrogênio (I_{SOL}) e a corrente de
referência na presença de água deionizada (I_{DIREF}), ambas no mesmo valor de tensão, dividido pela corrente de referência, como mostra a equação (4.1):

$$S = \frac{I_{SOL} - I_{DIREF}}{I_{DIREF}}$$
(4.1)

A Sensibilidade do dispositivo para cada tensão é mostrado no gráfico da Figura 4.5. A corrente em água deionizada também é apresentada.



Figura 4.5 Sensibilidade do dispositivo (eixo da esquerda) em função da tensão aplicada para diferentes molaridades da solução. No eixo da direita é mostrado a corrente em água deioniza (definida como corrente de referência) em função da tensão aplicada.

Pode-se notar que há um aumento da sensibilidade em função da concentração da solução. É também observável que a sensibilidade tem tendência a diminuir com o aumento da tensão. Tensões mais altas resultam em maiores níveis de corrente de referência de água deionizada, e assim, o termo IDIREF faz diminuir a Sensibilidade, como é visto no gráfico.

Desse modo, depois de ter caracterizado o Interdigitado em soluções de H₂O₂ e ter compreendido os efeitos dessas soluções no comportamento elétrico do dispositivo, é possível definir as melhores condições de análise para dispositivos mais avançados como ISFETs.

4.2 Lâminas PH

4.2.1 Fabricação das amostras

Uma vez compreendido os efeitos das soluções de H₂O₂ no comportamento elétrico de uma estrutura interdigitada construída em uma lâmina de vidro, foi possível então dar início a fabricação dos ISFETs.

Os dispositivos foram fabricados em lâminas de Silício convencionais do tipo-P, com orientação cristalina <100>, espessura aproximada de 500 µm e resistividade entre 1,0 e 10,0 Ω cm. As lâminas inicialmente possuem 100 mm de diâmetro e foram cortadas em quadrados de (25x25) mm² de modo a permitir a utilização nos equipamentos disponíveis no LSI-USP. Dessa forma, obteve-se 8 amostras no total e intituladas para o projeto de "Lâminas PH" (Pedro Henrique), como mostra a Figura 4.6.



Figura 4.6 Lâminas PH (Pedro Henrique).

O processo de fabricação dos dispositivos é descrito pela seguinte sequência de fabricação:

1-) Limpeza Química Inicial

A Limpeza Química inicial é feita por três soluções com enxague intercalado em água DI. Esta limpeza é necessária para tirar excesso de possíveis contaminantes provindos do ar e contaminantes metálicos. A Tabela 4.1 mostra a sequência da utilização das soluções, em quais temperaturas e por quanto tempo as amostras foram expostas.

Tabela 4.1 - Sequência de soluções químicas utilizadas na limpeza completa.

<u>Solução</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tempo</u>
Água DI	Temp. Ambiente	5 min
8 H ₂ O + 2 H ₂ O ₂ + 1 NH ₄ OH	80°C	10 min
Água DI	Temp. Ambiente	5 min
4 H ₂ O + 1 HCI	80°C	10 min
Água DI	Temp. Ambiente	5 min
100 H ₂ O + 1 HF	Temp. Ambiente	80 seg
Água DI	Temp. Ambiente	5 min

A Figura 4.7 ilustra como a lâmina se encontra no início do processo.





2-) Oxidação Térmica Úmida (região de campo)

A Tabela 4.2 mostra os parâmetros controlados do forno para realizar a oxidação.

<u>Etapa</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tempo</u>	<u>Gás</u>	<u>Fluxo</u>
Inserção das amostras no forno	~112°C/min	10 min	N ₂	2,4 litros/min
Oxidação	1150°C	30 min	O2+H2O	2,0 litros/min
Remoção das amostras do forno	~ -112°C/min	10 min	N ₂	2,4 litros/min

Tabela 4.2 - Sequência de procedimentos para a oxidação.

A etapa de oxidação úmida ocorre com gás oxigênio como gás de arraste. Este é borbulhado em recipiente com água DI à 96ºC e depois segue para o forno de oxidação.

Foi realizada caracterização de espessura com o interferômetro Filmetrics F40. Foi obtido uma espessura média de $(627,6 \pm 4,3)$ nm de óxido de campo.

A Figura 4.8 ilustra como a lâmina se encontra após a oxidação de campo.



Figura 4.8 Lâmina com óxido de Campo.

3-) Fotogravação 1: Abertura das regiões a serem difundidas.

A fotogravação 1 é realizada com o fotorresiste AZ1518 e usa o processo descrito a seguir (RANGEL, 2014):

- ✓ Deposição: 3500 rpm por 40 seg;
- ✓ Pré-cura (hot plate): 100°C por 50 seg;
- ✓ 1ª Exposição (com máscara): 25 seg;
- ✓ Revelação (MIF300 diluído em água 4:1): 40 seg;
- ✓ Pós-cura (hot plate): 115°C por 2 min;

4-) Corrosão do SiO2:

Para corroer o óxido de silício que se desejou retirar, foi utilizada uma solução de BOE (*Buffered oxide etch*), como mostra a Figura 4.9.



Figura 4.9 Processo de corrosão do óxido de campo.

O tempo em que as amostras foram submersas à solução de BOE foi de 500 seg.

5-) Remoção do Fotorresiste

A Tabela 4.3 mostra a relação da sequência de utilização das soluções com suas respectivas temperaturas e tempo de exposição.

Tabela 4.3 Soluções para remoção do Fotorresiste.

<u>Solução</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tempo</u>
Acetona	55°C	10 min
Isopropanol	80°C	10 min
Água DI	Temp. Ambiente	5 min

A Figura 4.10 ilustra o resultado do processo litográfico e abertura das regiões para difusão de Fonte e Dreno.





6-) Difusão:

Antes de realizar a difusão, as lâminas foram limpas para remover qualquer resíduo de Fotorresiste. A Tabela 4.4 mostra sequência de utilização das soluções.

Tabela 4.4 Sequência de soluçõe	s para remover	resíduos de	Fotorresiste.
---------------------------------	----------------	-------------	---------------

<u>Solução</u>	<u>Temperatura</u>	<u>Tempo</u>
Água DI	Temp. Ambiente	5 min
5 H ₂ O + 1 H ₂ O ₂ + 1 NH ₄ OH	80°C	10 min
Água DI	Temp. Ambiente	5 min
80 H2O + 1 HF	Temp. Ambiente	30 seg
Água DI	Temp. Ambiente	5 min

Após esse procedimento as lâminas foram reservadas para o processo de difusão por proximidade.

