



**HAL**  
open science

# Fabrication de smartsensor à basse température utilisant des transistors à effet de champ à grille suspendue : réalisation de pHmètre de grande sensibilité pour le contrôle en continu de la qualité de l'eau potable

Bruno da Silva Rodrigues

## ► To cite this version:

Bruno da Silva Rodrigues. Fabrication de smartsensor à basse température utilisant des transistors à effet de champ à grille suspendue : réalisation de pHmètre de grande sensibilité pour le contrôle en continu de la qualité de l'eau potable. Micro and nanotechnologies/Microelectronics. Université de Rennes1, 2011. English. NNT: . tel-02441208

**HAL Id: tel-02441208**

**<https://hal.science/tel-02441208v1>**

Submitted on 15 Jan 2020

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Electronique*

**Ecole doctorale MATISSE**

présentée par

**Bruno Da Silva Rodrigues**

Préparée dans les unités de recherche  
Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes,  
IETR, UMR CNRS 6164, ISTIC

et

Laboratoire des Micro-Systèmes Intégrés  
Ecole Polytechnique, Université de Sao Paulo (Brésil)

---

**Conception et mise  
en œuvre d'un  
système matricielle  
de mesure du pH  
basé sur une  
structure FET a  
grille suspendue**

**Thèse soutenue à Sao-Paulo  
le 6 septembre 2011**

devant le jury composé de :

**Jose Alexandre DINIZ**

Professeur, Université Campinas / *rapporteur*

**Dominique REBIERE**

Professeur, Université Bordeaux I / *rapporteur*

**Sebastiao GOMES DOS SANTOS  
FILHO**

Professeur, Université Sao-Paulo / *examineur*

**Olivier BONNAUD**

Professeur, Université Rennes 1 / *examineur*

**Jacobus Willibrordus SWART**

Professeur, Université Campinas / *examineur*

**Samuel CRAND**

Maître de Conférences, Université Rennes 1 / *co-  
directeur de thèse*

**Nilton Itiro MORIMOTO**

Professeur, Université Sao-Paulo / *directeur de thèse*

**Tayeb MOHAMMED-BRAHIM**

Professeur, Université Rennes 1 / *directeur de thèse*

**Bruno da Silva Rodrigues**

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

São Paulo

2011

**Bruno da Silva Rodrigues**

Design 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 na França para obtenção do título de doutor em Engenharia  
Área de concentração: Engenharia elétrica.

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

São Paulo

2011

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

*A minha namorada Adriana Cristina D'Arco pelo amor e incentivo em todos os momentos durante os últimos 9 anos.*

*Meu irmão Mauro Alexandre da Silva Rodrigues pelo companheirismo.*

*As minhas afilhadas 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 por permitir, que este trabalho fosse realizado em co-tutela com a universidade de Rennes 1 na França e por todo o suporte oferecido durante minhas estadia em Rennes.

Os meus co-orientadores Samuel Crand e Olivier De Sagazan, pela formação, conselhos, lições e amizade.

A Nelson Ordonez, Alexandre Camponucci, Adir Moreira, Renato Franzin Rubens Alcantara, Julio Cesar e Ricardo Rangel, Regis Roger, Olivier Bonnaud, pela amizade e suporte dado ao trabalho.

Aos meus amigos de Rennes Fouad, Khaled, Khalid, Liang, Abdelghani, Himi-Deen, 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.

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

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

**Antoine de Saint-Exupéry**

## RESUMO

Este trabalho de doutorado tem como objetivo a caracterização de transistores SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistors) e desenvolvimento de um sistema autônomo de medidas de pH e monitoramento de água.

Inicialmente estudamos as características, vantagens e desvantagens dos principais medidores de pH utilizados atualmente. Após essa revisão bibliográfica, foi apresentado o princípio de funcionamento dos transistores SGFET que usam o princípio de armadilhamento de íons na região do GAP do transistor, esse armadilhamento irá resultar na variação da capacitância do óxido do transistor em função da carga desses íons e conseqüentemente resultará na variação tensão de Limiar e na corrente entre fonte e dreno do transistor.

Após o estudo do transistor SGFET, foram apresentadas as etapas de processo para a fabricação do dispositivo e o desenvolvimento de matrizes de transistores SGFET. São apresentados nesta tese dois processos de fabricação dos transistores SGFET, o primeiro é referente a fabricação do transistor SGFET no grupo de microeletrônica do “*Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes*” (IETR) na Universidade de Rennes 1 e um segundo processo referente a fabricação de transistores SGFET na empresa MHS situada na cidade de Nantes.

A segunda etapa deste trabalho consiste na caracterização dos Dispositivos SGFET para medidas de pH e monitoramento de água realizadas com o auxílio do equipamento de medidas Hp 4155. Nesta etapa foram estudados diferentes maneira de polarizar o transistor e a resposta que o transistor apresenta para estas polarizações, onde foi analisada a sensibilidade do transistor SGFET e a reprodutibilidade nas medidas de pH e no monitoramento de água. Também foi desenvolvido um protocolo de calibração do dispositivo que resultou no aumento da reprodutibilidade entre as medidas de maneira geral.



Na ultima parte deste trabalho é apresentado os elementos do sistema autônomo de medidas, utilizando para realizar medidas de pH a partir de matrizes de transistores SGFET. A utilização das matrizes SGFET o que aumenta a confiabilidade do dispositivo devido a matriz utilizar o princípio de redundância e a introdução do sistema autônomo de medidas facilitará a análise e o tratamento e a confiabilidade dos dados extraído durante as medidas.

## ABSTRACT

The main goal of this Ph.D work is to characterize the SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistors) and develop an autonomous system of pH measurements targeting water monitoring applications.

Initially we studied the characteristics, advantages and disadvantages of major pH meters used today. After this review, we have presented the pH measurement principle by SGFET transistors, here the SGFET transistor use the principle of charge trapping in GAP region of the transistor. This trapping induces variation in oxide capacitance of the transistor consequently variations of threshold voltage and current between source and drain are noticed and could be linked with the ionic charge concentration.

After studying the transistor SGFET, we presented the different steps of microelectronic process for fabrication and development of SGFET arrays. Two manufacturing processes of SGFET transistor are presented here, the first is has been developed by the Group of Microelectronics from the Institut d'Electronique et de Télécommunications de Rennes (IETR) in University of Rennes 1 and the second one is issue from a collaboration with a foundry through a technologic transfer. The factory MHS Nantes has by this way produced SGFET arrays in CMOS 0,8 $\mu$ m technology process.

Second part of the manuscript deals with the characterization of SGFET for pH measurements and especially water monitoring. Main tests have been performed thanks to Hp 4155. here we studied different way to polarize the transistor and the SGFET response for these biases. Sensitivity and reproducibility of the SGFET sensor have been analyzed. Also it has been possible to develop a protocol of calibration allowing to increased reproducibility and reliability in the long time tests.

The last part of this work presented an autonomous system of measurement, it performs measurements using arrays of transistors SGFET. By using arrays of SGFET it could be possible to increase reliability by redundancy and averaging of measurements. Moreover, introduction of autonomous measurement facilitate implementation of the pH measurement systems.

## Lista de ilustrações

Figura 1: Sistema de medida de pH usando dois eletrodos (eletrodo de referência e eletrodo de vidro).....	19
Figura 2: Ilustração pH metro de eletrodos combinados. ....	20
Figura 3: Potenciais envolvidos nas medidas de pH usando eletrodo duplo combinado.....	21
Figura 4: Eletrodo de vidro utilizado para medidas de pH. ....	22
Figura 5: Corte Transversal do bulbo da membrana de vidro. ....	23
Figura 6: Eletrodo de referência utilizado para medidas de pH.....	25
Figura 7: Comparação entre MOSFET (a) e ISFET (b). ....	28
Figura 8: Dispositivo MOS de porta suspensa.....	30
Figura 9: Diagrama de bandas de energia, para transistor p-MOS em inversão e inversão.....	31
Figura 10: Diagrama de bandas de energia de dispositivo SGFET em inversão.....	32
Figura 11: Distribuição de espécies na interface solida/eletrólito. ....	34
Figura 12: Representação em corte da estrutura SGFET após a definição de fonte e Dreno (mascara 1) .....	38
Figura 13: Representação em corte da estrutura SGFET após a dopagem de fonte e dreno. ...	38
Figura 14: Perfil do dispositivo após deposição de Ge.....	39
Figura 15: Perfil do dispositivo após corrosão do $\text{SiO}_2$ .....	40
Figura 16: Perfil do dispositivo após definição de fonte, dreno e porta. ....	41
Figura 17: Perfil do dispositivo após abertura de contato para fonte e dreno. ....	41
Figura 18: Perfil do dispositivo após metalização.....	42
Figura 19: Aplicação de resina para encapsulamento de dispositivo SGFET, dispositivo sem resina (a) e dispositivo com resina (b). ....	43
Figura 20: Perfil do dispositivo após encapsulamento.....	43
Figura 21: Foto do transistor SGFET após finalização do processo de fabricação (a), e detalhe da estrutura suspensa do transistor (b). ....	44
Figura 22: Perfil do dispositivo MHS após corrosão do $\text{SiN}_x$ e do $\text{SiO}_2$ .....	45
Figura 23: Perfil do dispositivo após crescimento da camada LOCOS. ....	46
Figura 24: Perfil do dispositivo após implantação de poço N. ....	46
Figura 25: Perfil do dispositivo após implantação de região de fonte e dreno. ....	47
Figura 26: Perfil do dispositivo após deposição de $\text{SiN}_x$ que será usado como camada seletiva do transistor SGFET.....	47
Figura 27: Perfil do dispositivo após deposição da camada sacrificial do transistor.....	48
Figura 28: Perfil do dispositivo MHS após corrosão do $\text{SiN}_x$ . ....	49
Figura 29: perfil do dispositivo MHS após deposição de $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	49
Figura 30: Perfil do dispositivo após abertura de contatos de fonte e dreno.....	50
Figura 31: Perfil do dispositivo após deposição de Al utilizado como contato de fonte e dreno.....	51
Figura 32: Perfil do dispositivo após deposição da camada de passivação.....	51
Figura 33: Perfil do dispositivo após liberação da região de GAP do transistor.....	52
Figura 34: Foto do dispositivo SGFET fabricado pela MHS. ....	52
Figura 35: Foto em microscópio óptico da matriz com uma gota de água (a) e da foto em microscópio eletrônico (b) matriz de transistores SGFET 3 x 3 fabricadas no IETR.....	54
Figura 36: foto em microscópio eletrônico da matriz de 49 transistores fabricados na MHS.....	55
Figura 37: medidas feitas através de pontas. ....	55
Figura 38: Foto da matriz SGFET colada a uma PCB (a) e adaptador da PCB ao Hp4155.....	56
Figura 39: Representação da isolação do “wire bonding” entre a matriz SGFET e a PCB.....	56
Figura 40: Matriz SGFET colada em PCB. ....	57
Figura 41: Evolução dos transistores SGFET ate a presente data.....	58
Figura 42: Diferentes tipos de polarização do transistor SGFET. Variação da tensão de dreno para $V_{GS}$ e $I_{ds}$ constantes (a), variação da corrente $I_{ds}$ para um $V_{gs}$ e $V_{ds}$ constantes “sampling” (b) e variação da corrente $I_{ds}$ para um $V_{ds}$ constante e $V_{gs}$ variando (c).....	60

Figura 43: Medida $V_{ds}=f(\text{tempo})$ para $V_{gs}=-3\text{V}$ e $I_{ds}=-200\ \mu\text{A}$ ,.....	61
Figura 44: Sensibilidade do transistor SGFET extraída da medida de $V_{ds}=f(\text{tempo})$ apresentada na figura 42.....	62
Figura 45: Método utilizado para obter a sensibilidade do transistor SGFET utilizado no 1º protocolo de medida.....	64
Figura 46: Aquisição de $V_{gs}$ para medir a sensibilidade do transistor para diferentes valores de pH utilizado como referência corrente $I_0=-40\ \mu\text{A}$ . ....	64
Figura 47: Sensibilidade do transistor SGFET (pH em função do $V_{gs}$ ) para uma corrente $I_0=40\ \mu\text{A}$ . ....	65
Figura 48: Sensibilidade do transistor SGFET para uma corrente $I_0=-30\ \mu\text{A}$ . ....	66
Figura 49: Comparação de sensibilidade do transistor SGFET para $I_0=-30\ \mu\text{A}$ e $I_0=-40\ \mu\text{A}$ . ....	66
Figura 50: Sentido da evolução da corrente $I_{ds}$ para diferentes valores de pH.....	67
Figura 51: Evolução da corrente $I_{ds}=f(V_{gs})$ para soluções de pH 5,8 e pH 8,9 e um $V_{ds}=-200\ \text{mV}$ . ....	68
Figura 52: Evolução da corrente $I_{ds}=f(V_{gs})$ para soluções de pH 5,6 e pH 8,9 e um $V_{ds}=-100\ \text{mV}$ . ....	69
Figura 53: Medidas Sampling ( $I_{ds}=f(\text{tempo})$ ) para $V_{gs}=-5\ \text{V}$ e $V_{ds}=-500\ \text{mV}$ para realização de monitoramento de pH.....	70
Figura 54: Sensibilidade do transistor SGFET para Medidas Sampling de longa duração ( $I_{ds}=f(\text{tempo})$ ) para $V_{gs}=-5\ \text{V}$ e $V_{ds}=-500\ \text{mV}$ . ....	71
Figura 55: Medidas “ <i>sampling</i> ” ( $I_{ds}=f(\text{tempo})$ ) para $V_{gs}=-3\ \text{V}$ e $V_{ds}=-300\ \text{mV}$ para realização de monitoramento de pH durante 50 minutos.....	72
Figura 56: Sensibilidade do transistor SGFET no modo “ <i>sampling</i> ” monitoramento $I_{ds}=f(\text{tempo})$ para um $V_{gs}=-3\ \text{V}$ e $V_{ds}=-300\ \text{mV}$ . ....	73
Figura 57: Evolução da corrente $I_{ds}$ durante 95 minutos para transistor SGFET imerso em solução pH 5,2 para $V_{gs}=-3\ \text{V}$ e $V_{ds}=-300\ \text{mV}$ . ....	74
Figura 58: exemplo de medida de pH utilizando o 4º protocolo de medidas.....	75
Figura 59: Medida sampling para $V_{gs}=-4,8\ \text{V}$ e $V_{ds}=-300\ \text{mV}$ para soluções com diferentes valores de pH. ....	76
Figura 60: Sensibilidade do Transistor SGFET a partir de medida $I_{ds}=f(t)$ para $V_{gs}=-4,8\ \text{V}$ e $V_{ds}=-300\ \text{mV}$ apresentadas na figura 33.....	77
Figura 61: Sensibilidade do transistor SGFET para $V_{gs}=-3\ \text{V}$ e $V_{ds}=-300\ \text{mV}$ . ....	78
Figura 62: Sensibilidade do transistor SGFET para $V_{gs}=-3\ \text{V}$ e $V_{ds}=-300\ \text{mV}$ . ....	79
Figura 63: Detalhe do protocolo usado para escolha da tensão $V_{gs}$ que será usada nas medidas $I_{ds}=f(t)$ com base na transcondutância do transistor SGFET em soluções ácidas. ....	80
Figura 64: Evolução da corrente $I_{ds}=f(V_{gs})$ para soluções de pH 5,8 e pH 8,9 e um $V_{ds}=-100\ \text{mV}$ (a) e transcondutância obtida a partir da figura 64 (a). ....	81
Figura 65: Evolução da corrente $I_{ds}=f(V_{gs})$ para soluções de pH 5,6 e pH 8,9 e um $V_{ds}=-100\ \text{mV}$ (a) e transcondutância obtida a partir da figura 65 (a) . ....	82
Figura 66: Curva $I_{ds}=f(V_{gs})$ para $V_{ds}=-100\ \text{mV}$ e soluções de pH 4 e pH 8. ....	83
Figura 67: Transcondutância do transistor SGFET extraída da curva Curva $I_{ds}=f(V_{gs})$ para $V_{ds}=-100\ \text{mV}$ apresentada na figura 66 para soluções de pH 4 e pH 8. ....	84
Figura 68: Medida sampling para $V_{gs}=-4,8\ \text{V}$ e $V_{ds}=-100\ \text{mV}$ para soluções com de pH 4 e pH 8.....	84
Figura 69: Transcondutância do transistor SGFET imerso em Becker com solução pH 4,75 e $V_{ds}=-100\ \text{mV}$ . ....	85
Figura 70: medidas “ <i>sampling</i> ” para $V_{gs}=-4,8\ \text{V}$ e $V_{ds}=-100\ \text{mV}$ para soluções de diferentes valores de pH. ....	86
Figura 71: Sensibilidade do transistor SGFET para $V_{gs}=-4,8\ \text{V}$ e $V_{ds}=-100\ \text{mV}$ e soluções de diferentes valores de pH. ....	86
Figura 72: Medidas $I_{ds}=f(t)$ para soluções com diferentes valores de pH e água de mananciais extraída diretamente da torneira (pH 8) para um $V_{gs}=-3\ \text{V}$ e $V_{ds}=-300\ \text{mV}$ . ....	89