O dopante utilizado foi de fonte líquida, e preparado no próprio laboratório (KAWAGUTI, 2015). Este dopante foi depositado em lâminas de 3 polegadas de diâmetro seguindo os parâmetros:

- ✓ Deposição: 2000 rpm por 30 seg;
- ✓ Pré-cura (hot plate): 200°C por 15 min;

Após isto, as amostras de interesse (cortadas em quadrados de 25x25 mm) foram posicionadas próximas às lâminas que continham o dopante e todas apoiadas no carregador de quartzo, que foi levado ao forno, como mostra a Figura 4.11.



Figura 4.11 Posicionamento das lâminas para difusão por proximidade.

O processo realizado no forno seguiu os parâmetros da Tabela 4.5:

<u>Etapa</u>	Temperatura	<u>Tempo</u>	<u>Gás</u>	<u>Fluxo</u>
Inserção das amostras no forno	~112°C/min	10 min	N ₂	4 litros/min
Difusão	1150°C	30 min	N2	2,0 litros/min
Remoção das amostras do forno	~ -112°C/min	10 min	N ₂	4 litros/min

Tabela 4.5 – Parâmetros do processo de ativação de dopantes.

A Figura 4.12 ilustra a lâmina após o processo de difusão por proximidade.



Figura 4.12 Regiões difundidas com Fósforo.

7-) Fotogravação 2: Remoção do óxido na região de canal

As etapas da fotogravação para definição da região onde será removido o óxido na região do canal foram as seguintes:

- ✓ Deposição: 3500 rpm por 40 seg;
- ✓ Pré-cura (hot plate): 100°C por 50 seg;
- ✓ 1^a Exposição (com máscara): 25 seg;
- ✓ Revelação (MIF300 diluído em água 4:1): 40 seg;
- ✓ Pós-cura (hot plate): 115°C por 2 min;

8-) <u>Corrosão do SiO2</u>

Foi utilizada novamente uma solução de BOE para corrosão do Óxido por 500 seg.

9-) Remoção do Fotorresiste

✓ Removeu-se o Fotorresiste conforme os passos apresentados na Tabela 4.3 anteriormente.

A Figura 4.13 ilustra a etapa de remoção do óxido na região de canal.



Figura 4.13 Remoção do óxido na região de Canal.

10-) Oxidação de Porta (30nm)

A Tabela 4.6 mostra os parâmetros controlados do forno para obter o óxido de porta.

<u>Etapa</u>	<u>Temperatura</u>	Tempo	<u>Gás</u>	<u>Fluxo</u>
Inserção das amostras no forno	~100°C/min	10 min	N2	2,4 litros/min
Oxidação	1000°C	40 min	O 2	2,0 litros/min
Remoção das amostras do forno	~ -100°C/min	10 min	N2	2,4 litros/min

Tabela 4.6- Sequência de procedimentos para obtenção de óxido de porta.

Usando o elipsômetro obteve-se espessura de (30 ± 7) nm.

A Figura 4.14 ilustra a lâmina após a oxidação para formar o Óxido de Porta.



Figura 4.14 Oxidação para formar Óxido de Porta.

11-) Fotogravação 3: Abertura de Contatos.

A Litografia de abertura de contatos é realizada da seguinte maneira:

- ✓ Deposição: 3500 rpm por 40 seg;
- ✓ Pré-cura (hot plate): 100°C por 50 seg;
- ✓ 1ª Exposição (com máscara): 25 seg;
- ✓ Revelação (MIF300 diluído em água 4:1): 40 seg;
- ✓ Pós-cura (hot plate): 115°C por 2 min;

12-) Corrosão do SiO2.

Utilizou-se a solução de corrosão de óxido de silício BOE por 50seg.

13-) Remoção do Fotorresiste.

✓ Removeu-se o Forresiste conforme os passos apresentados na Tabela 4.3 anteriormente.



A Figura 4.15 ilustra a lâmina após o processo de abertura de contatos.

Figura 4.15 Abertura de Contatos.

14-) Evaporação de Alumínio (Al).

Foi depositado alumínio na amostra por evaporação, utilizando uma evaporadora por filamento. A Tabela 4.7 mostra os parâmetros para a deposição do alumínio.

Tabela 4.7 Parâmetros para deposição de alumínio nas amostras.		
Material do Filamento	Massa de Al	
Tungstênio (W)	1x10 ⁻⁵ mbar	205mg

Utilizou-se o perfilômetro (Dektak 6M) para mensurar a espessura do Alumínio e obteve-se o resultado de (648 ± 27) nm. A Figura 4.16 ilustra a amostra após a deposição de Alumínio nos dispositivos.



Figura 4.16 Deposição de Alumínio.

15-) Fotogravação 4: Definição do Metal.

Repetiu-se a etapa 3-) diminuindo o tempo de exposição. A Fotogravação do Alumínio é realizada seguindo os passos seguintes:

- ✓ Deposição: 3500 rpm por 40 seg;
- ✓ Pré-cura (hot plate): 100°C por 50 seg;
- ✓ 1ª Exposição (com máscara): 20 seg;
- ✓ Revelação (MIF300 diluído em água 4:1): 40 seg;
- ✓ Pós-cura (hot plate): 115°C por 2 min;

16-) <u>Corrosão do Alumínio.</u>

Para a corrosão do alumínio, foi utilizada a seguinte solução:

- ✓ 175 H₃PO₄ + 70 H₂O + 15 HNO₃
- ✓ Aquecida a 40°C
- ✓ Tempo de corrosão: 3min.

17-) Remoção do Fotorresiste.

✓ Removeu-se o Forresiste conforme os passos apresentados na Tabela 4.3 anteriormente.

Após o processo de corrosão do Alumínio, a lâmina se encontrou com as regiões de contato de Fonte, Dreno e Porta bem definidas, como mostra a Figura 4.17.



Figura 4.17 Lâmina com região metalizada definida.

18-) Remoção do SiO2 do verso da lâmina.

Foi depositada uma nova camada de Fotorresiste sobre a lâmina para proteger a parte frontal da amostra. Com isso, a lâmina foi colocada em uma solução BOE até que a parte das costas da amostra se tornou hidrofóbica, mostrando que a solução corroeu todo o óxido do verso da lâmina. Logo após, o Fotorresiste foi novamente retirado conforme a etapa 5-) descreve.

19-) Evaporação de Al no verso da lâmina

As amostras foram colocadas novamente em uma evaporada com filamento e o processo foi realizado com os seguintes parâmetros apresentados na Tabela 4.8:

Tabela 4.8 Parâmetros de metalização c	lo verso da amostra.	
Material do Filamento	<u>Tempo</u>	Massa de Al
Tungstênio (W)	1x10⁻⁵mbar	170mg

A Figura 4.18 ilustra a lâmina após a etapa de evaporação de Alumínio no verso da amostra.



Figura 4.18 Amostra no final do processo.

4.2.2 Estruturas de caracterização

Antes de iniciar o estudo com soluções, foi feita a caracterização das estruturas presentes na lâmina para averiguar a qualidade do processo.

4.2.2.1 Estrutura Cruz-Ponte

Foi feita a caracterização da resistência de folha (Rsh) e da largura de linha (W) pela estrutura Cruz- Ponte. Essa estrutura é composta por um resistor de 4 terminais e uma estrutura Van der Pauw, como mostra o esquema na Figura 4.19. O procedimento de medidas pode ser visto em (MARTINO, PAVANELLO e VERDONCK, 2003).



Figura 4.19 Esquema da Estrutura Cruz-Ponte.

O procedimento para caracterização elétrica mais detalhado está a seguir.

A medida foi realizada em duas estruturas Cruz-Ponte, uma de difusão N+ e uma de Alumínio. A Figura 4.20 mostra as estruturas fabricadas.



Figura 4.20 (a) Estrutura Cruz-Ponte de difusão N+. (b) Estrutura Cruz-Ponte de Alumínio. A maneira de se realizar a medida elétrica da estrutura é descrita abaixo.

- Na estrutura Van der Pauw, aplica-se corrente entre dois terminais adjacentes e mede-se a tensão entre os outros dois terminais e, utilizando a equação (4.2), calcula-se a Resistência de Folha (R_{sh1}).
- Ainda na estrutura Van der Pauw, faz-se uma "rotação" de 90º em relação aos terminais de medida anterior e se calcula um novo valor da resistência de Folha (Rsh2).

$$R_{sh1} = \frac{\pi}{ln(2)} \cdot \frac{V_{34}}{I_{12}}; \qquad R_{sh2} = \frac{\pi}{ln(2)} \cdot \frac{V_{13}}{I_{24}}$$
(4.2)

 Realizadas as duas medidas para evitar quaisquer tipos de não uniformidade e melhor precisão dos dados, o resultado da resistência de folha é calculado pela equação (4.3):

$$R_{sh_{TOT}} = \frac{R_{sh1} + R_{sh2}}{2} \cdot F \tag{4.3}$$

Onde, R_{sh1} é a resistência de folha com maior valor entre as calculadas, R_{sh2} é a resistência de folha com menor valor entre as calculadas e F é conhecida como função de Van der Pauw referente a não uniformidade das resistências e pode ser visualizada no gráfico da Figura 4.21 (MARTINO, PAVANELLO e VERDONCK, 2003).



Figura 4.21 Gráfico da Função de Van der Pauw. Fonte: Adaptado de (MARTINO, PAVANELLO e VERDONCK, 2003)

 No resistor de 4 terminais, aplica-se corrente entre os terminais inferiores e mede-se a tensão entre os terminais superiores. Obtém-se a largura efetiva de linha por meio da equação (4.4).

$$W_{eff} = R_{sh} \cdot L \cdot \frac{I_{46}}{V_{25}}$$
(4.4)

Com isso, foram obtidos os valores médios de resistência de folha e da largura efetiva de linha que estão apresentados na Tabela 4.9:

Tabela 4.9 Valores de Resistência de Folha e Largura Efetiva de linha extraídos da estrutura Cruz-Ponte.

Material	Resistência de Folha	Largura
matorial	(Ω/quadrado)	efetiva (µm)
N+	25,5	38,9
Alumínio	47,6.10 ⁻³	55,7

4.2.2.2 Estrutura Kelvin

Para determinar a resistência de contato entre dois materiais é utilizada a estrutura Kelvin.

Aplica-se corrente entre os terminais cruzados, onde um dos terminais da fonte de corrente estará em um pad de contato com um dos materiais (metal) e outro estará em um pad de contato do outro material (Região N+). Então, mede-se a tensão entre os outros dois terminais cruzados, como mostra o esquema da Figura 4.22.



Figura 4.22 Esquema de medida na Estrutura Kelvin.

A resistência de contato (Rĸ) é calculada pela equação (4.5):

$$R_K = \frac{V}{I} \tag{4.5}$$

Onde V é a tensão medida e I é a corrente aplicada.

A estrutura fabricada na amostra pode ser observada na Figura 4.23.



Figura 4.23 Estrutura Kelvin fabricada na amostra.

O resultado médio obtido das estruturas Kelvin foi de 31,5Ω.

4.2.2.3 Diodos

Cada pastilha de circuito integrado da amostra é composta por um diodo em formato de Grelha e um diodo quadrado, com áreas iguais a 0,39mm². A Figura 4.24 mostra as estruturas fabricadas.



Figura 4.24 Diodo grelha e Diodo quadrado fabricados na amostra.

Foi feita a comparação das medidas da corrente elétrica sobre os diodos em função da Tensão aplicada V_D, que pode ser observada na Figura 4.25.



Figura 4.25 Resultado das medidas em ambos os Diodos.

4.3 Caracterização elétrica de ISFETs com soluções.

Depois de caracterizar as estruturas padrões das amostras, pôde-se dar início aos primeiros testes com os dispositivos.

O método utilizado foi o seguinte:

- ✓ Uma gota da solução era colocada sobre todo o dispositivo.
- ✓ Fazia-se a medida elétrica de corrente de dreno.
- Realizava-se uma etapa de limpeza para remoção da solução sobre o dispositivo com álcool isopropílico e água deionizada.
- ✓ Secava-se a amostra.
- ✓ Refazia-se a medida com uma nova solução.

Este primeiro método, a gota depositada cobria todo o dispositivo, ou seja, canal, fonte e dreno. Foi notado que com o aumento das molaridades, o alumínio presente nos contatos de fonte e de dreno era atacado pelas soluções (Ver em Apêndice B).

Então, foi necessário que essas regiões ficassem separadas, para que a solução permanecesse apenas em cima do canal. Sendo assim, foi feita a deposição um polímero não condutor (SU-8) para conter a gota.

4.3.1 SU-8

SU-8 é um fotorresiste, ou seja, material sensível a luz UV, a base de epóxi (KAYAKU, 2020) muito utilizado na microeletrônica nas áreas de bioeletrônica, MEMS e lab-on-chip. Pode ser espalhado sobre a amostra para formar camadas espessas de filme (mais que 300µm), possibilitando a criação de microcanais. Com isso, foi utilizado o SU-8 para formar microcanais para acomodar a solução apenas no canal do transistor.

Uma nova máscara foi projetada para a fotogravação das regiões definidas no SU-8, como mostra a Figura 4.26.



Figura 4.26 Máscara utilizada para definir as regiões de abertura no SU-8

Com isso, foi adicionado uma nova litografia para definir as regiões de SU-8 e formação dos microcanais.

1-) Fotogravação Microcanais SU-8;

- ✓ Deposição: 2000rpm por 40seg;
- ✓ Pré-cura (hot plate): 65°C por 18 min e depois 95°C por 45 min;
- ✓ 1ª Exposição (com máscara): 27 seg;
- ✓ Tratamento térmico pós exposição:
 - 1 min a 65°C;
 - Aquecer em Rampa de 5º/min até 95ºC;
 - 11 min a 95°C;
 - Resfriar em rampa de 5ºC/min até 65ºC.
- ✓ Revelação (SU-8 Developer): 12min;
- ✓ Enxágue em Isopropanol.