Figura 73: Sensibilidade do transistor SGFET utilizando soluções de $H_3BO_2$ , $H_3BO_2+NaOH$ e água de torneira. ....	89
Figura 74: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 9 horas para um $V_{gs} = -3$ V e um $V_{ds} = -300$ mV. ....	90
Figura 75: monitoramento de água durante 62 horas apresentando variação de corrente $I_{ds}$ em função da luminosidade da sala. ....	91
Figura 76: Circuito equivalente ao Transistor SGFET. ....	92
Figura 77: Curva de transferência do transistor $I_{ds}=f(V_{gs})$ para três soluções diferentes (ácido pH 4,9, água de mananciais pH 8,1 e base pH 9,4). ....	93
Figura 78: Transcondutância do transistor SGFET para três soluções diferentes (ácido pH 4,9, água de mananciais pH 8,1 e base pH 9,4). ....	94
Figura 79: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 18 horas para um $V_{gs} = -4,6$ V e um $V_{ds} = -100$ mV. ....	94
Figura 80: Sensibilidade do transistor SGFET durante o monitoramento de água apresentado na figura 45. ....	95
Figura 81: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 140 horas para um $V_{gs} = -4,8$ V e um $V_{ds} = -100$ mV. ....	97
Figura 82: Sensibilidade do transistor SGFET durante o monitoramento de água apresentado na figura 78. ....	98
Figura 83: Variação da curva de transferência $I_{ds}=f(V_{gs})$ onde a partir de água deionizada, foi adicionado 0,028 Mol/l de NaCl 0,028 Mol/l de KCl e 0,028 Mol/l de KOH (A) e 0,1 Mol/l de NaCl 0,1 Mol/l de KCl e 0,1 Mol/l de KOH (b)(34). ....	100
Figura 84: Variação da corrente $I_{ds}$ para diferentes concentrações de NaCl. ....	101
Figura 85: Esquema do sistema autônomo de medidas. ....	102
Figura 86: Foto do sistema autônomo de medidas. ....	103
Figura 87: Esquema da matriz SGFET 3x3. ....	104
Figura 88: Esquema da matriz SGFET 7x7. ....	105
Figura 89: Kit demo PICDEM 2 PLUS da microchips. ....	106
Figura 90: Opções do menu do sistema autônomo de medidas. ....	107
Figura 91: Esquema do circuito integrado (CI) DG408 (A) e como esse CI foi utilizado em nosso sistema. ....	109
Figura 92: Polarização do transistor SGFET proposta em nosso sistema autônomo de medidas. ....	110
Figura 93: Circuito de polarização do transistor SGFET. ....	110
Figura 94: diagrama de tempo do dispositivo AD 7893 para conversão A/D. ....	111
Figura 95: Rotina de programação para conversão e aquisição de dados. ....	112
Figura 96: Medida da matriz SGFET para uma solução pH 4 para uma polarização de $V_g = -3$ V, $I_{ds} = -20$ $\mu$ A e um $V_{ds} = -1$ V. ....	114
Figura 97: Medida da matriz SGFET para uma solução pH 7,6 para uma polarização de $V_g = -3$ V, $I_{ds} = -20$ $\mu$ A e um $V_{ds} = -1$ V. ....	115
Figura 98: Diferença entre as medidas das soluções de pH 4 e soluções pH 7,6. ....	115
Figura 99: Medidas de pH nos transistores SGFET da matriz 3x3 fabricada no IETR. ....	116
Figura 100: Sensibilidade do transistor SGFET 1 polarizado com $V_g = -3$ V, $I_{ds} = -20$ $\mu$ A e um $V_{ds} = -1$ V para soluções com diferentes valores de pH. ....	117
Figura 101: Sensibilidade do transistor SGFET 2 polarizado com $V_g = -3$ V, $I_{ds} = -20$ $\mu$ A e um $V_{ds} = -1$ V para soluções com diferentes valores de pH. ....	118
Figura 102: Sensibilidade do transistor SGFET 3 polarizado com $V_g = -3$ V, $I_{ds} = -20$ $\mu$ A e um $V_{ds} = -1$ V para soluções com diferentes valores de pH. ....	118
Figura 103: Sensibilidade do transistor SGFET 4 polarizado com $V_g = -3$ V, $I_{ds} = -20$ $\mu$ A e um $V_{ds} = -1$ V para soluções com diferentes valores de pH. ....	119
Figura 104: Sensibilidade do transistor SGFET 5 polarizado com $V_g = -3$ V, $I_{ds} = -20$ $\mu$ A e um $V_{ds} = -1$ V para soluções com diferentes valores de pH. ....	119
Figura 105: Comparação entre as sensibilidades dos transistores da matriz SGFET. ....	120

Figura 106: Comparação entre as curvas de sensibilidade entre dois transistores SGFET da matriz SGFET 3x3. ....	121
Figura 107: Tratamento de dado realizado a partir da media entre todos os transistores validos da matriz SGFET. ....	122
Figura 108: Medidas “ <i>sampling</i> ” dos 49 transistores da matriz SGFET fabricada pela MHS para solução pH 4,6 para $V_{gs}=-3V$ e $V_{ds} = -100$ mV. ....	123
Figura 109: Medidas “ <i>sampling</i> ” dos 49 transistores da matriz SGFET fabricada pela MHS para solução pH 6,5 para $V_{gs}=-3V$ e $V_{ds} = -100$ mV. ....	124
Figura 110: diferença entre as medidas realizadas na figura 108 e as medidas realizadas na figura 109. ....	125
Figura 111: Ligações dos transistores SGFET das trilhas aos Pad usado para a realização do “wire bonding”.....	136
Figura 112: “Wire Bonding” realizados na matriz de transistores SGFET para as trilhas no PCB. ....	137
Figura 113: Simulação do circuito usado para polarização do transistor SGFET a verificar a compensação de temperatura.....	139

## Lista de tabelas

Tabela 1: Relação entre a concentração de Íons de Hidrogênio e o valor de pH .....	17
Tabela 2:Tabela de problemas comuns em medidores de pH, possíveis causas e soluções .....	26
Tabela 3: Etapas para realização de limpeza RCA .....	36
Tabela 4: Etapas para realização de limpeza RCA .....	44
Tabela 5: relação entre a corrente $I_0$ a sensibilidade e o $R^2$ .....	67
Tabela 6: Relação entre Sensibilidade e $R^2$ dos transistores SGFET da matriz IETR 3x3. ....	120

# SUMÁRIO

1	Sensores químicos para medidas de pH.....	17
1.1	Definição de pH .....	17
1.2	Medidores de pH.....	18
1.2.1	Os métodos colorimétricos .....	18
1.2.2	Os métodos eletrométricos.....	19
1.2.2.1	Eletrodo de vidro ou indicador.....	22
1.2.2.2	Eletrodo de referencia.....	24
1.2.2.3	Problemas típicos com eletrodos de pH.....	25
1.2.3	Dispositivo tipo ISFET (Ion Sensitive FET).....	27
1.2.4	Transistores de portas suspensas.....	30
1.2.4.1	Variação da capacitância total ( $C_{total}$ ) em função das cargas $OH^-$ e $H^+$ para detecção de pH. ....	34
2	Processo de fabricação de Transistores de Porta Suspensa (SGFET).....	35
2.2	Descrição do processo de fabricação dos transistores SGFET IETR	36
2.2.1	Substrato .....	36
2.2.2	Limpeza das laminas de silício .....	36
2.2.3	Oxidação térmica.....	37
2.2.4	Litografia corrosão de $SiO_2$ para definição de fonte e dreno .....	37
2.2.5	Dopagem de fonte e dreno .....	38
2.2.6	Limpeza RCA e crescimento de óxido de porta.....	38
2.2.7	Deposição de nitreto de Silício ( $Si_3N_4$ ).....	39
2.2.8	Deposição de camada sacrificial e corrosão .....	39
2.2.9	Deposição de nitreto de Silício ( $Si_3N_4$ ) e corrosão.....	39
2.2.10	Deposição silício policristalino e deposição de nitreto de silício.	40
2.2.11	Metalização. ....	41
2.2.12	Empacotamento (Encapsulamento) .....	42
2.2.13	Liberação da ponte do transistor .....	43
2.3	Descrição do processo de fabricação dos transistores SGFET MHS	44
2.3.1	Substrato .....	44
2.3.2	Limpeza das laminas de silício .....	44



2.3.3	Oxidação térmica.....	45
2.3.4	Deposição de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ) e corrosão.....	45
2.3.5	Crescimento de camada LOCOS .....	45
2.3.6	Implantação de poço N e implatação de Fonte de dreno .....	46
2.3.7	Deposição de camada sensitiva de nitreto de silício .....	47
2.3.8	Deposição de camada sacrificial de $\text{SiO}_2$ .....	47
2.3.9	Deposição de nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) e corrosão.....	48
2.3.10	Deposição silício policristalino e deposição de nitreto de silício.....	49
2.3.11	Deposição de $\text{SiO}_2$ e corrosão do $\text{SiO}_2$ para abertura de contatos 50	
2.3.12	Deposição de alumínio para contato de fonte e dreno .....	50
2.3.13	Passivação do dispositivo .....	51
2.3.14	Liberação da ponte de transistor.....	51
2.4	Fabricação de matrizes SGFET .....	52
2.4.1	Matriz de transistores SGFET.....	53
3	Caracterização elétrica dos dispositivos SGFET .....	59
3.1	Preparação de soluções para as medidas de pH .....	59
3.2	Metodologia de medidas .....	60
3.2.1	1º Arranjo experimental (1ª protocolo de medidas) .....	61
3.2.2	2º Arranjo experimental (2ª protocolo de medidas) .....	63
3.2.3	3º Arranjo experimental (3º Protocolo de medidas) .....	69
3.2.3.1	Testes “ <i>sampling</i> ” de longa duração .....	70
3.2.3.2	Teste “ <i>sampling</i> ” de curta duração.....	74
3.2.3.2.1	Medidas sem uso de protocolo de calibração.....	76
3.2.3.2.1	Medidas utilizando o protocolo de calibração .....	79
3.2.4	Medidas de monitoramento de água.....	87
3.3	Seletividade do transistor SGFET.....	99
4	Sistema de autônomo de medidas.....	102
4.1	Desenvolvimento de sistema.....	102
4.1.1	Matriz de transistores SGFET.....	104
4.1.2	Microcontrolador.....	106
4.1.3	Matriz de endereçamento dos transistores SGFET.....	108
4.1.4	Circuitos de polarização do transistor SGFET.....	109
4.1.5	Conversor analógico/digital 12 bits.....	111

4.2	Realização de medidas com o sistema autônomo de medidas. ....	113
5	Conclusões .....	127
6	Bibliografia .....	131
7	ANEXO A – LIGAÇÃO DAS TRILHAS DOS TRANSISTORES SGFET AOS PAD DE CONTATO .....	136
8	ANEXO B – SIMULAÇÃO DA COMPENSAÇÃO DE TEMPERATURA DO CIRCUITO UTILIZADO PARA.....	139



# 1 Sensores químicos para medidas de pH

## 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.

As medidas de pH são de vital importância tanto na biologia onde através dela é possível obter dados importantes como crescimento populacional em relação à cultura de microorganismos(1), na produção de etanol(2), na análise qualitativa de água(3), na indústria alimentícia(4) e outros.

Desde meados do século XIX muitos conceitos fisicoquímicos estavam sendo estabelecidos passando pela lei da ação das massas, estudos de eletrólise e a teoria de dissociação eletrolítica de Arrhenius que definiram as bases dos estudos da evolução do pH nas soluções. Em 1909, S.P.L. Sørensen estabeleceu uma maneira de expressar a acidez utilizando o logaritmo negativo da concentração do íon hidrogênio em uma solução como mostra a equação 1:

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

O pH fornece as informações quantitativas, expressando o grau da atividade dos íons em soluções ácidas ou básicas onde seu valor depende da concentração molar de íon de hidrogênio ( $H^+$ ) e a concentração molar de íons de hidroxila ( $OH^-$ ). A tabela 1 abaixo mostra a relação entre o pH e a concentração molar de íons na solução.

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

<b>Concentração de Íons de Hidrogênio</b>				
pH	Mols de Hidrogênio por litro ( $H^+$ )		Mols de Hidroxila por litro ( $OH^-$ )	
	0	$(10^0)$	1	0,000000000000001

1	$(10^{-1})$	0,1	0,000000000000001	$(10^{-13})$
2	$(10^{-2})$	0,01	0,00000000000001	$(10^{-12})$
3	$(10^{-3})$	0,001	0,0000000000001	$(10^{-11})$
4	$(10^{-4})$	0,0001	0,00000000001	$(10^{-10})$
5	$(10^{-5})$	0,00001	0,000000001	$(10^{-9})$
6	$(10^{-6})$	0,000001	0,00000001	$(10^{-8})$
7	$(10^{-7})$	0,0000001	0,0000001	$(10^{-7})$
8	$(10^{-8})$	0,00000001	0,000001	$(10^{-6})$
9	$(10^{-9})$	0,000000001	0,00001	$(10^{-5})$
10	$(10^{-10})$	0,0000000001	0,0001	$(10^{-4})$
11	$(10^{-11})$	0,00000000001	0,001	$(10^{-3})$
12	$(10^{-12})$	0,000000000001	0,01	$(10^{-2})$
13	$(10^{-13})$	0,0000000000001	0,1	$(10^{-1})$
14	$(10^{-14})$	0,00000000000001	1	$(10^0)$

Quando temos uma solução onde a concentração de espécies de  $H^+$  é maior que as espécies  $OH^-$  dizemos que a solução é ácida e quando 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 onde seu pH é igual a 7.

## 1.2 Medidores de pH

### 1.2.1 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 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 Sørensen e Friedenthal, realizavam medidas de pH e obtiveram resultado próximos aos valores de pH real para medidas realizadas em uma faixa de pH 1 até pH 13 comparando as amostras a uma série de soluções Tamponadas (pH bem delineado) com coloração bem específica(5).

Mesmo com o avanço da técnica(6), e do uso dessa técnica em diversas aplicações(7) devido a sua simplicidade(8), as medidas colorimétricas, apresentam desvantagens como a necessidade de descarte das soluções depois do uso, impossibilidade de utilização da técnica em medidas contínuas e os resultados apresentador muitas vezes são imprecisos(9).

### 1.2.2 Os métodos eletrométricos.

As medidas de pH também podem ser dadas por potencial elétrico, que consiste na determinação da atividade iônica do hidrogênio utilizando dois eletrodos chamados eletrodo de referência e eletrodo de vidro ou indicador. A acidez da solução é dada através dessa medida entre a diferença de potencial entre o eletrodo de vidro e o eletrodo de referência como mostra a figura 1 abaixo:

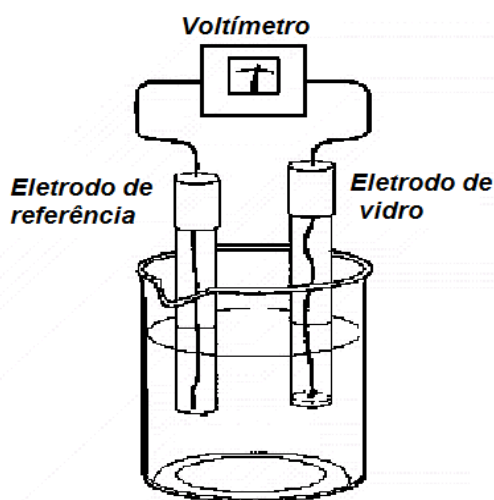


Figura 1: Sistema de medida de pH usando dois eletrodos(eletrodo de referência e eletrodo de vidro).

Em quase todos os sensores de pH modernos, o eletrodo indicador e o eletrodo de referência estão no mesmo corpo chamado eletrodo duplo combinado. Na figura 2 temos uma ilustração de um medidor de pH de eletrodo duplo combinado.

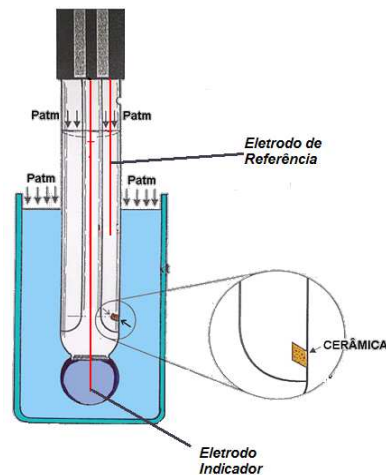


Figura 2: Ilustração pH metro de eletrodos combinados.

Na figura 2 acima podemos observar o eletrodo de referência e o eletrodo indicador em duas câmaras diferentes. O eletrodo de referência está em contato com a amostra através de uma cerâmica e o eletrodo indicador através de um bulbo com propriedades específicas que serão discutidas posteriormente.

Como já citado, as medidas de pH são dadas em mV em função da diferença de potências dos eletrodos como mostra a equação abaixo:

$$E = (E_{\text{eletrodo}_{\text{vidro}}}) - (E_{\text{eletrodo}_{\text{referencia}}}) \quad (2)$$

Para chegar aos valores do potencial do eletrodo de vidro e o potencial do eletrodo de referência é preciso analisar outros potenciais envolvidos no processo de medidas de pH como mostra a figura 3 abaixo:

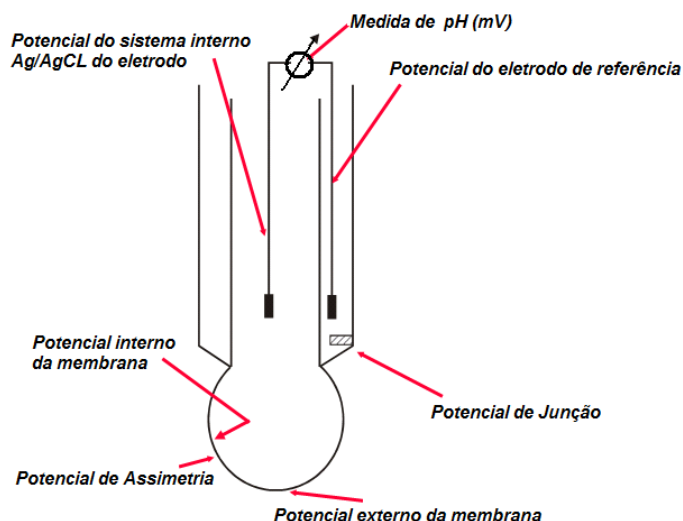


Figura 3: Potenciais envolvidos nas medidas de pH usando eletrodo duplo combinado.

Onde:

- O potencial externo da membrana é determinado pelo valor de pH da solução;
- O potencial de assimetria é influenciado pelas propriedades da membrana de vidro;
- O Potencial interno da membrana depende da solução interna;
- O potencial do sistema interno é influenciado pelo equilíbrio entre o eletrodo e a solução usado;
- O potencial do eletrodo de referencia, também influenciado pelo equilíbrio entre o eletrodo e a solução usados;
- Potencial de junção é influenciado pelo potencial gerado entre a solução interna no eletrodo de referência e a solução da amostra.

Analisando o medidor, nota-se que todos os potenciais são constantes com exceção do potencial externo da membrana que será determinado pelo valor



de pH, sendo assim, em medidores em perfeito estado de uso, o potencial medido “E” será influenciado somente pelo valor de pH.

A seguir iremos estudar os dois eletrodos usados nas medidas separadamente para melhor entendimento.

#### 1.2.2.1 Eletrodo de vidro ou indicador

O eletrodo indicador (figura 4) localiza-se dentro de invólucro fabricado de vidro inerte, de formato tubular com um bulbo na extremidade fabricado de silicatos alcalinos compostos de Sódio, Potássio, Lítio, Sílica, Oxigênio e Hidrogênio onde a Sílica corresponde a aproximadamente 70% da sua composição (10). Dentro desse Invólucro de vidro temos um eletrodo de prata/Cloreto de prata mergulhado em um eletrólito de Ácido Clorídrico (HCl) com concentrações em torno de  $0,1 \text{ Mol}^{-1}$ .

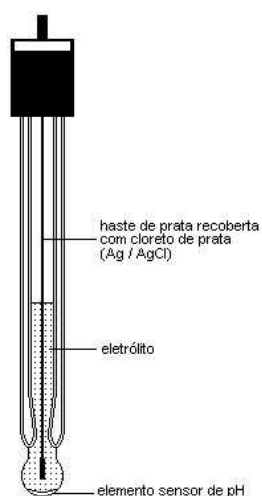


Figura 4: Eletrodo de vidro utilizado para medidas de pH.