Após todo o processo litográfico de SU-8, foi alcançado um filme de (145 \pm 23) μ m, medido por perfilometria pelo equipamento Dektak 6M, que pode ser visto pela Figura 4.27.



Figura 4.27 Medida da espessura da camada de SU-8 por Perfilometria.

Os transistores estudados podem ser vistos na Figura 4.28. Na imagem é possível observar três dispositivos (T1,T2 e T3) com a camada de SU-8 delimitando a região de canal do transistor, que receberá as soluções, e as aberturas de contato para o equipamento de medida.



Figura 4.28 Três Transistores utilizados para as medidas.

Com isso, foi possível definir o arranjo experimental de caracterização elétrica dos dispositivos.

4.3.2 Arranjo de medida experimental com ISFETs.

Com a criação do filme de SU-8 para a formação de microcanais, foi possível estabelecer então uma maneira de analisar os dispositivos. Então, foi criado uma sequência de medida, que consiste em:

- Deposita-se uma gota da solução sobre uma área ao lado do dispositivo, para que a solução entre pela região do canal, visto na Figura 4.29.
- II. Realiza-se a medida elétrica do dispositivo.
- III. Limpa-se a amostra com álcool isopropílico e água deionizada.
- IV. Repete-se a sequência para a nova solução.



Figura 4.29 Bolsão que irá acomodar a gota da solução.

Para as medidas elétricas, foram utilizados pseudo-eletrodos, os quais serviram para aplicar tensão na solução. Com isso, o experimento foi dividido em dois métodos de medidas:

Método de medida com 1 pseudo-eletrodo - utilizando apenas 1 pseudoeletrodo na região de porta do ISFETs para polarização da porta.

Método de medida com 2 pseudo-eletrodos – utilizando 2 pseudo-eletrodos, sendo um na região de porta do transistor e outro no bolsão, para haver uma diferença de potencial na solução, promovendo uma corrente entre os pseudo-eletrodos e, assim, a quebra das moléculas presentes na solução.

A comparação entre os métodos está ilustrada pelo esquemático da Figura 4.30.



Figura 4.30 Comparação entre os métodos de caracterização elétrica de ISFETs.

Com o arranjo de medida definido, foi possível obter os resultados, que serão apresentados e discutidos no capítulo 5.

5 RESULTADOS E ANÁLISES

Os resultados dos experimentos para os dois métodos de medidas (apresentados no item 4.3.2) são discutidos e comparados a seguir.

5.1 Método de medida com 1 pseudo-eletrodo.

A criação das paredes de SU-8 para conter a solução apenas sobre o canal foi de altíssima importância. Isso possibilitou que os terminais de contato de Fonte/Dreno não entrassem em contato com a solução amostra, como mostra a Figura 5.1, eliminando os possíveis comprometimentos das medidas (Apêndice B).



Figura 5.1 Solução sobre a região do canal do transistor.

Com isso, os ISFETs foram submetidos a análise do primeiro método de medida.

5.1.1 Pseudo-eletrodo de Tungstênio (W).

Primeiramente, os dispositivos foram analisados na presença de soluções de água deionizada sobre a região do canal, utilizando um pseudo-eletrodo de Tungstênio. O resultado obtido pode ser visto no gráfico da Figura 5.2, o qual mostra a curva I_{DS} em função de V_{GS} no intervalo de 0 a 5V.



Figura 5.2 Curva de Transferência IDS x VGS para água deionizada sobre o canal do transistor.

A imagem mostra a primeira medida realizada do experimento com um ISFET. Nota-se que o dispositivo se comporta como um transistor comum, porém com uma solução de água deionizada na região de porta. Com isso, iniciaram-se as medidas com soluções de peróxido de hidrogênio.

Foram feitas medidas usando solução de peróxido de hidrogênio com concentração de 0,05M. Obteve-se um resultado que foi possível verificar comportamento diferente em relação ao da água deionizada, como pode ser visto na Figura 5.3.



Figura 5.3 Comparação entre as medidas com água deioniza e peróxido de hidrogênio com concentração de 0,05M.

Foi possível observar que a tensão de limiar do ISFET com solução de H₂O₂ aumentou em relação ao mesmo dispositivo na presença de água deionizada. Isso indicou que para soluções diferentes, havia tensões de limiar diferentes.

Porém, ao realizar medidas consecutivas com o mesmo dispositivo e mesma solução, observou-se a diminuição da tensão de limiar do ISFET, ou seja, a tensão de limiar variava conforme as medidas iam sendo realizadas em sequência sem mudar a solução que estava sobre o canal do ISFET. Além disso, foi observado que a corrente de substrato (corrente de fuga de substrato para região de porta através do óxido) aumentava juntamente com esse efeito, como mostra a Figura 5.4.



Figura 5.4 Medidas consecutivas realizadas em um mesmo dispositivo. A primeira medida (I_{DS} primeira medida) foi realizada conforme o método descreveu. A segunda medida (I_{DS} segunda medida) foi feita logo após a primeira terminar, não alterando parâmetros. Nota-se a variação de V_T e aumento da corrente I_{DS} na segunda medida em relação a primeira, com solução de 0,05M H₂O₂. No gráfico que apresenta a corrente de substrato (I_B), mostra o aumento da corrente na segunda medida.

Juntamente com esses efeitos elétricos, houve surgimentos de bolhas para medidas com concentrações maiores de peróxido de hidrogênio. Isso mostrava que provavelmente havia reação na solução com a passagem da corrente de substrato para a região de porta, liberando gás. Esse surgimento de bolhas fazia com que a curva I_{DSX}V_{GS} tivesse um comportamento anômalo para tensões maiores que 2,8 V, conforme mostra a Figura 5.5.



Figura 5.5 Efeito de bolhas observado no gráfico característico do dispositivo.

Observa-se pela imagem que foram feitas 5 medidas sobre um mesmo dispositivo, uma seguida da outra sem mudar nenhum parâmetro. Para tensões maiores que aproximadamente 2,8 V, era visto que tinha o surgimento de bolhas na região da porta.

Sendo assim, os resultados levaram a reduzir a tensão V_{GS} para valores no intervalo de 0 a 2,8V, com a finalidade de evitar o surgimento das bolhas e o deslocamento da tensão de limiar. O resultado obtido pode ser observado na Figura 5.6, a qual mostra que o comportamento anômalo da corrente I_{DS} para V_{GS} maiores que 2,8 V não ocorreu, assim como não houve mais surgimento de bolhas.



Figura 5.6 I_{DSX}V_{GS} sem comportamento anômalo pela presença de bolhas.