Devido a composição desse bulbo, quando o eletrodo é colocado em uma solução aquosa, ocorrem modificações na superficial da estrutura do bulbo. Isso acontece quando a água da solução, ao entrar em contato com a camada externa do vidro, que é inicialmente dura e compacta, transforma-a

numa película hidratada do tipo gel(11). Essa película tipo gel aumenta e intercambia íons  $\text{Na}^+$  por  $\text{H}^+$ , produzindo um determinado potencial na interface vidro-solução, função da atividade dos íons da solução. A figura 5 abaixo mostra a estrutura do bulbo do eletrodo de vidro.

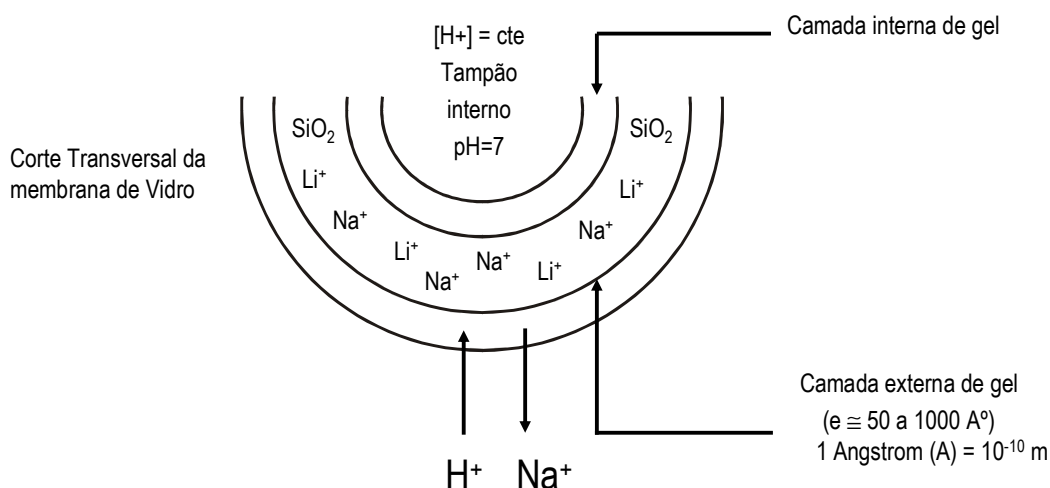


Figura 5: Corte Transversal do bulbo da membrana de vidro.

Uma vez que o eletrodo de vidro tem uma solução tampão no interior com um valor de pH constante, e levando em consideração que o potencial no interior superfície também é constante durante a medição, o potencial total da membrana é um resultado da diferença entre a taxa de interior e exterior. Essa relação entre o potencial do eletrodo e atividade de espécies em solução foi dado por Hermann Walther Nernst em 1889 através da equação 3:

$$\frac{E_{\text{vidro}}}{H_2^+} = \frac{E^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \cdot \log(H_2^+)}{H_2^+} \quad (3)$$

Onde :

$E_{\text{vidro}}$  = potencial do eletrodo de vidro;

$E^0$  = potencial padrão do eletrodo de vidro;

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

T= Temperatura em Kelvin;

n= n° de elétrons transferidos;

F= Constante de Faraday (96500 Coulomb).

O fator  $2,303 \frac{RT}{nF}$  é chamado de controle de inclinação (Slope), Sendo R, n e F constantes, a medida de pH depende somente da concentração de íons à temperatura.

#### 1.2.2.2 Eletrodo de referência

O eletrodo de referência consiste de uma semi-célula de potencial constante e determinado pela equação 4 abaixo:

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

Essa semi-célula de referência é composta por um eletrodo imerso em um eletrólito de Cloreto de potássio saturado ( $KCl_{sat}$ ) que está em contato com a solução a ser medida através de uma junção ou diafragma como mostra a figura 6 abaixo.

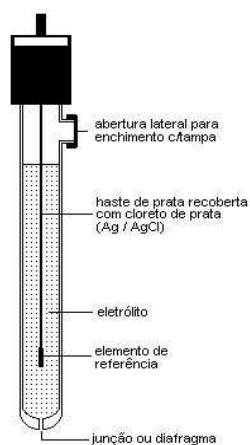


Figura 6: Eletrodo de referência utilizado para medidas de pH.

Essa junção servirá como ponte salina e fecha o circuito entre a solução e os eletrodos. Nos eletrodos mais modernos, essa ponte salina é fabricada de cerâmicas porosas que impede a mistura do eletrólito e a solução a ser medida. A diferença de condutividade entre as soluções (eletrólito) e amostra ocasionará a formação de um potencial de junção ( $E_j$ ) junto a junção que pode ser adicionado a equação 4 como mostra a equação 5 abaixo.

$$E_{Ref} = \left[ \frac{(E)^0 - 2,303 \frac{RT}{nF} \cdot \log a_{red}}{a_{ox}} \right] + E_j \quad (5)$$

O uso de  $KCl_{Sat}$  como eletrólito se dá devido a mobilidade dos íons de Potássio ( $K^+$ ) ( $73,52 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) e dos íons de Cloro ( $Cl^-$ ) ( $76,34 \text{ cm}^2 \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) na solução(12), esse valor de mobilidade é importante, pois soluções com mobilidades iônicas muito diferentes aumentarão o potencial de junção ( $E_j$ ) causando imprecisões nas medidas(13).

Os eletrodos do sistema de referência, podem ser fabricados de prata/cloreto de prata ( $Ag/AgCl$ ) ou calomelano ( $Hg_2Cl_2$ ), no entanto, o eletrodo de calomelano não é usado em muitas aplicações devido a sua composição ser formada por mercúrio(14).

### 1.2.2.3 Problemas típicos com eletrodos de pH.

Levando em consideração a importância das medidas de pH em indústrias do segmento alimentício(15), farmacêuticos(16) entre outras, imprecisões ocorridas durante o processo de medidas do pH podem gerar prejuízos a empresas, comprometer a qualidade dos produtos que estão sendo controlado pela técnica e até mesmo ocasionar problemas na saúde de indivíduos que se sirvam de produtos cujo o controle de pH foi mal feito.

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

O eletrodo de referência responde por cerca de 80% dos erros nas medidas potenciométricas(17). Uma parte desses erros está relacionada a equívocos na escolha do material de junção assim como o uso de eletrólitos de referência não adequada aplicação. A tabela II abaixo mostra uma relação entre erros mais comuns durante as medidas, as possíveis causas e possíveis soluções:

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

<b>Problemas</b>	<b>Possíveis causas</b>	<b>Soluções</b>
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 ao eletrodo e/ou cabo provoca oscilação na leitura de pH.	Eletrólito de referência abaixo do nível.	Preencha o reservatório do sistema de referência com eletrólito.
	Diafragma bloqueado.	Limpar Diafragma.
	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.

Alem de erros citados acima, temos os chamados erros alcalino surge quando um eletrodo de vidro é empregado para medir soluções com o pH superior a 9. Para essa faixa de valores ( $\text{pH} > 9$ ), a camada de gel formado na membrana de um eletrodo de medição está sujeito a algumas alterações que levam a imprecisões causado por uma alta concentração de íons alcalinos, como íons de sódio ( $\text{Na}^+$ )(18).

Podemos citar também erros ácidos que ocorre em ácidos fortes, onde valor do pH medido torna-se maior que o pH verdadeiro, devido à saturação de íons  $\text{H}^+$  na superfície da membrana de vidro do eletrodo(19).

Outro problema apresentado pelos medidores fabricados em vidro é o risco de quebra do medidor durante o 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 de estado solido que serão apresentados nos item a seguir.

### **1.2.3 Dispositivo tipo ISFET (Ion Sensitive FET)**

Seiyama(20), em 1962 já estudava como ocorre à absorção de gases por um semicondutor, e como a influência dessa absorção altera suas características elétrica. A partir desse estudo e com a evolução dos processos de fabricação, uma infinidade de sensores para inúmeras aplicações foram desenvolvidos(21)(22)(23), 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 ( $\text{Pd}$ )(24)(25), sendo assim ao fabricar o transistor com porta catalítica, foram utilizados filmes de Pd como material em porta do transistor do tipo metal-oxido-semicondutor (MOS). À medida que o Pd absorve o Hidrogênio no 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 abaixo:

$$V_T = V_{T0} - \Delta V \quad (6)$$

onde temos o  $V_T$  em função do  $V_{T0}$  do dispositivo menos que é a interação das moléculas de Hidrogênio absorvidas pela porta de Pd.

Outro trabalho derivado do trabalho de Seiyama foram os dispositivos ISFET. Para melhor entendimento desse dispositivo compararemos esses dispositivos com os dispositivos MOSFET (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor). Na figura 7 mostra os dois transistores (MOSFET e ISFET).

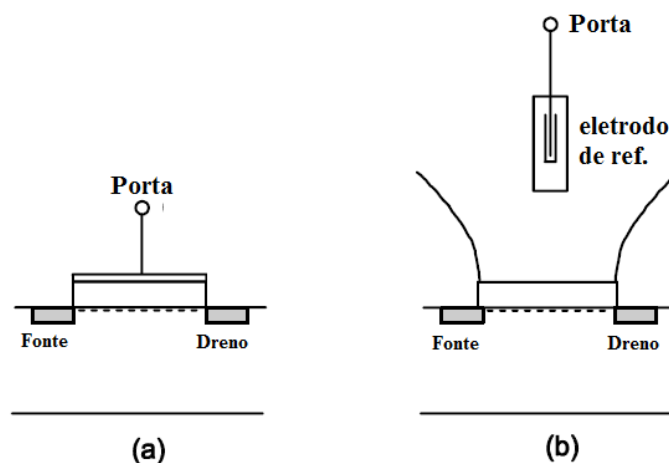


Figura 7: Comparação entre MOSFET (a) e ISFET (b).

Na figura 7 (a) temos um dispositivo MOSFET convencional onde a formação do canal depende diretamente da tensão aplicada na porta do transistor. Já na figura 7 (b) temos um dispositivo ISFET onde o princípio de funcionamento é similar ao MOSFET a diferença é o eletrodo de referência que fica em contato com o meio ambiente (soluções químicas) absorvendo íons que irão influenciar nas características elétricas do transistor.

Devido a semelhança entre os dispositivos, podemos fazer analogia aos dispositivos MOS para melhor explicar o funcionamento dos dispositivos ISFET. Na equação 7 abaixo temos a tensão de limiar para dispositivos MOS:

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

onde  $\phi_M - \phi_{Si}$  corresponde à diferença da função trabalho da porta de metal e o silício,  $Q_{ox}$  é a densidade de cargas 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, e  $\phi_F$  é a diferença entre o nível de Fermi e o nível intrínseco.

Como no dispositivo ISFET a da porta do dispositivo é projetada de maneira a ser íons sensitiva, a equação da tensão de limiar precisa ser ajustada, onde seu ajuste resulta na equação 8:

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

onde  $E_{ref}$  é o potencial do eletrodo,  $\chi_{sol}$  é um parâmetro constante determinado pelo potencial de superfície da solução a ser medida e  $\psi$  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  $SiO_2$  para capturar os íons, é possível obter uma variação de 20 a 40 mV/pH e utilizando  $Si_3N_4$  essa variação pode chegar 45 a 50 mV/pH(26).

Alguns materiais como  $SiO_2$  (óxido de silício),  $Si_3N_4$  (nitreto de silício),  $Al_2O_3$  (alumina) entre outros(26) 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



### 1.2.4 Transistores de portas suspensas.

Avançando mais a tecnologia e devido ao conhecimento e aperfeiçoamento das técnicas de fabricação de micro sistemas eletro-mecânico (MEMS), em 1983 Blackburn ET al(27) desenvolveram o primeiro transistor de porta suspensa (SGFET). Na figura 8 temos o transistor de porta suspensa desenvolvido por Blackburn:

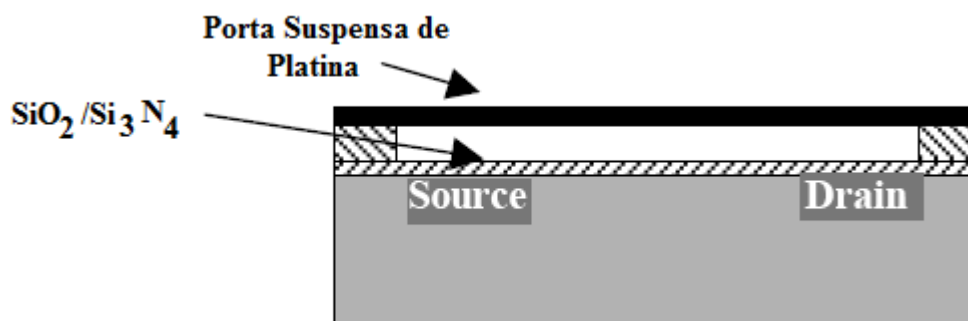


Figura 8: Dispositivo MOS de porta suspensa.

Como Princípio de funcionamento dessa estrutura, temos um gás ou um agente biológico qualquer que passará no espaço entre a platina utilizada como porta do dispositivo e a região do canal, esse gás ou agente biológico assim como no dispositivo ISFET discutido previamente, irá mudar a função trabalho da porta do transistor devido à variação das cargas na região do "GAP".

Para melhor entendermos o funcionamento dos dispositivos SGFET analisaremos abaixo o princípio de funcionamento dos dispositivos MOS através dos diagramas de bandas de energia mostrados na figura 9.

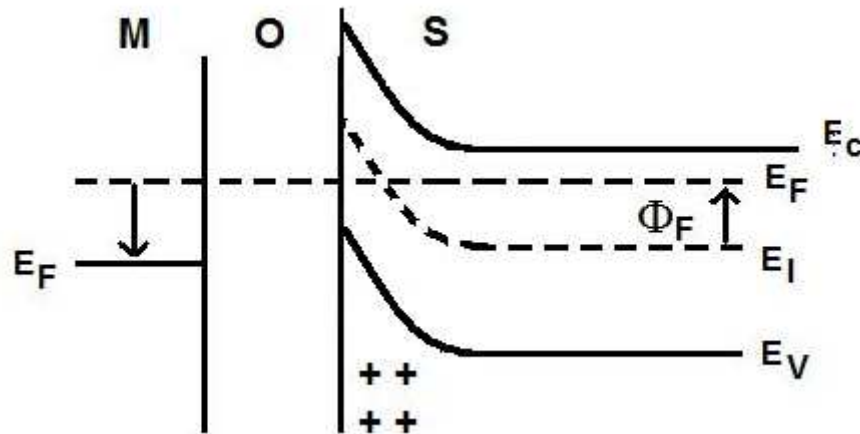


Figura 9: Diagrama de bandas de energia, para transistor p-MOS em inversão e inversão.

Na figura 9 o dispositivo está na região de inversão forte, onde  $V_G \gg V_T$ , nessa condição ocorre uma atração dos portadores minoritários para a superfície do dispositivo criando uma região de inversão de cargas no diagrama de bandas de energia junto à superfície, o nível de energia de Fermi fica mais próximo ao nível de energia de Valência.

Na equação do  $V_T$  (equação 9) temos que :

$$V_T = \frac{q \cdot N_D \cdot d_{\max}}{C_{OX}} + 2\phi_F - \frac{Q_{SS}}{C_{OX}} + \phi_{MS} \quad (9)$$

onde  $q$  é a carga elementar do elétron,  $N_A$  a concentração de impurezas aceitadoras no semicondutor tipo P,  $d_{\max}$  é largura máxima da região de depleção,  $C_{OX}$  é a capacitância do óxido de porta por unidade de área,  $\phi_F$  é o potencial de Fermi,  $Q_{SS}$  é a densidade de cargas efetivas no óxido de porta e  $\phi_{MS}$  é a diferença de função trabalho entre metal e semicondutor(19).

É possível notarmos na equação 9 que um dos parâmetros que determinam a tensão de limiar é a capacitância do óxido. Essa observação será relevante para posteriormente entendermos o funcionamento do dispositivo SGFET.

Abaixo nas equações 10 e 11 temos a corrente  $I_d$  para transistores MOS na região de triodo e saturação respectivamente.

$$I_{ds} = \mu_p \cdot C_{ox} \cdot \frac{W}{L} \cdot \left[ (V_{GS} - V_t) \cdot V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (10)$$

$$I_{ds} = \mu_p \cdot C_{ox} \cdot \frac{W}{L} \cdot \frac{(V_{GS} - V_t)^2}{2} \quad (11)$$

Novamente temos uma relação direta entre a capacitância do óxido e corrente  $I_{ds}$  tanto quando o transistor esta operando em modo triodo quanto em modo saturação(28).

A partir do diagrama de bandas 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 bandas de energia de um dispositivo Air Gap.

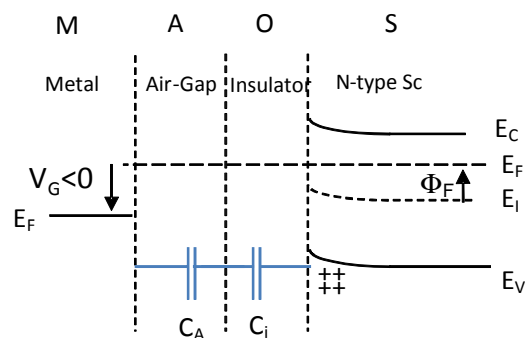


Figura 10: Diagrama de bandas de energia de dispositivo SGFET em inversão.

O comportamento das bandas de energia são os mesmos já apresentados no dispositivo MOS, no entanto, em dispositivos MOS convencionais tanto a tensão de limiar e a corrente no dreno sofrem influência principalmente da capacitância do óxido, já no dispositivo SGFET, temos a

influencia de uma nova capacitância chamada de CA (capacitância de Air-Gap) em série com a capacitância do óxido(29). Sendo assim a capacitância total do dispositivo será dada por:

$$\frac{1}{C_{Total}} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_A} \quad (12)$$

Essa capacitância total substituirá o  $C_{OX}$  das equações 9, 10 e 11 utilizadas para determinar a tensão de limiar e a corrente de dreno na região de triodo e saturação como mostram as equações 13, 14 e 15 abaixo.

$$V_T = \frac{q \cdot N_D \cdot d_{max}}{C_{total}} + 2\phi_F - \frac{Q_{SS}}{C_{total}} + \phi_{MS} \quad (13)$$

$$I_{ds} = \mu_p \cdot C_{total} \cdot \frac{W}{L} \cdot \left[ (V_{GS} - V_t) \cdot V_{DS} - \frac{V_{DS}^2}{2} \right] \quad (14)$$

$$I_{ds} = \mu_p \cdot C_{total} \cdot \frac{W}{L} \cdot \frac{(V_{GS} - V_t)^2}{2} \quad (15)$$

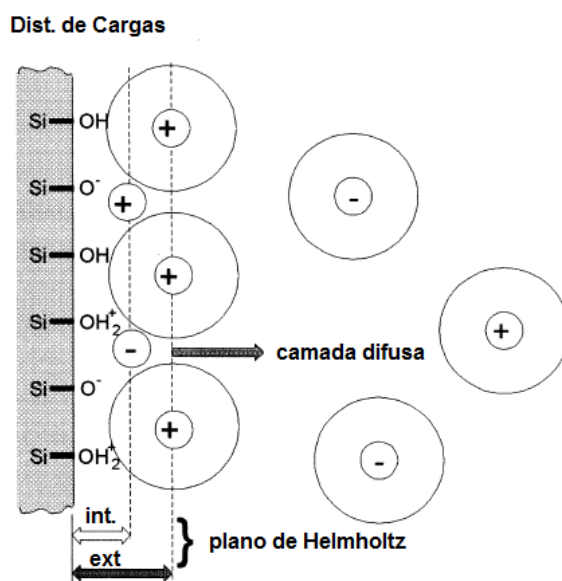
Essa variação da capacitância nos valores de  $I_{ds}$ , irá influenciar diretamente nas curvas  $I_{ds}=f(V_{gs})$ , pois com o aumento ou diminuição da capacitância total ( $C_{total}$ ) ocorrerá uma variação dessa curva.

Observando as equações 14 e 15 é possível notar que a corrente de dreno também mudará com a concentração de partículas que passavam pelo SGFET possibilitando a fabricação não só de um detector de gás ou de um agente biológico, mas também possibilitando medir a concentração dos mesmos, a maneira como a concentração de espécies irá influenciar no  $C_{total}$ , será melhor explicada no item 1.2.4.1 abaixo.

#### 1.2.4.1 Variação da capacitância total ( $C_{total}$ ) em função das cargas $OH^-$ e $H^+$ para detecção de pH.

O nitreto de silício é conhecido por ser seletiva a íons de  $H^+$  e  $OH^-$  (30)(31). Essa seletividade é devido ao acúmulo de cargas na interface eletrólito/nitreto de silício mudando o comportamento do transistor SGFET devido à variação da capacitância de AIR-GAP (CA), esse processo de acumulação de cargas pode ser explicado pela teoria de “site-binding”.

O modelo de foi introduzido por Yates et al em 1974 (32) e baseia-se em fundamentos termodinâmicos do equilíbrio de reações de grupos de 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 de difusa conforme apresenta a figura 11 abaixo.



**Figura 11: Distribuição de espécies na interface sólida/eletrólito.**

Os íons  $H^+$  e  $OH^-$  presentes em uma solução aquosa são chamados de íons de determinantes de potencial. "Esses íons são responsáveis pelas cargas na interface isolante/eletrólito. Em contato com a solução aquosa de grupos silanol ( $Si-OH$ ) são formadas sobre a superfície do isolante. Estes grupos

podem ser carregadas com cargas positivas, com cargas negativas ou serem neutras neutra dependendo do pH da solução.

## **2 Processo de fabricação de Transistores de Porta Suspensa (SGFET)**

Para concepção de transistores SGFET podem ser utilizadas duas técnicas de fabricação: a primeira utiliza substrato de silício monocristalino e processos de fabricação CMOS convencionais onde são usados processos à altas temperaturas para etapas como crescimento de oxido de porta e difusão de dopantes conforme apresentado na figura 13. Outra possibilidade é a fabricação utilizando silício policristalino onde são usados processos à baixa temperatura, técnicas usadas na fabricação de transistores de filmes finos sobre substrato de vidro ou plástico. Independente se o transistor é fabricado em silício monocristalino ou silício policristalino, para fabricação do SGFET é necessário o uso de técnicas de fabricação MEMS para a realização de uma estrutura suspensa tipo ponte que será utilizada como porta do transistor.

O processo de fabricação da ponte suspensa desenvolvido no IETR teve inicio em 2004 por Kotb (33) e aperfeiçoado em 2005(34) para utilização da estrutura em Transistores em meios aquosos onde são necessárias estruturas mecanicamente forte para que não ocorra deformação da estrutura quando em contato com fluidos alem da necessidade de uma boa isolação elétrica.

Para trabalho apresentado nessa tese, foram usados transistores SGFET fabricados em silício monocristalino pela empresa “MHS Electronics” com sede em Nantes-França. O Processo desenvolvido na “MHS Electronics” tem como base o transistor desenvolvidono laboratório de microeletrônica do

instituto de eletrônica e telecomunicações (IETR) da Universidade de Rennes 1 na França que será descrito a seguir.

## 2.2 Descrição do processo de fabricação dos transistores SGFET IETR

### 2.2.1 Substrato

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

### 2.2.2 Limpeza das laminas 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 lamina de silício. O principio da limpeza RCA é a oxidação da lamina armadilhando as possíveis impurezas superficiais no oxido e posteriormente esse oxido é removido. A tabela 3 abaixo descreve as diferentes etapas da limpeza RCA.

Tabela 3: Etapas para realização de limpeza RCA

Descrição do processo	Solução	Duração
Solução SC1 à 70°C	H <sub>2</sub> O(80%) + NH <sub>4</sub> OH (4%)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6%)	10 minutos
Limpeza em Agua DI	-----	10 minutos
Solução SC2 à 80°C	H <sub>2</sub> O(70%) + HCl (15%)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6%)	10 minutos
Limpeza em Agua DI	-----	10 minutos
Solução de HF para corrosão de oxido	H <sub>2</sub> O (99%) + HF (1%)	Ate lamina sair seca

### 2.2.3 Oxidação térmica

Esta primeira oxidação da superfície da lamina, tem como finalidade de criar uma barreira a difusão de dopantes no substrato. Esse mascaramento da superfície da lamina é feita por uma camada de  $\text{SiO}_2$  de 650 nm de espessura em um forno a 1100 °C.

### 2.2.4 Litografia corrosão de $\text{SiO}_2$ 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  $\text{SiO}_2$ .

O resultado desta etapa de processo é apresentado na figura 12 abaixo:

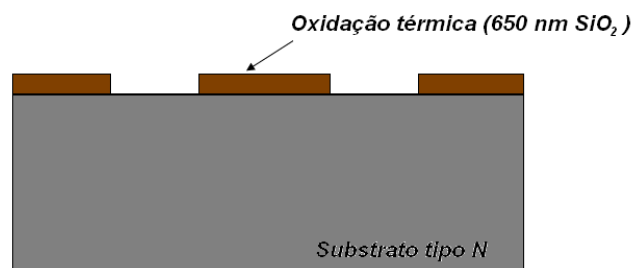




Figura 12: Representação em corte da estrutura SGFET após a definição de fonte e Dreno (mascara 1)

### 2.2.5 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 na forma gasosa por um fluxo gasoso que se depositará na superfície da lâmina de silício. Na interface  $Si/B_2O_3$  acontecerá uma 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 13 abaixo:

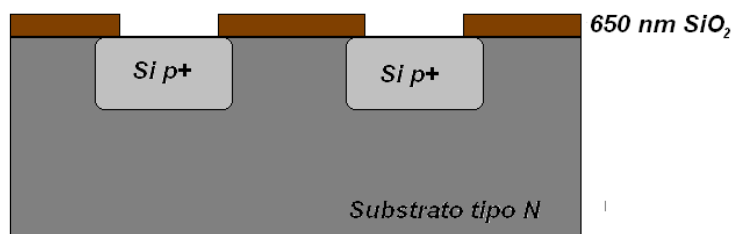


Figura 13: Representação em corte da estrutura SGFET após a dopagem de fonte e dreno.

### 2.2.6 Limpeza RCA e crescimento de óxido de porta

Realizada a difusão de boro, em seguida é realizada uma limpeza na superfície da lâmina da mesma maneira apresentada no item 2.2.2. Em seguida, será feita uma oxidação térmica para criação do óxido de porta.

Esse óxido de porta é crescido por um processo térmico usando como gás oxigênio 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.

### 2.2.7 Deposição de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ )

Um filme de 50 nm de nitreto de silício é depositado sobre o  $\text{SiO}_2$  através de LPCVD (Low pressure chemical vapor deposition). Para a deposição do filme LPCVD foram utilizados os gases amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) e silana ( $\text{SiH}_4$ ). Este filme de  $\text{SiN}_x$  será responsável pela 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.

### 2.2.8 Deposição de camada sacrificial e corrosão

Nesta etapa de fabricação foi depositado 500 nm de germânio para a formação de uma camada sacrificial depositada por LPCVD à 550 °C utilizando  $\text{GeH}_4$  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 14 abaixo apresenta o perfil do transistor após a etapa de corrosão para definição da estrutura suspensa.

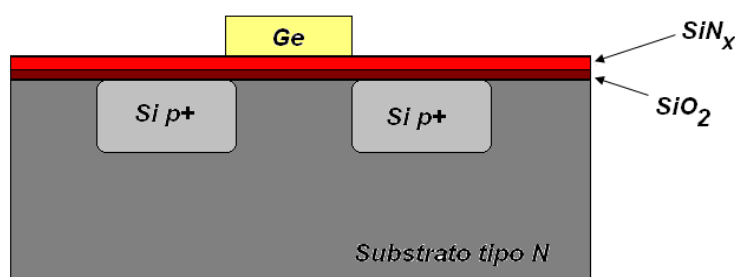


Figura 14: Perfil do dispositivo após deposição de Ge.

### 2.2.9 Deposição de nitreto de silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 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 usando os mesmos parâmetros apresentado no item 2.2.7. Após a deposição do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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  $\text{SiO}_2$ , camada abaixo da camada de  $\text{SiN}_x$  através de corrosão úmida em solução de HF. A figura 15 apresenta o perfil do dispositivo após a corrosão do  $\text{SiO}_2$ .

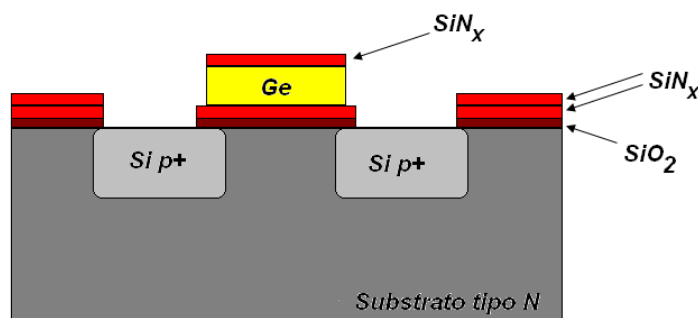


Figura 15: Perfil do dispositivo após corrosão do  $\text{SiO}_2$ .

### 2.2.10 Deposição silício policristalino e deposição de nitreto de silício.

Nesta etapa, será depositado um filme de 500 nm de silício amorfo fortemente dopado por LPCVD (Low pressure chemical vapor deposition) e cristalizado à  $600^\circ\text{C}$  durante 12 hs. Em seguida um filme de 50 nm de  $\text{SiN}_x$  é depositada para proteger a estrutura de silício policristalino altamente dopado.

Finalizada as duas deposições, será feita uma corrosão do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e do silício policristalino para definir a porta do transistor (ponte suspensa) e a conexão de fonte e dreno. A figura 16 abaixo apresenta o perfil do dispositivo após essa etapa de processo.

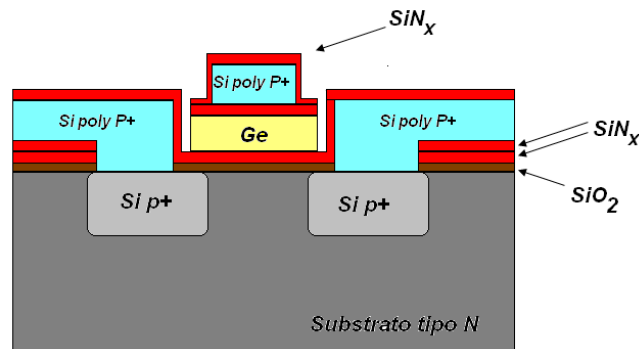


Figura 16: Perfil do dispositivo após definição de fonte, dreno e porta.

E finalizado essa etapa, uma ultima corrosão do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  é feita para abertura de contatos. A figura 17 abaixo apresenta o perfil do dispositivo após essa etapa de processo.

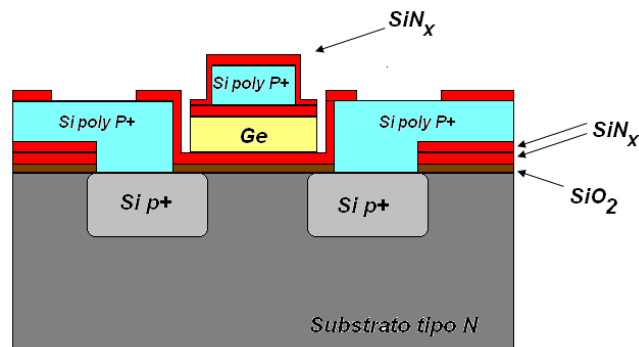


Figura 17: Perfil do dispositivo após abertura de contato para fonte e dreno.

### 2.2.11 Metalização.

Após a abertura de será feita a evaporação do alumínio para a criação do contato. As etapas para criação desse contato é descrita abaixo:

- evaporação de alumínio para formação de filme com 500 nm espessura.
- fotolitografia para definir contatos de fonte e dreno.
- corrosão úmida do alumínio utilizado ácido sulfúrico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) .

- 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 18 abaixo apresenta o perfil do transistor após a metalização do dispositivo.

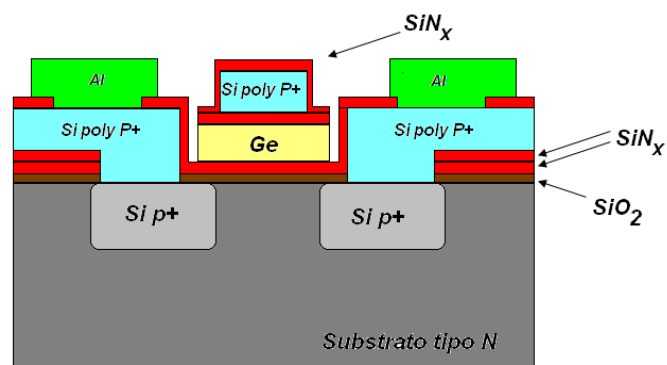


Figura 18: Perfil do dispositivo após metalização.

### 2.2.12 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 isolante de oxido de silício. A figura 19 abaixo apresenta como o esse encapsulamento é feito.

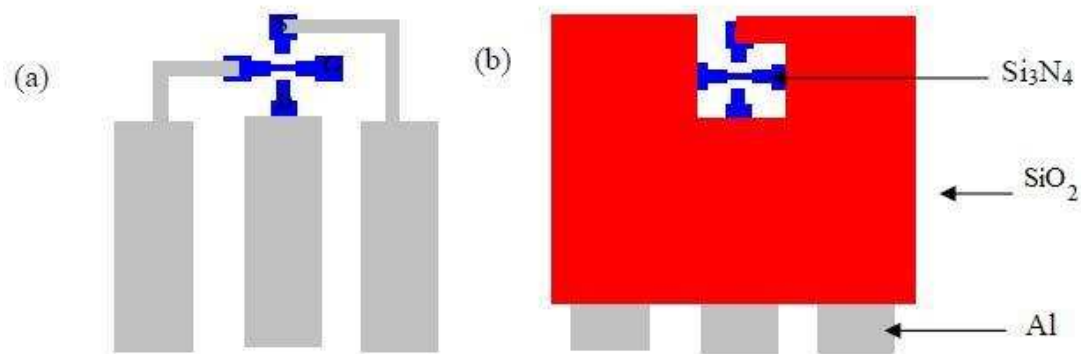


Figura 19: Aplicação de resina para encapsulamento de dispositivo SGFET, dispositivo sem resina (a) e dispositivo com resina (b).

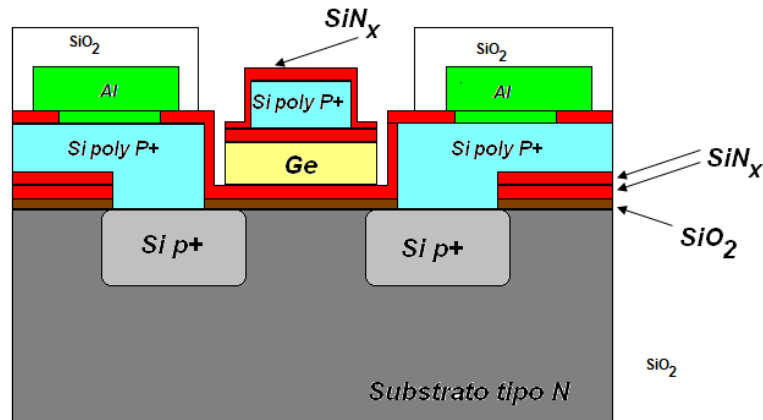


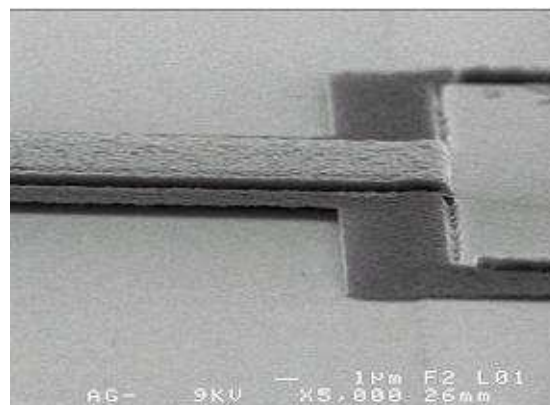
Figura 20: Perfil do dispositivo após encapsulamento.

### 2.2.13 Liberação da ponte do transistor

Para realizar a liberação da ponte para a formação da porta suspensa do transistor é preciso fazer uma corrosão da camada sacrificial do transistor. Essa corrosão de Ge para liberação da estrutura ponte do transistor é feita utilizando solução de  $H_2O_2$  utilizando princípios de fabricações MEMS. A figura 21 abaixo apresenta uma foto do transistor SGFET após a liberação da ponte (a), e detalhe da estrutura suspensa do transistor (b).



(A)



(B)

Figura 21: Foto do transistor SGFET após finalização do processo de fabricação (a), e detalhe da estrutura suspensa do transistor (b).

## 2.3 Descrição do processo de fabricação dos transistores SGFET MHS

### 2.3.1 Substrato

Para a fabricação do nosso dispositivo, foi utilizado laminas de silício tipo P com orientação cristalográfica  $\langle 100 \rangle$  de resistividade entre 1 e 10  $\Omega \cdot \text{cm}$ . Essas lâminas possuem 6 polegadas de diâmetro e uma espessura de 600  $\mu\text{m}$  com polimento em uma única face da lamina.

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

### 2.3.2 Limpeza das laminas 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 lamina de silício. O principio da limpeza RCA é a oxidação da lamina armadilhando as possíveis impurezas superficiais no oxido e posteriormente esse oxido é removido. A tabela 4 abaixo descreve as diferentes etapas da limpeza RCA.