Entretanto, ainda era visível o deslocamento da tensão de limiar para medidas consecutivas no mesmo dispositivo. Isso levou a hipótese de que o pseudo-eletrodo de Tungstênio estivesse reagindo com a solução de peróxido de hidrogênio. Portanto, foi necessário a adição de um conjunto de medida com um pseudo-eletrodo de Platina, o qual é inerte e não iria reagir com a solução.

5.1.2 Pseudo-eletrodo de Platina (Pt).

As medidas com o pseudo-eletrodo de platina seguiram o mesmo modo de medida anterior, apenas mudando o material do pseudo-eletrodo.

A Figura 5.7 mostra o arranjo de medida dos ISFETs com pseudo-eletrodo de Platina e pontas de contato do equipamento de medida para polarização de Fonte e Dreno.





Foi então analisada a corrente I_{DS} para valores de V_{GS} no intervalo de 0 a 2,8V, como mostra a Figura 5.8, para verificar as condições da tensão de limiar.



Figura 5.8 Medidas consecutivas em um mesmo dispositivo para H₂O₂ com concentração de 1M utilizando pseudo-eletrodo de Platina.

Pelo gráfico, foi possível notar uma leve variação de V⊤ para concentrações mais altas, como 1M, mas que entram no limite de erro da medida e não por motivo de corrente de fuga. Portanto, pôde-se confirmar que a variação da tensão de limiar para as medidas com pseudo-eletrodo de Tungstênio estava relacionada com alguma reação com a solução de peróxido de hidrogênio.

Com isso, foi possível analisar a corrente I_{DS} para V_{GS} variando de 0 a 2,8V para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, como mostra a Figura 5.9.



Figura 5.9 Deslocamento da curva de transferência em função das concentrações de peróxido de hidrogênio.

O resultado obtido mostra um crescimento da tensão de limiar em função do aumento concentração de peróxido de hidrogênio. Porém, nota-se que foi alcançado resultados para concentrações em intervalos grandes, isso é devido à pouca sensibilidade dos dispositivos para intervalos menores de concentração de H₂O₂. Isso acontece devido a um efeito pouco significativo, provocado por uma corrente de fuga que passa do substrato para a solução pelo óxido de porta, devido ao campo elétrico entre pseudo-eletrodo e substrato. Esta corrente de fuga fornece elétrons para a solução e, consequentemente, formando íons OH⁻. Estes íons são atraídos para a interface solução/óxido por grupos hidroxilas e, consequentemente, se ligam,

formando água e deixando um radical O⁻ na superfície do óxido. Portanto, o termo referente a essa interface, φ_0 , da equação de tensão de limiar do ISFET, fica mais negativo, sendo o termo negativo da equação, tornando a tensão de limiar maior em função do aumento da quantidade de íons gerados na solução, ou seja, quanto maior concentração de peróxido de hidrogênio, maior a tensão de limiar, como pode ser visto no gráfico de resumo das medidas e no esquemático deste efeito na Figura



Figura 5.10 Gráfico de resumo das medidas obtidas com 1 pseudo-eletrodo e esquemático do efeito da variação da tensão de limiar do ISFET.

Para tentar aumentar a sensibilidade do dispositivo e não ficar limitado a possíveis efeito secundários, como da corrente de fuga do substrato, foi adicionado um contraeletrodo (outro pseudo-eletrodo de platina) para contribuir para a quebra das moléculas de H₂O₂.

5.2 Método de medida com 2 pseudo-eletrodos de Platina (Pt).

A fim de alcançar uma maior sensibilidade, foi adicionado mais um pseudoeletrodo, feito de Platina, ao bolsão que armazena a solução. O arranjo se encontra com 2 pseudo-eletrodos (um na região de porta e outro na região do bolsão) e pontas para contato do equipamento de medida para polarização de Fonte e Dreno, como mostra a Figura 5.11.



Figura 5.11 Foto do arranjo de medida com 2 pseudo-eletrodos de Platina.

Assim como o primeiro método, discutido no capítulo 5.1.2, o pseudo-eletrodo que fica sobre a região de canal estará varrendo tensões no intervalo de 0 a 2,8 V. Adicionalmente a isso, o pseudo-eletrodo presente no bolsão estará fixado a uma tensão de 0 V. Isso implica em uma diferença de potencial na solução, que gera uma corrente que passa entre os eletrodos pelo líquido. Com isso, a tendência é que as moléculas de peróxido de hidrogênio sejam quebradas, formando mais íons na solução, e mudando as características na superfície do óxido de porta.

Então, foram feitas as medidas da corrente I_{DS} em função de V_{GS} para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio. O resultado obtido por esse método está apresentado na Figura 5.12.



Figura 5.12 Variação de V_T para diferentes molaridades de H₂O₂ utilizando dois pseudoeletrodos de platina.

O resultado mostrou uma maior sensibilidade para menores intervalos de concentração de H₂O₂. Entretanto, diferentemente do primeiro método utilizando apenas um pseudo-eletrodo de Platina, a tensão de limiar diminui conforme o aumento da tensão aplicada no pseudo-eletrodo da região de porta.

Uma possível explicação para isso é que a corrente que passa pelos pseudoeletrodos de fato quebra a molécula de peróxido de hidrogênio formando 2 elétrons livres (2e⁻), oxigênio dissolvido (O₂) e 2 íons de hidrogênio (H⁺). Os 2 elétrons gerados compõem a corrente que passa entre os pseudo-eletrodos; o O₂ é visto como bolhas e os íons H⁺ são atraídos para a região de superfície do óxido por grupos hidroxilas (OH⁻), deixando a interface solução/óxido mais positiva. Com isso, o termo da equação da tensão de limiar do ISFET referente a essa interface (φ_0) fica maior. Porém, como este termo é negativo na equação, a tensão de limiar tende a diminuir com a concentração de íons presentes nessa interface, ou seja, quanto maior a concentração de H₂O₂, menor a tensão de limiar, como pode ser visto no gráfico de resumo das medidas e o esquemático desse efeito na Figura 5.13.



Figura 5.13 Gráfico de resumo das medidas obtidas com 2 pseudo-eletrodos e esquemático do efeito da variação da tensão de limiar do ISFET.

Vale ressaltar que o efeito da corrente de substrato que contribuiu para gerar os resultados do primeiro método com 1 pseudo-eletrodo de Platina pode estar acontecendo neste método também, porém o efeito é menos expressivo.

Para comparar os métodos, foi feita a análise da sensibilidade do dispositivo para os dois casos e será discutido a seguir.

5.3 Comparação entre métodos.

Para comparar os métodos, primeiramente foi feito um gráfico de análise da tensão de limiar em função das concentrações de peróxido de hidrogênio para os dois casos, como pode ser visto na Figura 5.14.



Figura 5.14 Comparação da tensão de limiar dos dois métodos de medida.