Tabela 4: Etapas para realização de limpeza RCA

Descrição do processo	Solução	Duração
Solução SC1 à 70°C	H <sub>2</sub> O(80%) + NH <sub>4</sub> OH (4%)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6%)	10 minutos
Limpeza em Agua DI	-----	10 minutos
Solução SC2 à 80°C	H <sub>2</sub> O(70%) + HCl (15%)+H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (6%)	10 minutos
Limpeza em Agua DI	-----	10 minutos
Solução de HF para corrosão de oxido	H <sub>2</sub> O (99%) + HF (1%)	Ate lamina sair seca
Limpeza em Agua DI	-----	10 minutos

### 2.3.3 Oxidação térmica

Esta primeira oxidação da superfície da lamina, tem como finalidade de criar uma barreira a difusão de dopantes no substrato. Esse mascaramento da superfície da lamina é feita por uma camada de  $\text{SiO}_2$  de 50 nm de espessura em um forno a 1100 °C.

### 2.3.4 Deposição de nitreto de silício ( $\text{SiN}_x$ ) 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 feita uma isolamento LOCOS (LOCAl Oxidation of Silicon)

Após a deposição do  $\text{SiN}_x$  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 e na segunda etapa, será corroído o  $\text{SiO}_2$ , camada abaixo da camada de  $\text{SiN}_x$ . A figura 22 apresenta o perfil do dispositivo após a corrosão do  $\text{SiO}_2$ .

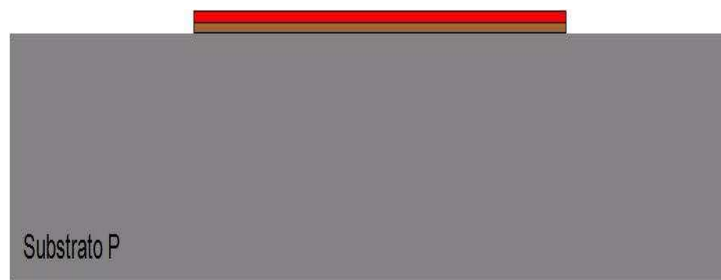


Figura 22: Perfil do dispositivo MHS após corrosão do  $\text{SiN}_x$  e do  $\text{SiO}_2$ .

### 2.3.5 Crescimento de camada LOCOS

Após definir a região do dispositivo e ao projeto MHS ser um projeto de matriz SGFET, foi utilizado uma camada de  $\text{SiO}_2$  de LOCOS para isolar os transistores da matriz.



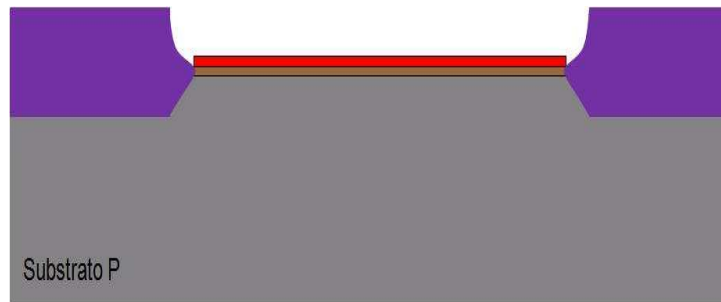


Figura 23: Perfil do dispositivo após crescimento da camada LOCOS.

### 2.3.6 Implantação de poço N e implantação 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  $\text{SiN}_x$  e o  $\text{SiO}_2$  usados para definir a cada LOCOS apresentada no item anterior.

Após a remoção desses dois filmes, foi novamente crescido uma camada de  $\text{SiO}_2$  num processo chamado KOOL. Após o crescimento do  $\text{SiO}_2$  foi feita a implantação iônica do poço N. A implantação do poço N 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 (35). A figura 24 abaixo apresenta o perfil do dispositivo após a implantação iônica do poço N.



Figura 24: Perfil do dispositivo após implantação de poço N.

Após a implantação do poço N a região do canal do transistor foi definida com a deposição de uma resina e então é feita uma implantação iônica da região de fonte e dreno conforme apresenta a figura 25 abaixo.

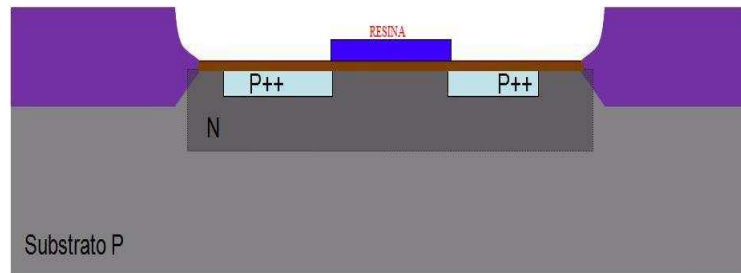


Figura 25: Perfil do dispositivo após implantação de região de fonte e dreno.

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

### 2.3.7 Deposição de camada sensível de nitreto de silício

Um filme de 50 nm de nitreto de silício é depositada sobre a o  $\text{SiO}_2$  através de LPCVD (Low pressure chemical vapor deposition a  $700^\circ\text{C}$ . Este filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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.

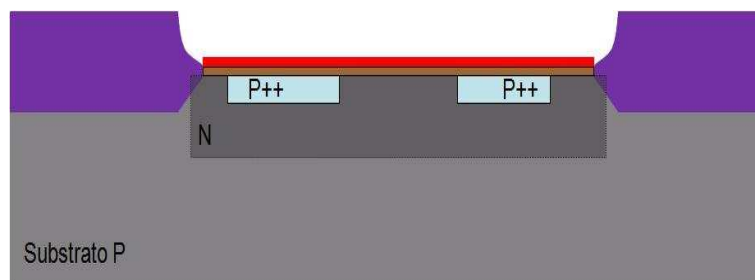


Figura 26: Perfil do dispositivo após deposição de  $\text{SiN}_x$  que será usado como camada seletiva do transistor SGFET

### 2.3.8 Deposição de camada sacrificial de $\text{SiO}_2$

Diferentemente do processo apresentado no item 2.2.8 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 nm substituindo o germânio por uma camada de TEOS(Tetra Ethyl Oxy Siloxane) depositada por PECVD. A utilização de TEOS como camada sacrificial tem como vantagem o fato de ser depositado via LPCVD a baixa temperatura (350 °C) e a fácil remoção utilizando soluções de HF. A figura 27 abaixo apresenta o perfil da estrutura após deposição da camada sacrificial.

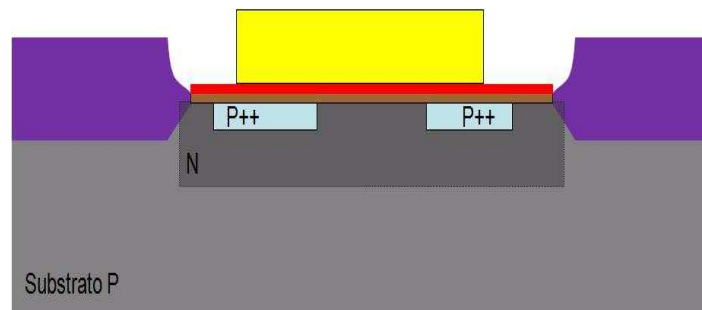


Figura 27: Perfil do dispositivo após deposição da camada sacrificial do transistor

### 2.3.9 Deposição de nitreto de Silício ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) 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 28 apresenta o perfil do dispositivo após essa etapa de nitretação.

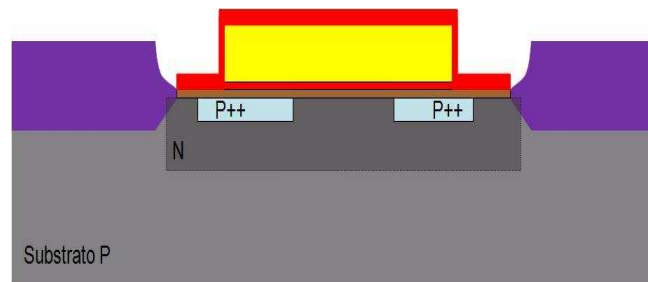


Figura 28: Perfil do dispositivo MHS após corrosão do SiNx.

### 2.3.10 Deposição silício policristalino e deposição de nitreto de silício.

Nesta etapa, será depositado um filme de 500 nm depositado por LPCVD à 600°C. Em seguida é feita uma implantação iônica fortemente dopada P+. Essa deposição irá definir a porta do transistor que será uma estrutura suspensa após a eliminação da camada sacrificial de SiO<sub>2</sub> depositada por TEOS.

Após a definição da porta do transistor, um filme de 50 nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> é depositada para proteger a estrutura de silício policristalino altamente dopado. A figura 29 abaixo apresenta o perfil do dispositivo após essa etapa de processo.

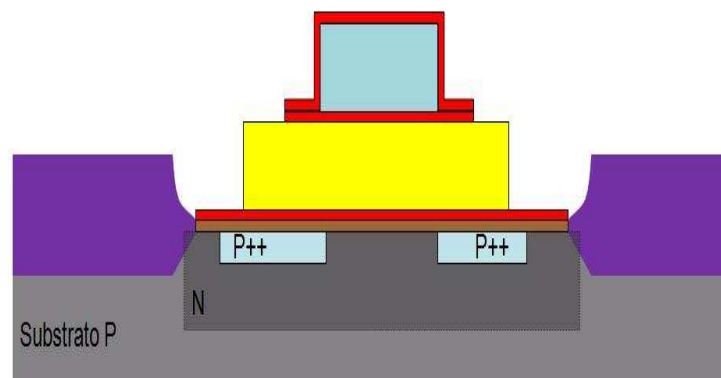


Figura 29: perfil do dispositivo MHS após deposição de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

### 2.3.11 Deposição de $\text{SiO}_2$ e corrosão do $\text{SiO}_2$ para abertura de contatos

Após a deposição do  $\text{SiN}_x$  que servirá como isolante entre a porta do transistor e o meio que ser medido com nosso transistor SGFET, uma segunda deposição de TEOS por PECVD como camada de passivação.

Em seguida é realizada uma corrosão da camada de proteção, do  $\text{SiN}_x$  usado como camada seletiva sobre o oxido de porta e do  $\text{SiO}_2$  usado como oxido de porta conforme apresenta a figura 30 abaixo:

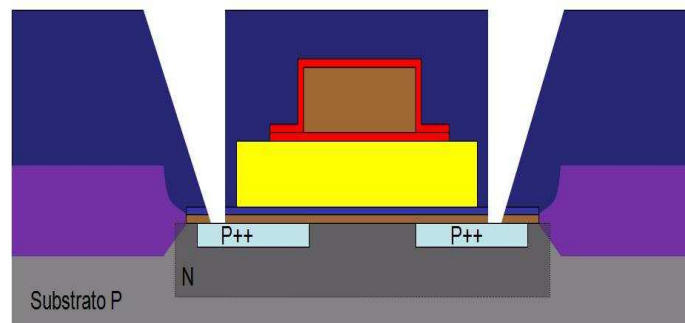


Figura 30: Perfil do dispositivo após abertura de contatos de fonte e dreno.

### 2.3.12 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 31 abaixo apresenta o perfil do dispositivo após a deposição de alumínio.

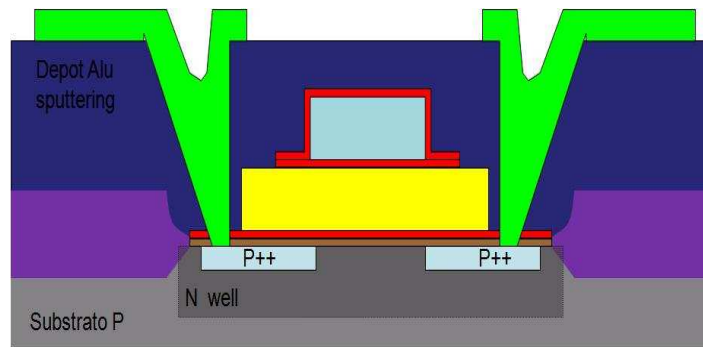


Figura 31: Perfil do dispositivo após deposição de Al utilizado como contato de fonte e dreno.

### 2.3.13 Passivação do dispositivo

Na próxima etapa de fabricação do transistor SGFET, foi feita uma deposição por PECVD a 350°C para formar a camada de passivação do transistor SGFET conforme apresentado na figura 32 abaixo.

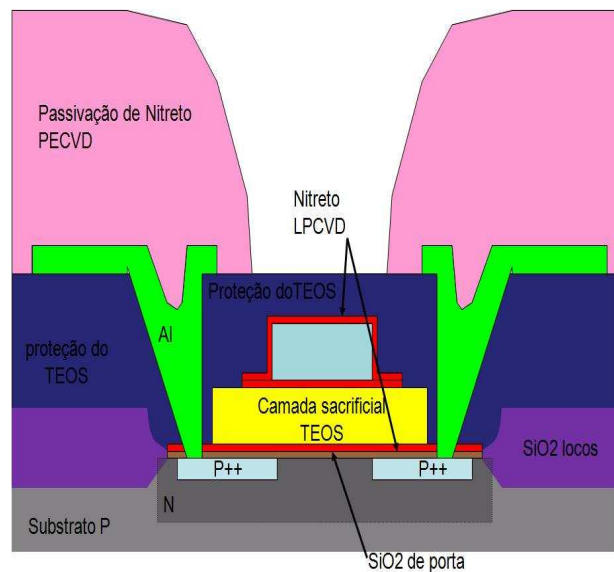


Figura 32: Perfil do dispositivo após deposição da camada de passivação.

### 2.3.14 Liberação da ponte de transistor.

Após a deposição da camada de deposição, foi 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 33 abaixo.

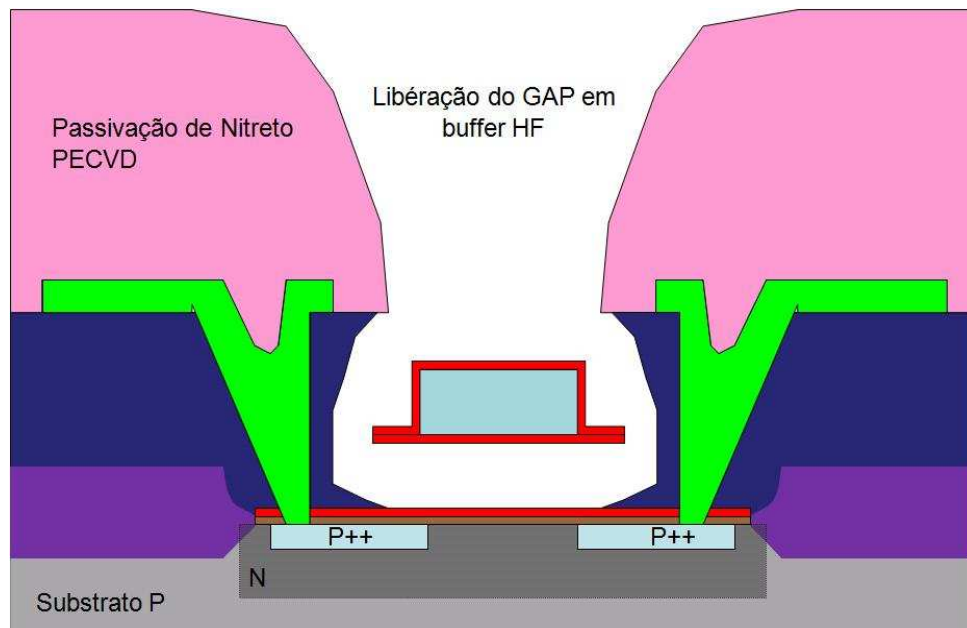


Figura 33: Perfil do dispositivo após liberação da região de GAP do transistor.

Após essa corrosão realizada em HF estaremos deixando exposta a porta do transistor além de corroer a camada sacrificial de  $\text{SiO}_2$  depositada por TEOS. A figura 34 abaixo apresenta uma foto do dispositivo SGFET fabricado pela MHS após última etapa de fabricação.

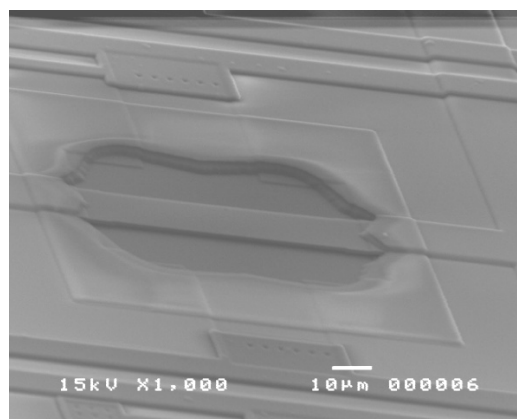


Figura 34: Foto do dispositivo SGFET fabricado pela MHS.

## 2.4 Fabricação de matrizes SGFET

Tanto os transistores apresentados no item 2.2 fabricados no IETR como os transistores apresentados no item 2.3 fabricados na empresa MHS em Nantes foram fabricados num arranjo matricial. Com o arranjo matricial esperamos aumentar a confiabilidade do transistor SGFET devido ao princípio de redundância, ou seja, ao invés do sistema de medidas efetuar uma única medida, serão feitas diversas medidas (o número de medidas depende da quantidade de transistores na matriz) onde será possível compará-las entre si.

Ao comparar as medidas realizadas em cada transistor da matriz SGFET, é possível fazer uma melhor análise dos dados identificando possíveis falhas nos dispositivos.

Devido às facilidades que o arranjo matricial possibilita em nossas medidas aumenta a confiabilidade do transistor SGFET. Os itens abaixo apresentarão as matrizes fabricadas no IETR e na MHS.

#### **2.4.1 Matriz de transistores SGFET.**

Os transistores SGFET vêm sendo estudados de 2002 com Kotb (36) onde foi realizado o “design” e todos os estudos MEMS para a fabricação da porta suspensa. Em 2003 foram realizadas as primeiras medidas usando o Hp4155 onde era analisado as curvas  $I_{ds}=f(V_{gs})$  do transistor.

Os anos de 2004 e 2005 o processo de fabricação do transistor foi otimizado e foi desenvolvido um processo de fabricação SGTFT (Suspended Gate Thin Film Transistor).

Em 2006 foi desenvolvida a primeira matriz SGFET com 9 transistores (matriz 3 x 3) utilizando as etapas de processo apresentadas no item 2.2.

A figura 35 abaixo apresenta duas fotos da matriz de transistores fabricadas no IETR.



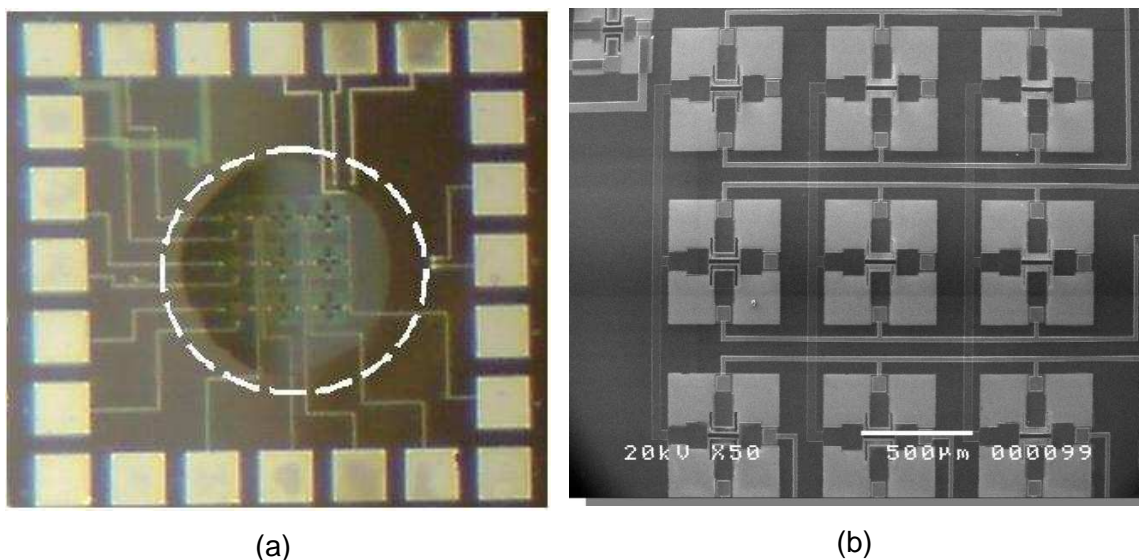


Figura 35: Foto em microscópio óptico da matriz com uma gota de água (a) e da foto em microscópio eletrônico (b) matriz de transistores SGFET 3 x 3 fabricadas no IETR.

A caracterização dessas matrizes durou até fim de 2008 utilizando o equipamento de medidas Hp4155. Esta tese de doutorado iniciou-se em setembro de 2008 com medidas de pH utilizando matriz 3x3.

Em 2008 em paralelo a caracterização da matriz 3 x 3 iniciou-se a caracterização da matriz 7 x 7 SGFET com tecnologia 0,8 µm fabricado na empresa MHS. A rápida migração para a caracterização da matriz MHS foi devido a grande quantidade de matrizes disponíveis para testes além dos custos para realizar a colagem das matrizes nas PCB. Como a colagem das matrizes na PCB, assim como o “*wire Bonding*” não foi feito na Universidade, para realização dessa etapa de processo, foi necessária uma grande quantidade de matrizes para a produção em série, fator que dificultou o uso de matriz fabricadas no IETR devido a quantidade de matrizes disponíveis para o processo. A figura 36 abaixo apresenta uma foto da matriz 49 transistores SGFET fabricados pela MHS.

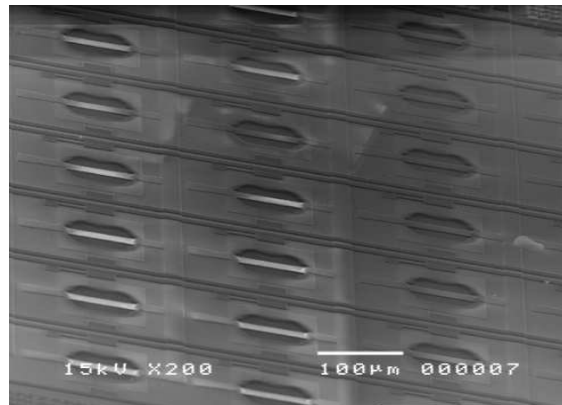


Figura 36: foto em microscópio eletrônico da matriz de 49 transistores fabricados na MHS.

A princípio a caracterização dos transistores da matriz SGFET era realizada através de uma placa de pontas da empresa reedholm (figura 37 abaixo) ligada ao equipamento Hp4155. Apesar de o arranjo experimental ser simples, esse tipo de medida limitava muito a caracterização do dispositivo, pois eram medidas gotas de uma solução que eram colocadas postas sobre a matriz manualmente.

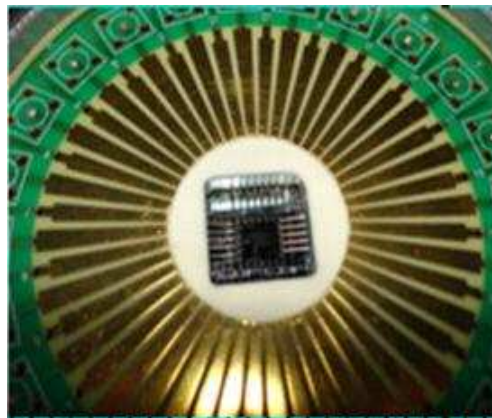


Figura 37: medidas feitas através de pontas.

Alem da gota se posta manualmente aumentando assim a complexidade da medida (se a gota colocada sobre a matriz tivesse um volume muito grande fechava um curto-circuito entre as pontas de medida), havia um problema de instabilidade na medida em consequência evaporação do liquido que estava sendo medido, com a evaporação a concentração de íons na solução aumentava e conseqüentemente a resposta do transistor também

variava, fato que fez com que a matriz fosse adaptada a uma PCB (Printed Circuit Board) conforme apresenta a figura 38 (a) abaixo.

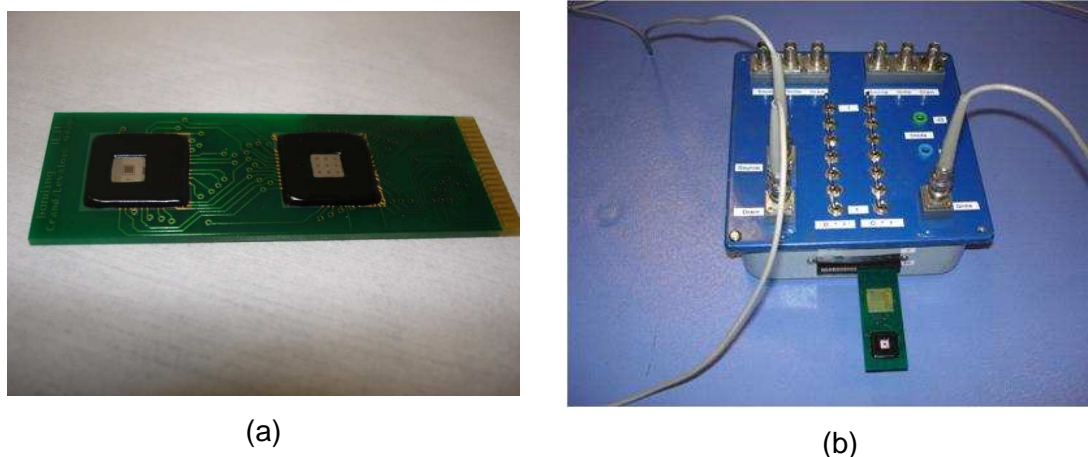


Figura 38: Foto da matriz SGFET colada a uma PCB (a) e adaptador da PCB ao Hp4155.

A figura 38 (b) apresenta o adaptador feito para esta ligando a PCB ao equipamento de medidas Hp 4551, onde além da conexão vias cabos coaxial ao equipamento de medidas é possível escolher um transistor da matriz para polarização utilizando um sistema de chaveamento.

A conexão da matriz as trilhas da PCB era feitas através de “wire bonding” que eram isolados através de uma resina “globtop” conforme apresenta a figura 39 abaixo.

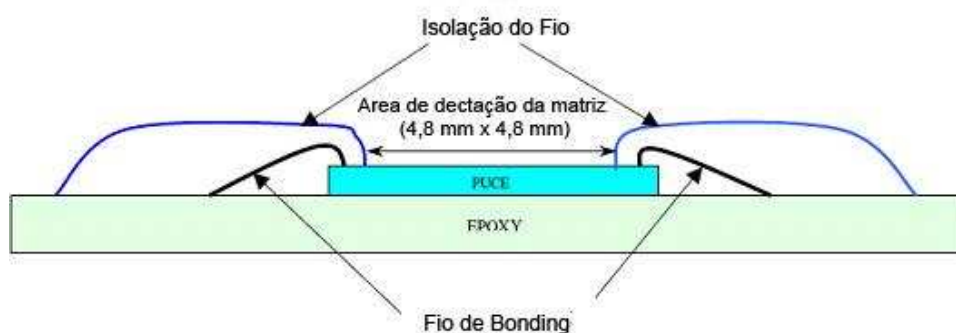


Figura 39: Representação da isolação do “wire bonding” entre a matriz SGFET e a PCB.

O dispositivo apresentado na figura 38 possibilitou a elaboração de uma grande parte do trabalho, no entanto apresentava algumas deficiências como corrente de fuga devido problemas de layout das trilhas. No primeiro projeto foi previsto a fabricação de um PCB de dimensões menores onde eram usadas trilhas dos dois lados do PCB. Em alguns casos essa trilhas passavam de um lado para outro do PCB através de um furo onde não havia uma boa isolamento. Quando o PCB era imerso dentro de uma solução acida ou básica para a realização de medidas havia problemas de corrente de fuga. Para sanar esses problemas, uma nova PCB foi proposta conforme apresenta a figura 40 abaixo.



Figura 40: Matriz SGFET colada em PCB.

Abaixo, a figura 41 apresenta um resumo gráfico da evolução dos transistores SGFET apresentados acima.

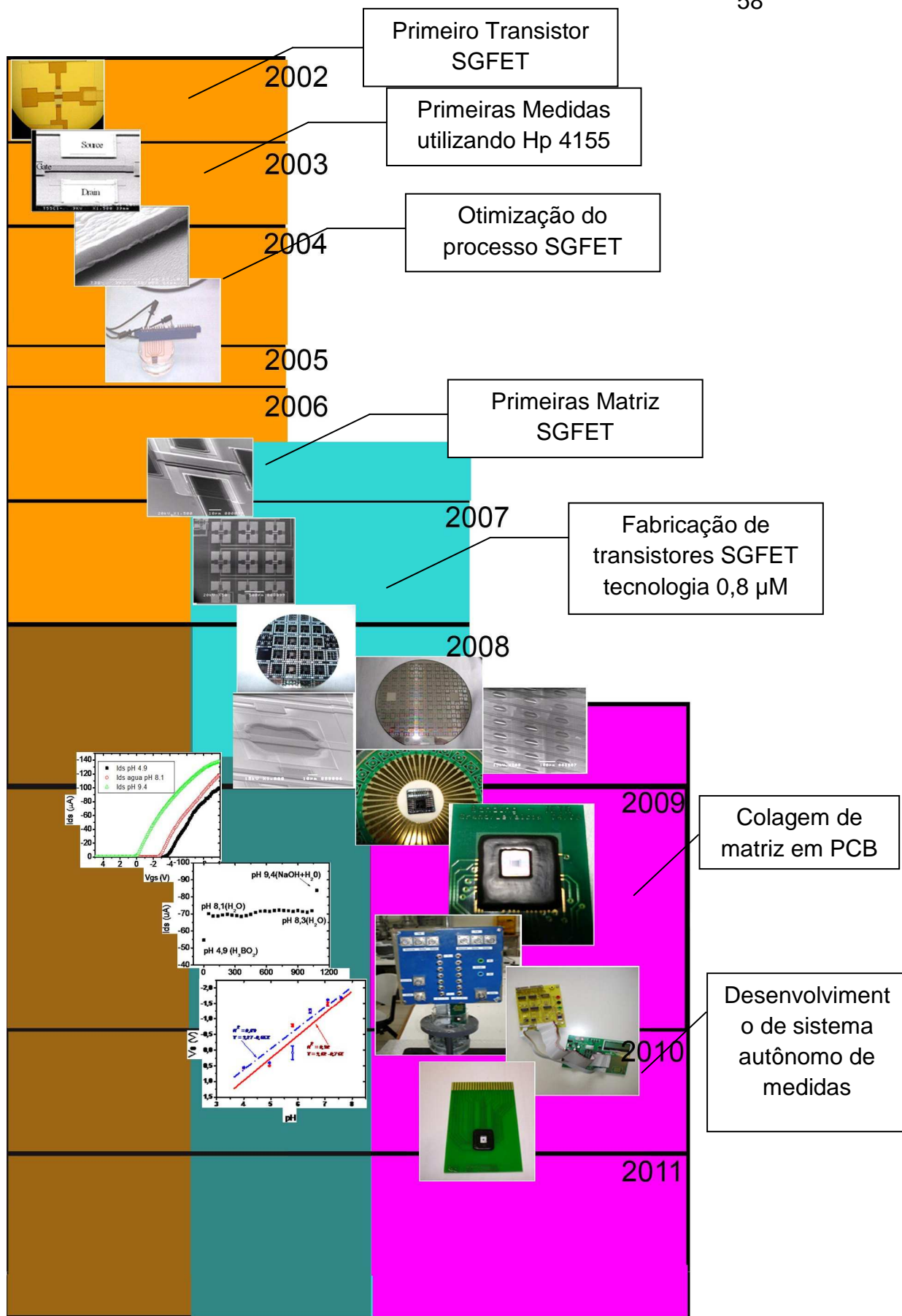


Figura 41: Evolução dos transistores SGFET ate a presente data.

### **3 Caracterização elétrica dos dispositivos SGFET**

#### **3.1 Preparação de soluções para as medidas de pH**

Para realizar a caracterização dos dispositivos SGFET, foram preparadas diversas soluções químicas com os mais variados valores de pH, onde foram analisadas as características elétricas do transistor SGFET quando imerso nessas soluções. Apesar de o nosso dispositivo possuir um arranjo matricial, as primeiras caracterizações foram feitas utilizando 1 único transistor da matriz sendo que esse transistor era escolhido de maneira aleatória para cada medida.

Para preparar as soluções químicas utilizadas nas medidas apresentadas nessa tese, foram usados ácido bórico e ácido clorídrico para a preparação de soluções ácidas, NaOH para preparação de soluções básicas, água deionizada e água de torneira para medidas com soluções neutras. Soluções diferentes das soluções utilizadas para a caracterização dos transistores SGFET em trabalhos anteriores onde a caracterização do dispositivo era baseado em soluções de ácido acético ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) e soluções de TMAH (hidróxido de tetrametilamônio) como base(34).

Durante a caracterização do dispositivo, observou-se uma melhor resposta do transistor em medidas de pH com valores entre 4 e 9, pois o uso de ácidos e bases fortes atacam os contatos do transistor, diminuindo o tempo de vida do dispositivo e a reprodutibilidade dos testes.

As soluções químicas usadas na análise do nosso dispositivo foram feitas utilizando diferentes métodos e diferentes misturas entre ácidos e base para formar o pH, a maneira como essas soluções foram preparadas e como o transistor SGFET foi polarizado durante as medidas do pH dessas soluções será descrito no item 3.2 abaixo.

### 3.2 Metodologia de medidas

Como já mencionado, além das soluções com diferentes valores de pH, para caracterização dos transistores SGFET, foram analisadas diferentes maneira de polarizar o transistor SGFET.

Basicamente 3 diferentes polarizações do transistor se mostraram sensíveis a variação do pH, a figura 42 abaixo apresenta os 3 tipos de polarização do Transistor SGFET estudas nesta tese onde a análise foi realizada com o auxilio do equipamento de medida HP4551.

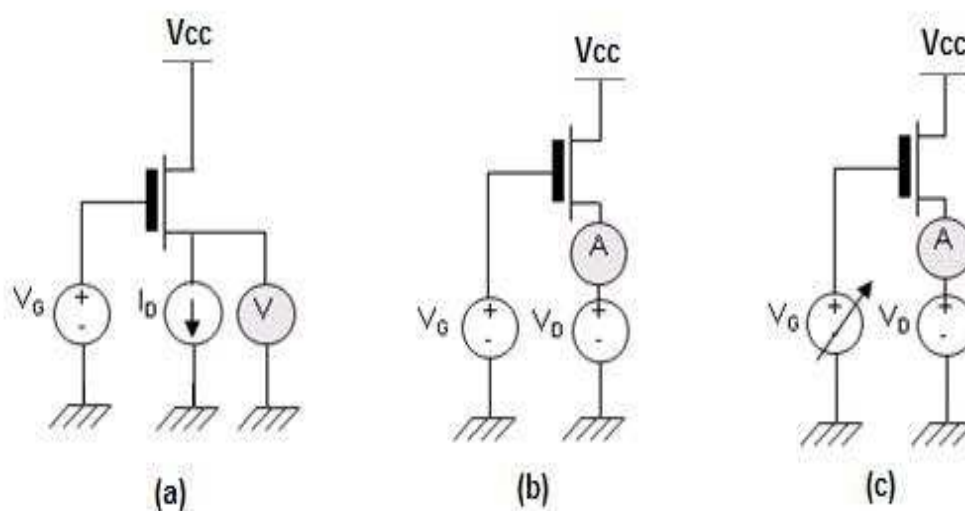


Figura 42: Diferentes tipos de polarização do transistor SGFET. Variação da tensão de dreno para  $V_{GS}$  e  $I_{DS}$  constantes (a), variação da corrente  $I_{DS}$  para um  $V_{GS}$  e  $V_{DS}$  constantes "sampling" (b) e variação da corrente  $I_{DS}$  para um  $V_{DS}$  constante e  $V_{GS}$  variando (c).

Devido as diferentes possibilidade de polarização do transistor SGFET assim como as diferentes maneiras de preparação de soluções para as medidas de pH, os itens de 3.2.1 à 3.2.4 abaixo irão detalhar cada arranjo experimental e o resultado de cada medida relacionada a esse arranjo.

### 3.2.1 1º Arranjo experimental (1ª protocolo de medidas)

Neste primeiro protocolo de medidas, as medidas de pH são realizadas a partir de uma solução de ácido bórico chamada de solução mãe (HBr + H<sub>2</sub>O DI). O pH dessa solução começa a ser aumentado de forma gradativa adicionado de maneira aleatória uma solução básica (NaOH + H<sub>2</sub>O DI) de pH 11. Os valores de pH da solução foram medidos à cada vez que o pH da solução era aumentado utilizando pHmetro de eletrodo de vidro e eletrodo de referência modelo HI8014.

Neste protocolo são apresentadas medidas as medidas apresentadas na figura 42 (a) onde foi analisado a resposta do transistor em  $V_{ds}=f(\text{tempo})$  utilizando um constante de  $V_{gs}=-3V$  e  $I_{ds}=-200 \mu A$ . A figura 43 abaixo apresenta a medida realizada utilizando esse arranjo experimental.