Pela imagem, é possível observar que a inclinação da reta para o método usando dois pseudo-eletrodos é maior que o método utilizando apenas um. Ou seja, os métodos tiveram uma variação da tensão de limiar parecidas, cerca de 80 mV, porém para intervalos de concentrações diferentes. Para o caso de um pseudo-eletrodo, a variação de 80 mV na tensão de limiar acontece em um intervalo de 10 mM a 1000 mM. Já para dois pseudo-eletrodos, essa mesma variação acontece em um intervalo de 30 mM a 100 mM. Isso mostra que utilizar dois pseudo-eletrodos pode tornar o resultado mais sensível.

Portanto, para comparar a sensibilidade dos métodos, foi definida a Sensibilidade (S) pela equação (5.1):

$$S = \left| \frac{(V_{T_{SOL}} - V_{T_{DI}})}{V_{T_{DI}}} \right|$$
(5.1)

Onde $V_{T_{SOL}}$ é a tensão de limiar obtida pelo método de medida com a solução de peróxido de hidrogênio e $V_{T_{DI}}$ é a tensão de limiar obtida pelo método com água deionizada. A medida com água deionizada foi considerada "referência" para comparação devido ao ISFET não funcionar sem nenhuma solução na região de canal.
Com isso, a sensibilidade dos métodos foi comparada e está apresentada no gráfico da Figura 5.15.





A sensibilidade cresce em função do aumento da concentração de H₂O₂ para ambos os métodos de medidas. O resultado da utilização de dois pseudo-eletrodos mostra um valor maior de sensibilidade em relação a utilizar apenas um pseudo-eletrodo. Isso mostra que, realmente, utilizar dois pseudo-eletrodos para a quebra das moléculas de peróxido de hidrogênio é mais promissor.

Ademais, para corroborar e firmar a hipótese de que as medidas utilizando dois pseudo-eletrodos de fato estava formando íons H+, ou seja, mudando o potencial hidrogeniônico (pH) da solução, foi feita medidas experimentais com soluções padrão (ou solução tampão) de pH.

5.4 Medidas com solução padrão de pH.

Para realizar as medidas com as soluções de pH, foi utilizado apenas um pseudo-eletrodo. A utilização de dois pseudo-eletrodos só foi necessária para criar uma diferença de potencial no líquido e ter uma passagem de corrente entre os pseudo-eletrodos para provocar a quebra da molécula do H₂O₂ e formar íons. Porém,

para soluções de pH, não há necessidade da quebra de moléculas para formar íons, pois a solução já contém íons H⁺.

Então, foi feita medidas com soluções padrão de pH, das fabricantes Hanna Instruments[®] (HANNA INSTRUMENTS, 2022) e Dinâmica[®] (DINÂMICA QUÍMICA, 2022), com valores de 2, 4, 7, 10 e 12. O resultado obtido pode ser visto no gráfico da Figura 5.16.



Figura 5.16 $I_{\text{DS}}xV_{\text{GS}}$ para medida de potencial hidrogeniônico (pH) com diferentes concentrações;

É factível que para pH mais básico, há menor concentração de íons H⁺ na solução. Ou seja, quanto mais ácido é o pH, maior concentração de íons H⁺ consegue ser atraída para interface solução/óxido. Portando, é possível notar a diminuição da tensão de Limiar no sentido de pH mais ácido, ou ainda, para maiores concentrações de íons H⁺ na solução, como foi visto nas medidas com dois pseudo-eletrodos.

Para complementar este resultado, foi feita uma análise pelo simulador COMSOL Multphysics[®] (COMSOL, 2022) dos ISFETs com as soluções de pH. Este programa possibilita a simulação de efeitos na solução e análise do comportamento elétrico do ISFET em sua resposta.

Portanto, para realizar a simulação, foi utilizado um artigo base de ISFETs (COMSOL APPLICATION GALLERY, 2022) disponibilizado pelo próprio COMSOL[®]. Neste artigo, é fornecido um conjunto de parâmetros referente a solução e dados padrões de geometria do ISFET, que estão anexados em Apêndice C. Os dados relacionados aos ISFETs foram modificados de acordo com o processo de fabricação presente neste trabalho, ou seja, a geometria dos dispositivos (espessura de óxido, relação W/L e profundidade de junção) usados para obter os resultados experimentalmente apresentados, foi inserida no simulador.

Com isso, foi obtido resultados para a simulação para diferentes valores de pH, que podem ser vistos na Figura 5.17.



Figura 5.17 Gráfico da Corrente por unidade de Largura de Canal em função da tensão aplicada no pseudo-eletrodo por simulação.

Pela imagem, nota-se a mesma tendência apresentada para a medida experimental: diminuição da tensão de limiar para valores de pH menores, ou seja, maiores concentrações de íons H⁺. Isso comprova que as medidas experimentais com soluções de pH estão de fato relacionadas aos íons presentes na solução, que por sua vez corrobora para confirmação da hipótese da quebra do peróxido de hidrogênio e formação de íons utilizando dois pseudo-eletrodos.

6 CONCLUSÕES E TRABALHOS FUTUROS

Neste trabalho foram fabricados e caracterizados ISFETs para o sensoriamento de peróxido de hidrogênio para futuras aplicações em biossensores de glicose. Analisou-se o comportamento destes dispositivos na presença de soluções de água deionizada e peróxido de hidrogênio em diferentes concentrações. As medidas exploratórias implicaram em uma série de adequações para os métodos de medida, como por exemplo a adição da camada de SU-8, onde houve a necessidade de sua utilização para a criação de microcanais e estruturas de contenção (bolsões), pois sem o polímero a gota cobria o dispositivo por inteiro e, ao realizar a caracterização elétrica, reações entre o H₂O₂ e o alumínio de contato de Fonte/Dreno aconteciam. Então, foi de suma importância conter a solução somente sobre o canal do transistor.

A tensão de limiar dos ISFETs, para diferentes concentrações de peróxido de hidrogênio, foi extraída experimentalmente, no intervalo de 0M a 1M de concentração. Além disso, foi definido dois métodos de medidas: medidas com um pseudo-eletrodo e medidas com dois pseudo-eletrodos. Os primeiros resultados foram obtidos para o método utilizando um pseudo-eletrodo de Tungstênio, o qual mostrou um aumento da tensão de Limiar para solução de peróxido de hidrogênio de 0,05M em relação a água deionizada. Porém, em medidas consecutivas com a mesma solução de peróxido de hidrogênio, ou seja, sem mudar nenhum parâmetro além do tempo, a tensão de Limiar diminuía. Isso indicava que a solução possivelmente reagia com o pseudo-eletrodo de Tungstênio. Além disso, para tensão aplicada na solução maiores que 2,8 V, era observado o surgimento de bolhas, que deixava o comportamento da corrente I_{Ds} anômalo.

Desta forma, mudou-se o material do pseudo-eletrodo para Platina, que é um material inerte e que não reagiu com a solução. Definiu-se a tensão aplicada ao pseudo-eletrodo para o intervalo de 0 a 2,8V, para evitar comprometimento das medidas por surgimento de bolhas. Nestas medidas, foi observado o aumento da tensão de limiar em função do aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. Porém, o resultado não pareceu ser tão sensível a diferentes concentrações de H₂O₂. O que levou a acreditar que este comportamento estava relacionado com um efeito secundário: uma pequena corrente de fuga que passava do substrato para a solução

pelo óxido. Essa pequena corrente de fuga fazia com que a solução ficasse mais rica em íons OH⁻, que por sua vez eram atraídos por grupos hidroxilas para superfície do óxido formando água e deixando radicais negativos na superfície do óxido, deixando a interface solução/óxido mais negativa. Portanto, maiores concentrações de peróxido de hidrogênio, mais íons eram formados, tinham Tensões de Limiar maiores.

Com isso, foi feito medidas utilizando dois pseudo-eletrodos de Platina, para melhorar a sensibilidade do dispositivo e não deixar o resultado vinculado a um possível efeito de corrente de fuga. Os resultados deste método mostraram maior sensibilidade do que utilizando apenas um pseudo-eletrodo. Porém, diferentemente das medidas do primeiro método, a tensão de limiar do ISFET diminuía em função do aumento da concentração de peróxido de hidrogênio. A hipótese desta diferença era que a corrente que passava entre os pseudo-eletrodos estava quebrando as moléculas de peróxido de hidrogênio, formando íons H⁺. Esses íons eram atraídos para a superfície do óxido, deixando a interface solução/óxido mais positiva e diminuindo a tensão de limiar. Ou seja, com o aumento da concentração de H₂O₂, mais íons são formados e menor é o valor da tensão de Limiar. Então, esta hipótese é diretamente relacionada ao potencial hidrogeniônico da solução.

Para verificar e confirmar esta hipótese, foi feita análise experimental e simulada dos ISFETs com soluções padrão de pH. Os resultados obtidos mostraram um comportamento semelhante aos resultados obtidos utilizando dois pseudoeletrodos. A tensão de limiar diminuía com o aumento da concentração dos íons H+, ou seja, soluções com pH menor geravam tensões de limiar menores. O que indica que a hipótese estava de fato relacionado a mudança de concentração de íons presentes na solução. Portanto, o ISFET, de fato, estava tendo a variação da tensão de limiar em função de íons gerados pelos dois pseudo-eletrodos de Platina, tornando o ISFET, nesse caso, um sensor de peróxido de hidrogênio, possibilitando a aplicação para biossensores relacionados a este componente, como por exemplo o biossensor de glicose.

Para a sequência deste trabalho, pode ser feita fabricação de novas amostras com dimensões maiores de microcanais formados de SU-8 para facilitar a passagem da solução para o dispositivo. Além disso, comparar outras geometrias de transistores, como espessura de óxido de porta, largura e comprimento de canal. Além disso, pode ser feita medidas com outros tipos de soluções ou até mesmo fazer a deposição da enzima Glicose Oxidase sobre a amostra para analisar o transistor na presença de soluções com glicose e, assim, continuar os passos para o projeto de um biossensor.

REFERÊNCIAS

AGILENT TECHNOLOGIES. Agilent 4156C Precision Semiconductor Parameter Analyzer Data Sheet. **Valuetronics**, 2002. Disponivel em: <https://www.valuetronics.com/pub/media/vti/datasheets/Agilent%204155C,%204156 C.pdf>. Acesso em: 07 mar. 2022.

AZ 1500 Series. Technical Data Sheet, Merck Performance Materials GmbH, 2020.

BERGVELD, P. Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. **IEEE Transactions on Biomedical Engineering**, v. BME-17, p. 70-71, 1970.

BERGVELD, P. Thirty years of ISFETOLOGY. What happened in the past 30 years and what may happen in the next 30 years. **Sensors and Actuators**, Agosto 2002. 1-20.

CLARK JR, L. C.; LYONS, C. Electrode systems for continuous monitoring in cardiovascular surgery. **Annals of the New York Academy of Sciences**, 1962. 29-45.

CLÉMENT, N. et al. A silicon nanowire ion-sensitive field-effect transistor with elementary. **APPLIED PHYSICS LETTERS**, v. 98, p. 1-4, Janeiro 2011.

COMSOL. COMSOL Multphysiscs, 2022. Disponivel em: https://www.comsol.com/comsol-multiphysics. Acesso em: 05 Abril 2022.

COMSOL APPLICATION GALLERY. Simulation of an Ion-Sensitive Field-Effect Transistor (ISFET), 2022. Disponivel em: https://www.comsol.com/model/simulationof-an-ion-sensitive-field-effect-transistor-isfet-45341>. Acesso em: 05 Abril 2022.

DINÂMICA QUÍMICA. Soluções Tampões, 2022. Disponivel em: http://www.dinamicaquimica.com.br/tampoes.php. Acesso em: 20 Maio 2022.

GUILBAULT, G. G.; LUBRANO, G. J. An Enzyme Electrode for the Amperometric determiniation of Glucose. **Analytica Chimica Acta**, Amsterdã, v. 64, p. 439 - 455, 1973.

HANNA INSTRUMENTS. pH Solutions, 2022. Disponivel em: https://hannainst.com/ph-solutions. Acesso em: 20 Maio 2022.

HELLER, A.; FELDMAN, B. Electrochemical Glucose Sensors and Their Applications in Diabetes. **Chemical Review**, v. 108, p. 2482-2505, 2008.

INZELT, G.; LEWENSTAM, A.; SCHOLZ, F. Handbook of Reference Elctrodes. [S.I.]: [s.n.], 2013.

KAWAGUTI, A. K. Preparação de Fonte Dopante Líquida de Fósforo. **Trabalho de** conclusão do Curso, São Paulo, 2015.

KAYAKU. TECHNICAL DATA SHEET. **Kayaku Advanced Materials**, 2020. Disponivel em: https://kayakuam.com/wp-content/uploads/2020/09/KAM-SU-8-50-100-Datasheet-9.3.20-Final.pdf>. Acesso em: 09 fev. 2022.

MARTINO, J. A.; PAVANELLO, M. A.; VERDONCK, P. B. Capacitor MOS. In: MARTINO, J. A.; PAVANELLO, M. A.; VERDONCK, P. B. **Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS**. 1^a. ed. São Paulo: Pioneira Thomson Learning, 2003. p. 25-74.

MOORE, G. Cramming more components onto integrated circuits. **Electronics Magazine**, v. 38, n. 8, Abril 1965.

ORTIZ-CONDE, A. et al. Revisiting MOSFET threshold voltage extraction methods. **Microelectronics Reliability**, v. 53, n. 1, p. 90-104, Janeiro 2013.