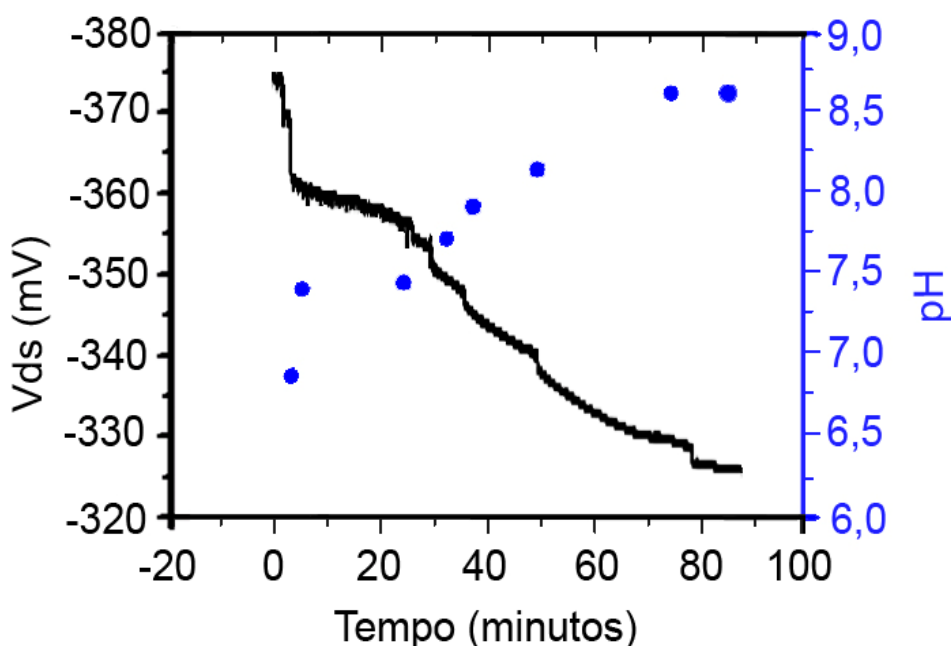


Figura 43: Medida  $V_{ds}=f(\text{tempo})$  para  $V_{gs}=-3V$  e  $I_{ds}=-200 \mu A$ ,

A partir da figura 43 é possível traçar a sensibilidade do transistor com base na variação de  $V_{ds}$  em função do pH das soluções. A figura 44 abaixo apresenta a sensibilidade do transistor SGFET.



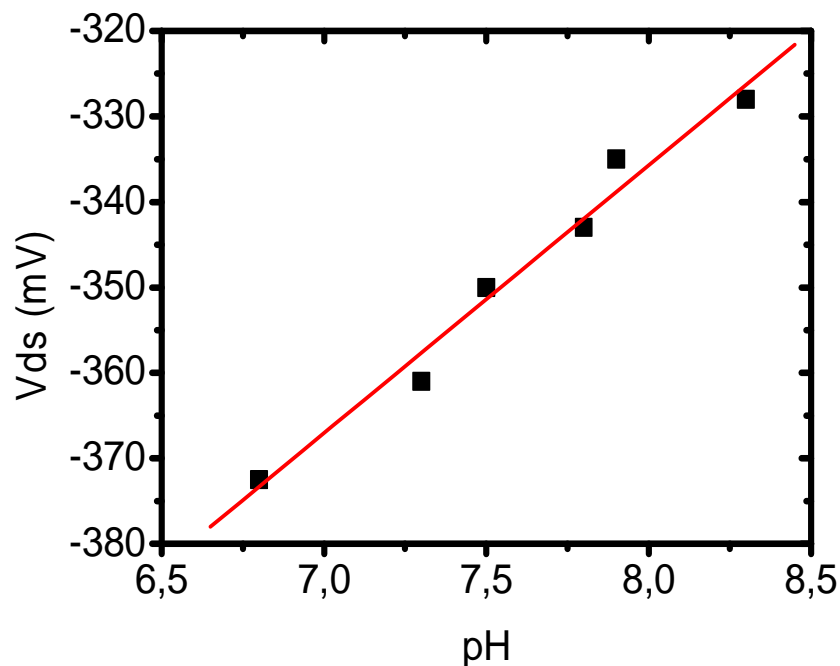


Figura 44: Sensibilidade do transistor SGFET extraída da medida de  $V_{ds}=f(\text{tempo})$  apresentada na figura 43.

A sensibilidade do transistor SGFET é dada através da equação da reta (equação 16) da regressão linear representada pela reta vermelha na figura 44. Para fazer a regressão linear e obtenção da equação da reta, foi utilizado o software Origin7 da OriginLabs.

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

onde  $b$  é a sensibilidade do transistor SGFET.

Através do Origin7 também é possível obter o valor do chamado  $R^2$ . Quando é traçada uma regressão linear o software apresenta um valor para correlação existente entre os valores dos pontos extraídos na medida experimentais e a reta de regressão linear. O valor do  $R^2$  pode variar de “1” (um) até “0” (zero), quanto mais perto for o valor de 1, maior é a correlação entre os valores da regressão linear e os valores das medidas experimentais.

A sensibilidade do transistor apresentada pela figura 44 é de  $S = 30$  mV/pH e um  $R^2 = 0,99$ . Apesar do valor do  $R^2$  estar bem próximo de 1 o que mostra que nosso sensor apresenta um comportamento bem linear com a variação do pH, o valor da sensibilidade do transistor se mostrou abaixo do potencial de Nernst de 59 mV/pH(37).

Como em testes realizados anteriormente(38) ao contrario do resultado apresentado nessa medida, a sensibilidade do transistor SGFET foi superior ao potencial de Nernst, optou-se pelo estudo de outras maneiras de polarizar o transistor para ter uma aumento da sensibilidade.

### 3.2.2 2º Arranjo experimental (2ª protocolo de medidas)

As medidas de pH realizadas neste protocolo, utilizam como base uma solução de ácido bórico chamada de solução mãe (HBr + H<sub>2</sub>O DI) com acidez em torno de pH 4. O pH dessa solução foi aumentado de forma gradativa adicionado de maneira aleatória uma solução básica (NaOH + H<sub>2</sub>O DI) de pH 12. Quando a solução básica é adicionada a solução mãe, há um aumento da concentração de íons de OH<sup>-</sup> aumentando assim o valor de pH. Os valores de pH da solução foram medidos à cada vez que o pH da solução era aumentado utilizando pHmetro de eletrodo de vidro e eletrodo de referência modelo HI8014.

Neste protocolo de medida, foram feitas medidas do tipo  $I_{ds}=(V_{gs})$  do transistor SGFET (polarização apresentada na figura 42 (c)). A sensibilidade do transistor é dada em mV/pH onde esse valor pode ser definido pela equação abaixo:

$$S=(V_{pH2}-V_{pH1})/(pH2-pH1) \quad (17)$$

A equação 17 apresenta as tensões  $V_{pH1}$  e  $V_{pH2}$  que são extraídos da curva  $I_{ds}=(V_{gs})$ . Para extrair o valor de  $V_{gs}$  fixamos uma corrente  $I_{ds}$  representada na figura 45 como  $I_0$ , então é traçada uma reta paralela ao eixo das abscissas verificando o valor  $V_{gs}$  na abscissa para as diferentes soluções com diferentes valores de pH. A figura 45 exemplifica a maneira como são extraídos os valores de  $V_{gs}$  apresentados na equação 17.

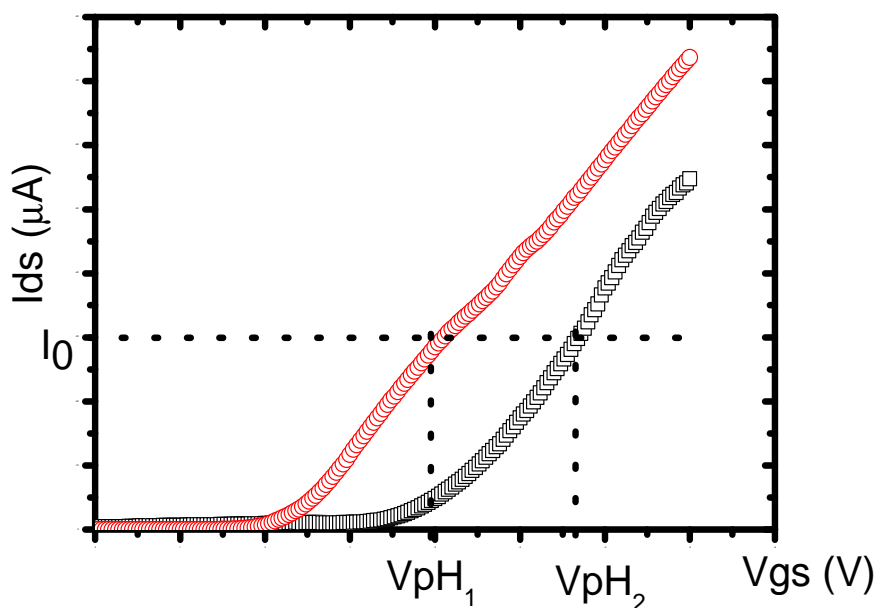


Figura 45: Método utilizado para obter a sensibilidade do transistor SGFET utilizado no 1º protocolo de medida.

Utilizando o princípio apresentado na figura 45, como primeira análise, foi traçada a curva de transferência do transistor ( $I_{ds} = f(V_{gs})$ ) com  $V_{gs}$  variando de 5 V a  $-5$  V e uma tensão entre dreno e fonte  $V_{ds} = -300$  mV. A figura 46 abaixo apresenta a evolução da corrente  $I_{ds}$  em função do pH obtida para essas condições de polarização do transistor.

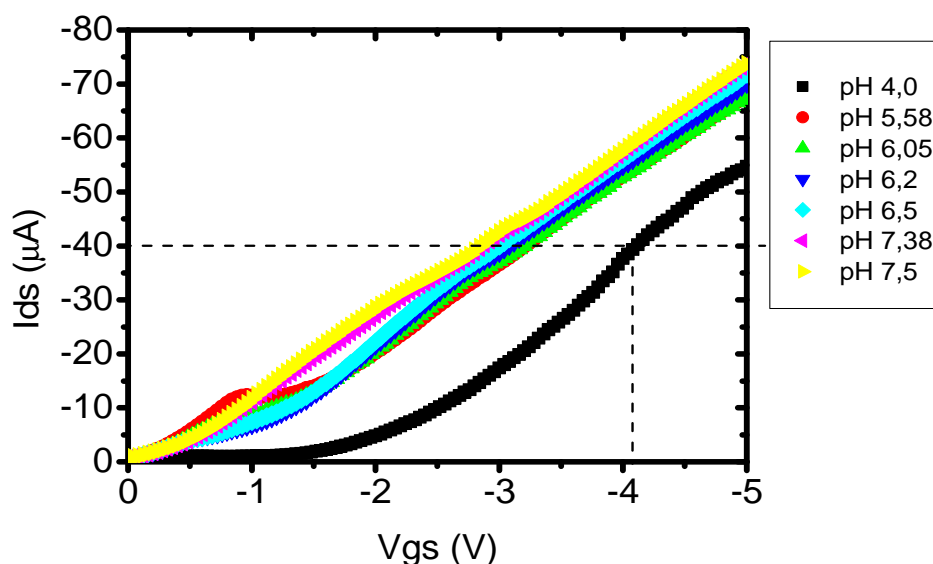


Figura 46: Aquisição de  $V_{gs}$  para medir a sensibilidade do transistor para diferentes valores de pH utilizado como referência corrente  $I_0 = -40$   $\mu$ A.

Após recuperar os valores de  $V_{gs}$  para todas as soluções apresentadas na figura 46 e usando como base uma corrente  $I_0 = -40 \mu A$  foi traçada a curva de sensibilidade do transistor SGFET como apresenta a figura 47 abaixo:

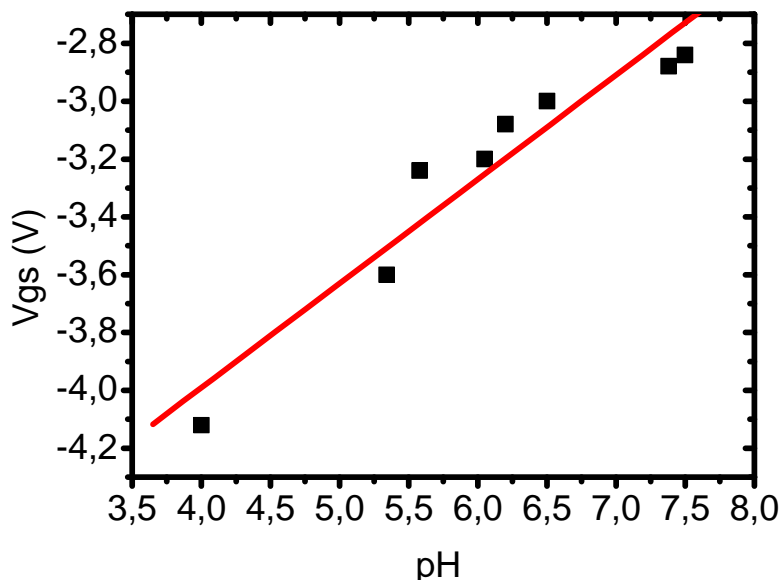


Figura 47: Sensibilidade do transistor SGFET (pH em função do  $V_{gs}$ ) para uma corrente  $I_0=40 \mu A$ .

Utilizando como base uma corrente de  $40 \mu A$ , e extraíndo a sensibilidade do transistor a partir da regressão linear e a equação da reta dada pelo softwar Origin, temos  $S=360 \text{ mV/pH}$ , valor 6 vezes maior que o potencial de nernst de  $59 \text{ mV/pH}$ (37).

Apesar da alta sensibilidade e uma alta linearidade onde  $R^2=0,95$ , a maneira como o a sensibilidade do transistor é extraída, deixa algumas duvidas quanto a sua reprodutibilidade. Utilizando esse método de extração da sensibilidade onde os valores de  $V_{gs}$  utilizam como referência uma corrente  $I_0$  pré-determina, a sensibilidade pode variar em função da escolha dessa corrente  $I_0$ . A figura 48 abaixo apresenta a sensibilidade do transistor SGFET extraída da curva apresentada na figura 46 onde o  $I_0=30 \mu A$ .

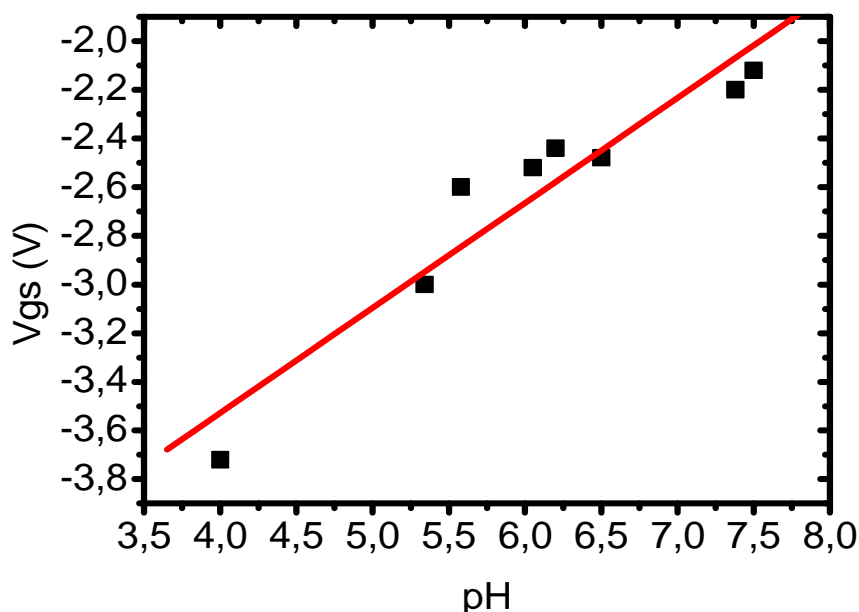


Figura 48: Sensibilidade do transistor SGFET para uma corrente  $I_0 = -30 \mu\text{A}$ .

A figura 49 abaixo apresenta um comparativo entre a sensibilidade do transistor SGFET obtida com  $I_0 = -40 \mu\text{A}$  apresentada na figura 47 e  $I_0 = -30 \mu\text{A}$  apresentada na figura 48.

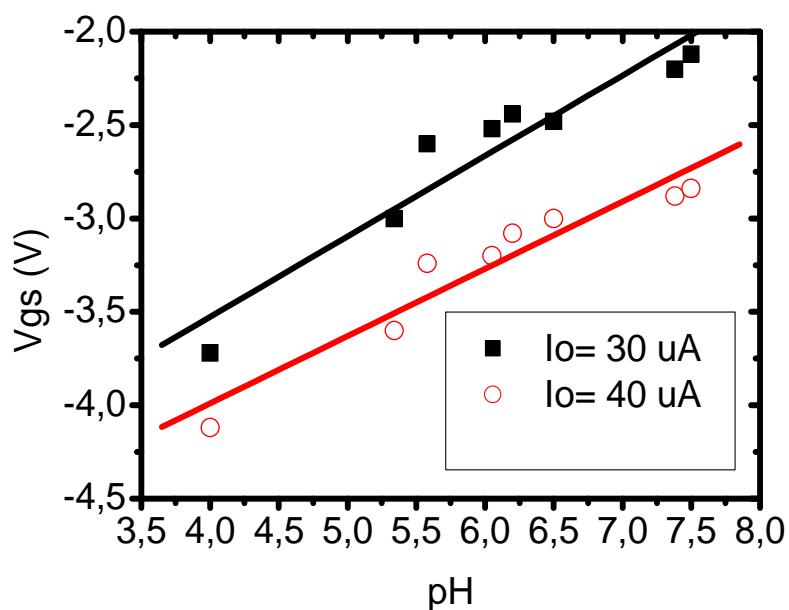


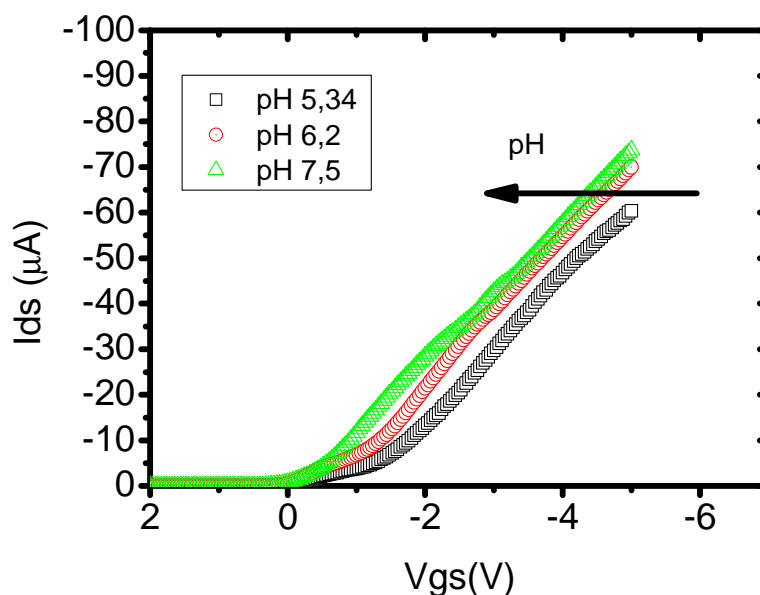
Figura 49: Comparação de sensibilidade do transistor SGFET para  $I_0 = -30 \mu\text{A}$  e  $I_0 = -40 \mu\text{A}$ .

Para uma corrente  $I_0 = -30 \mu\text{A}$  a sensibilidade do transistor é de  $S = 431 \text{ mV/pH}$ , valor ainda maior que o apresentado na figura 47 onde era utilizado como referência  $I_0 = -40 \mu\text{A}$ . A tabela 5 abaixo apresenta a variação da sensibilidade e o  $R^2$  em função da escolha de corrente  $I_0$ .

Tabela 5: relação entre a corrente  $I_0$  a sensibilidade e o  $R^2$ .