PACHAURI, V.; INGEBRANDT, S. Biologically sensitive field-effect transistors: from ISFETs to NanoFETs. **Essays in Biochemistry**, Alemanha, v. 60, p. 81-90, 2016.

RANGEL, R. C. Sequência simples de fabricação de Transistores SOI NMOSFET. **Dissertação de Mestrado**, São Paulo, 2014.

ROSER, M.; RITCHIE, H. Technological Progress. **Our World in Data**, 2013. Disponivel em: https://ourworldindata.org/technological-progress>. Acesso em: 08 Junho 2021.

SUNG, D.; KOO, J. A review of BioFET's basic principles and materials for biomedical applications. **Biomedical Engineering Letters**, v. 11, p. 85-96, 2021.

WANG, J. Electrochemical Glucose Biosensors. **Chemical Review**, v. 108, p. 814-825, 2008.

WHO. Diabetes. **World Health Organization**, 2021. Disponivel em: https://www.who.int/health-topics/diabetes>. Acesso em: 25 nov. 2021.

WUYTENS, R. Drift in ISFETs and BioFETs: analysis of cause and influences. **Dissertação de Mestrado**, 2019.

ZHANG, D. On the Low Frequency Noise in Ion Sensing. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 1519, 2017. 13-15.

APÊNDICES

APÊNDICE A Publicações Geradas:

- DUARTE, P. H.;YOJO, L. S.;RANGEL, R. C.; SASAKI, K. R. A.; MARTINO, J. A.. Electrical Characterization of Hydrogen Peroxide for Biosensor Applications. In: SEMINATEC2021- XV Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, 2021, edição virtual. Proceedings of XV Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, 2021. p. 56-57
- 2) DUARTE, P. H.;RANGEL, R. C.; RAMOS, D. A.; YOJO, L.; MORI, C. A. B.; SASAKI, K. R. A.; ZAMBOM, L. S.; AGOPIAN, P. G. D.; MARTINO, J. A.. Improvement on the Diffusion Process by using Spin-On-Dopant method. In: SEMINATEC2022- XVI Workshop on Semiconductors and Micro & Nano Technology, 2022, edição virtual. (em publicação)
- Pedro H. Duarte, Ricardo C. Rangel, Daniel A. Ramos, Leonardo S. Yojo, Carlos A. B. Mori, Katia R. A. Sasaki, Paula G. D. Agopian, Joao A. Martino. Fabrication and Electrical Characterization of ISFET for H₂O₂ sensing. In: SBmicro 2022 - 36th Symposium on Microelectronics Technology, 2022, edição virtual. (em publicação)

APÊNDICE B

Os ISFETs fabricados neste trabalho, foram submetidos em uma série de métodos de medidas com as soluções, com intuito de compreender o funcionamento dos dispositivos e conhecimento de alguns efeitos.

O primeiro método testado com o dispositivo consistia em depositar a solução, que se desejava realizar a medida, em todo o dispositivo, pois este modo de medida foi realizado antes de ter adicionado a camada de SU-8 para formação de microcanais e micro reservatórios, como mostra a Figura A.1.



Figura A. 1 Primeiro método de medida no ISFET.

Porém, ao realizar as medidas com peróxido de hidrogênio, foi visto que o Alumínio de contato para Fonte e Dreno do ISFET estava sendo descolado durante as medidas, o que não inviabilizava as medidas. O antes e o depois das medidas pode ser comparado na Figura A. 2.



Figura A. 2 Contato de Alumínio do transistor descolado pelas medidas com H₂O₂.

Isso fez com que a ponta de prova perdesse contato com Fonte/Dreno, prejudicando as medidas e tornando parte dos resultados deste primeiro método não confiável.

Portanto, devido a esse problema com reações entre o metal que compõe o contato de fonte e de dreno com as soluções, foi necessário a adição da camada do polímero SU-8 para formação dos Microcanais.

APÊNDICE C

Vd 10[mV] "Drain voltage"

Vga 0[V] "Gate voltage (applied)"

pHb 3 "pH of bulk electrolyte"

T0 25[degC] Temperature

V_therm R_const*T0/F_const "Thermal voltage"

WAg 4.6[V] "Work function of Ag"

Eeq 0.2[V] "Equilibrium potential of reference electrode"

DA 1e-9[m^2/s] "Diffusion coefficient, cation"

DX DA "Diffusion coefficient, anion"

DH 36.3e-4[cm^2/V/s]*V_therm "Diffusion coefficient, H+"

DOH 20.5e-4[cm^2/V/s]*V_therm "Diffusion coefficient, OH-"

c0 0.1[M] "Concentration parameter"

cH_bulk 10^-pHb[M] "Bulk H+ concentration"

cOH_bulk 10/-14[M/2]/cH_bulk "Bulk OH- concentration"

cA_bulk c0+cOH_bulk "Bulk cation concentration"

cX_bulk c0+cH_bulk "Bulk anion concentration"

zA +1 "Cation charge"

zX -1 "Anion charge"

Istr_bulk 0.5*(zA^2*cA_bulk+zX^2*cX_bulk+cOH_bulk+cH_bulk) "Bulk ionic strength" eps_H2O 78.5 "Relative permittivity of water"

xD sqrt(epsilon0_const*eps_H2O*V_therm/(2*F_const*Istr_bulk)) "Debye length" xS 0.5[nm] "Stern layer thickness"

epsr_st 11 "Relative permittivity of Stern layer"

Ci_st epsilon0_const*epsr_st/xS "Stern layer capacitance"

h_max 0.1[um] "Maximum mesh element size (electrolyte domain)"

h_max_surf 9.572087e-12[m] "Maximum mesh element size (oxide surface) ~xD/100"

Ka 10^-6[M] "Equilibrium constant"

Kb 100[M] "Equilibrium constant"

Ns 5e14[1/cm²] "Oxide surface binding site density"

phi2_aprx -0.01[V] "Potential at outer Helmholtz plane (control parameter for 1D approx.)"

rhos0_aprx

sqrt(8⁻⁻R_const*T0*epsilon0_const*eps_H2O*c0)*sinh(phi2_aprx/V_therm/2) "Surface charge density (1D approx.)"

Psi0_aprx phi2_aprx+rhos0_aprx/Ci_st "Potential at oxide surface (1D approx.)" eNs e_const*Ns "Help variable"

aHs_aprx

if(eNs^2>rhos0_aprx^2,(Kb*rhos0_aprx+sqrt((Kb*rhos0_aprx)^2+4*Ka*Kb*(eNs^2rhos0_aprx^2)))/(2*(eNs-rhos0_aprx)),NaN[M]) "Activity of adsorped H+ on oxide surface (1D approx.)"

pHb_aprx -log10(aHs_aprx/1[M]*exp(Psi0_aprx/V_therm)) "pH of bulk electrolyte (1D approx.)"

ramp 1 "Continuation parameter"