Corrente $I_0$	Sensibilidade	$R^2$
-20 $\mu\text{A}$	449 mV/pH	0,96
-30 $\mu\text{A}$	431 mV/pH	0,95
-40 $\mu\text{A}$	360 mV /pH	0,95
-50 $\mu\text{A}$	280 mV/pH	0,92

O transistor SGFET utilizando para a realização dessa medida era um transistor novo (menos de 1 semana de uso) e notou-se que entre o  $I_0 = -20 \mu\text{A}$  e  $I_0 = -50 \mu\text{A}$  temos uma variação da sensibilidade de  $\Delta S = 169 \text{ mV}$  e uma variação do  $\Delta R^2 = 0,04$ . Além dessa variação de sensibilidade e do valor do  $R^2$ , os testes se mostraram pouco reprodutivos, pois com o envelhecimento do dispositivo a evolução da corrente  $I_{ds}$  do transistor para soluções com diferentes valores de pH não seguem as mesmas características apresentadas na figura 46 onde a corrente evoluiu em função do pH conforme apresenta a figura 50 abaixo.

Figura 50: Sentido da evolução da corrente  $I_{ds}$  para diferentes valores de pH

Na figura 50 apresenta o sentido da evolução da corrente  $I_{ds}$  para o aumento do pH das soluções utilizando um transistor pouco utilizado ou novo, onde é possível notar a influencia do pH na tensão de limiar conforme

explicado no item 1.2.4 ,e observar que as correntes  $I_{ds}$  apresentadas nas figura 46 e 49 seguem uma tendência bem definida com o aumento do pH da solução. Essa evolução não ocorre com o envelhecimento do dispositivo conforme apresenta figura 51 abaixo, será apresentada a evolução da corrente  $I_{ds}$  para diferentes valores de ph utilizando um dispositivo com mais de 1 mês de uso.

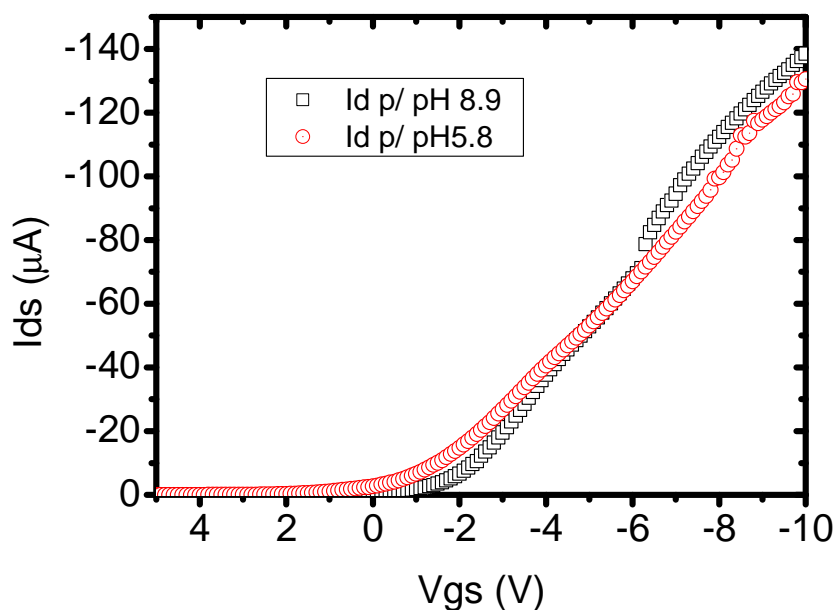


Figura 51: Evolução da corrente  $I_{ds}=f(V_{gs})$  utilizando um  $V_{ds}=-200$  mV e soluções de pH 5,8 e pH 8,9.

Na figura 51 é possível notar que as curvas de pH 5,8 e pH 8,9 se cruzam por volta de  $V_{gs}=-5$  V e a partir desse ponto se invertem. Antes de  $V_{gs}=-5$  V, as curvas seguem uma tendência diferente da apresentada na figura 50 onde o valor da tensão de limiar é maior para soluções de pH básico. Neste caso apresentado na figura 51, as curvas só seguem uma tendência similar a apresentada na figura 50 após  $V_{gs}=-6$  V, sendo assim a sensibilidade do transistor só poderia ser medida para um  $I_0 > -80$   $\mu$ A.

A figura 52 abaixo apresenta outra variação da evolução da corrente  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para soluções com diferentes valores de pH.

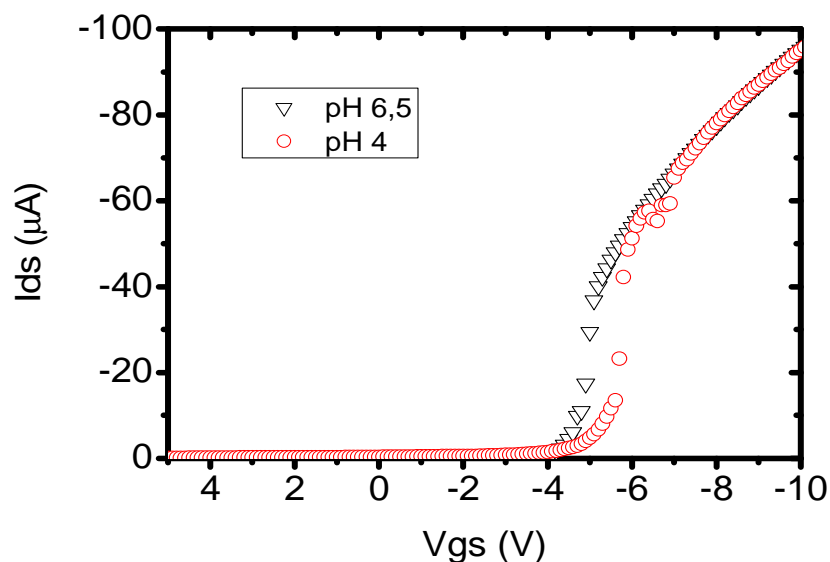


Figura 52: Evolução da corrente  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para soluções de pH 5,6 e pH 8,9 e um  $V_{ds}=-100$  mV.

A figura 52 apresentou uma característica diferente das características apresentadas na figura 50 e na figura 51, onde a partir de  $V_{gs} \sim -4$  V a corrente  $I_{ds}$  do transistor evolui como apresentado na figura 50 até o valor de  $V_{gs} \sim -6$  V. A partir de  $V_{gs} \sim -6$  V as curvas se sobrepõem e não é possível fazer a detecção do pH das diferentes soluções pois o valor da corrente  $I_{ds}$  será igual para os dois valores de pH.

Apesar das medidas apresentadas nesse 2º arranjo experimental apresentarem sensibilidades até 6 vezes maior que o potencial de Nernst, em razão dos problemas relatados acima no que diz respeito a estabilidade das medidas em consequência do envelhecimento do dispositivo, e escolha da corrente  $I_0$ , outras polarizações e protocolos de medidas foram desenvolvidos com intuito de aumentar a estabilidade e a reprodutibilidade durante as medidas de pH.

### 3.2.3 3º Arranjo experimental (3º Protocolo de medidas)

Neste protocolo são apresentadas medidas  $I_{ds}=f(\text{tempo})$  ou “*Sampling*” (polarização apresentada na figura 42 (b)) onde foi medida a corrente de dreno



do transistor SGFET em função do tempo para um  $V_{gs}$  e  $V_{ds}$  constantes. Neste arranjo experimental, os testes foram divididos em 2 grupos. Testes “*sampling*” de longa duração e testes “*sampling*” de curta duração.

### 3.2.3.1 Testes “*sampling*” de longa duração

Essa seqüência de testes foi chamada de “testes *sampling* de longa duração” em razão das características da medida onde o transistor foi polarizado continuamente. Nesta medida é traçada a curva  $I_{ds} = f(\text{Tempo})$  para  $V_{gs}$  e  $V_{ds}$  constantes conforme descrito no item 3.2.3. Neste primeiro teste usando o 3º protocolo de medidas, foi utilizada uma solução chamada de mãe pH 2,9 e foi adicionando ao Becker onde estava a solução mãe uma soluções de pH 12 para aumentar o numero de íons de  $\text{OH}^-$  da solução aumentando assim o valor de pH. Utilizando esse método, conseguimos variar a solução de pH de 2,9 ate pH 10 durante um tempo de 100 minutos onde a adição da solução de pH 12 foi feita de maneira aleatória no que diz respeito a quantidade de solução adicionada a solução mãe e o intervalos de tempo entre cada adição. A figura 53 abaixo apresenta o resultado dessa medida de monitoramento de pH.

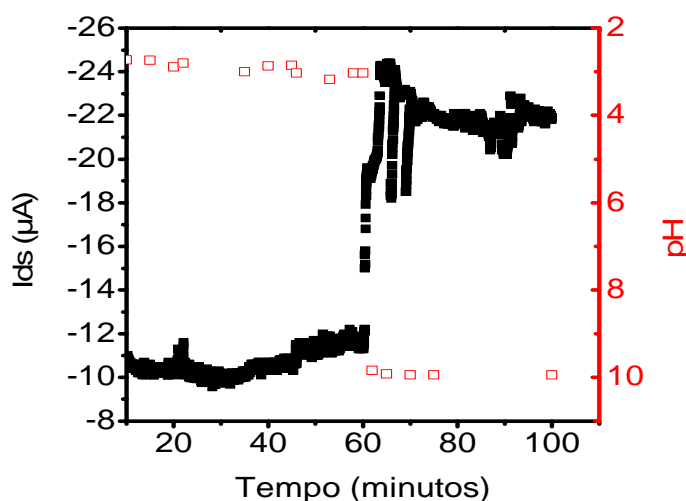


Figura 53: Medidas *Sampling* ( $I_{ds}=f(\text{tempo})$ ) para  $V_{gs} = -5 \text{ V}$  e  $V_{ds} = -500 \text{ mV}$  para realização de monitoramento de pH.

Na figura 53 notou-se um aumento abrupto do valor de pH por volta de 60 minutos, onde a solução que tinha seu valor variando em torno de pH 2,74 se variou para uma básica de pH 9,94. Esse fenômeno ocorreu devido ao uso de soluções tampão como base para os testes.

Para realizar a análise da sensibilidade apresentada na figura 53, podemos dividir o gráfico em três regiões onde na primeira região foram analisados os primeiros 60 minutos, na segunda região foi analisado o gráfico após os 60 minutos de medida e por fim a análise integral da medida.

Nas duas primeiras regiões (até 60 minutos de teste e a partir de 60 minutos), a sensibilidade medida foi de aproximadamente 0,6  $\mu\text{A}/\text{pH}$ . Já analisando a medida na íntegra, a sensibilidade aumentou seu valor para  $S=1,6$   $\mu\text{A}/\text{pH}$  conforme apresenta a regressão linear da figura 54 abaixo.

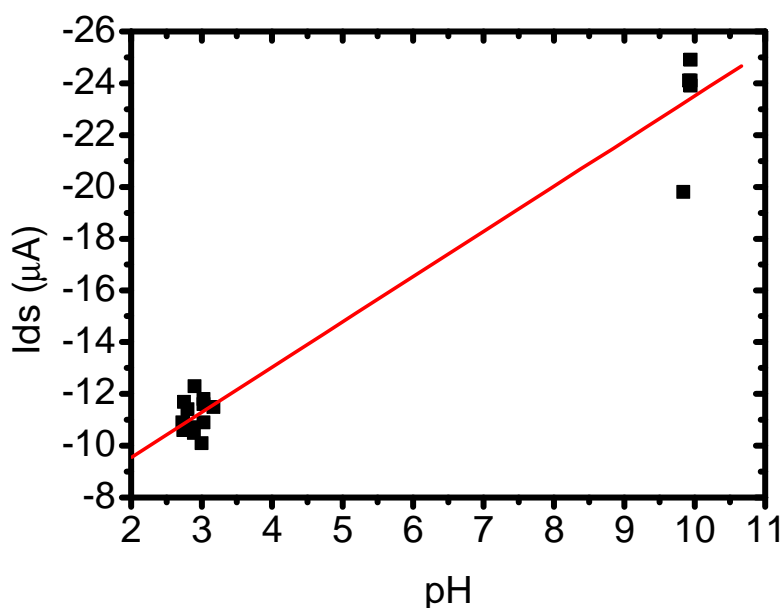


Figura 54: Sensibilidade do transistor SGFET para Medidas Sampling de longa duração ( $I_{ds}=f(\text{tempo})$ ) para  $V_{gs} = -5$  V e  $V_{ds} = -500$  mV.

O uso de soluções tampão além de impossibilitarem o aumento do pH da solução de maneira gradativa, mostrou-se extremamente prejudiciais aos nossos transistores SGFET, pois após algumas medidas de pH em soluções tampão, nosso transistor SGFET perde suas características de seletividade a íons de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ . Essa perda da sensibilidade do transistor ocorre em razão do bloqueio da ponte do transistor SGFET possivelmente em consequência do

agente orgânico usado nas soluções tampão responsável pela coloração da solução.

Para obter um melhor resultado nas medidas, onde foi possível analisar melhor a evolução do pH e obter um valor de sensibilidade mais confiável, repetimos o teste apresentado na figura 53 evitando mudanças abruptas do valor de pH da solução. Neste teste tivemos como solução mãe ácido Clorídrico HCl 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 55 apresenta a evolução da corrente  $I_{ds}$  em função da variação de pH e do tempo.

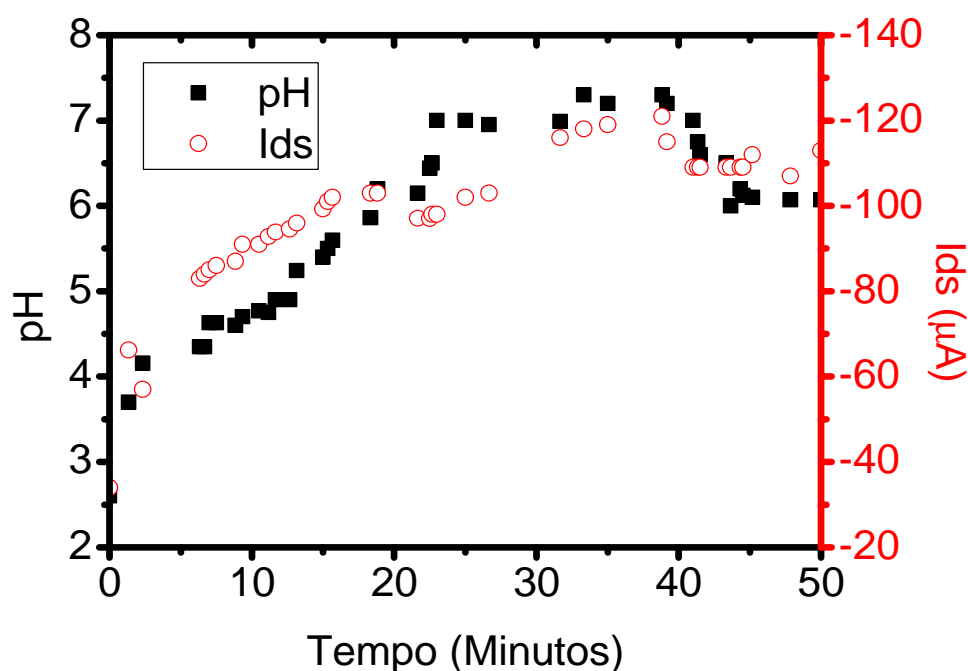


Figura 55: Medidas "sampling" ( $I_{ds}=f(\text{tempo})$ ) para  $V_{gs} = -3 \text{ V}$  e  $V_{ds} = -300 \text{ mV}$  para realização de monitoramento de pH durante 50 minutos.

A partir do monitoramento de pH apresentado na figura 55 é possível traçar a sensibilidade do transistor SGFET em função de  $I_{ds}$  conforme apresentado na figura 56 abaixo:

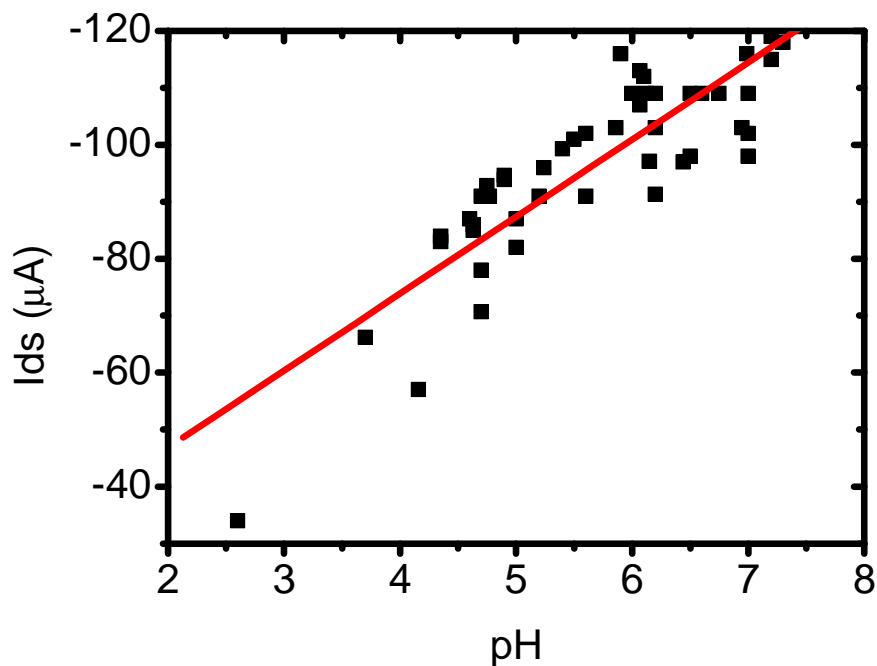


Figura 56: Sensibilidade do transistor SGFET no modo “*sampling*” monitoramento  $I_{ds}=f(\text{tempo})$  para um  $V_{gs} = -3 \text{ V}$  e  $V_{ds} = -300 \text{ mV}$ .

Para estas condições de polarização do transistor, foi possível obter uma sensibilidade de  $13,5 \mu A/pH$  10 vezes maior que a sensibilidade da medida apresentada na figura 54. Apesar de obter uma alta sensibilidade houve uma dispersão entre os pontos obtendo um valor de  $R^2=0,77$ , dispersão visível principalmente para soluções em torno de pH 6. Acredita-se a essa grande dispersão dos valores da corrente  $I_{ds}$  e conseqüentemente o aumento do  $R^2$ , tem como origem o estresse do dispositivo SGFET devido a polarização continua por mais de 50 minutos.

Para verificar se havia mesmo uma influencia do estresse nas medidas de pH com polarização continua, foi realizado um teste onde do transistor SGFET foi imerso em uma solução de pH 5,2 e polarizado  $V_{GS}=-3V$  e  $V_{DS}= -300 \text{ mV}$  durante 95 minutos. A figura 57 abaixo apresenta a evolução da corrente  $I_{ds}$  durante os 95 minutos em que a medida foi realizada.

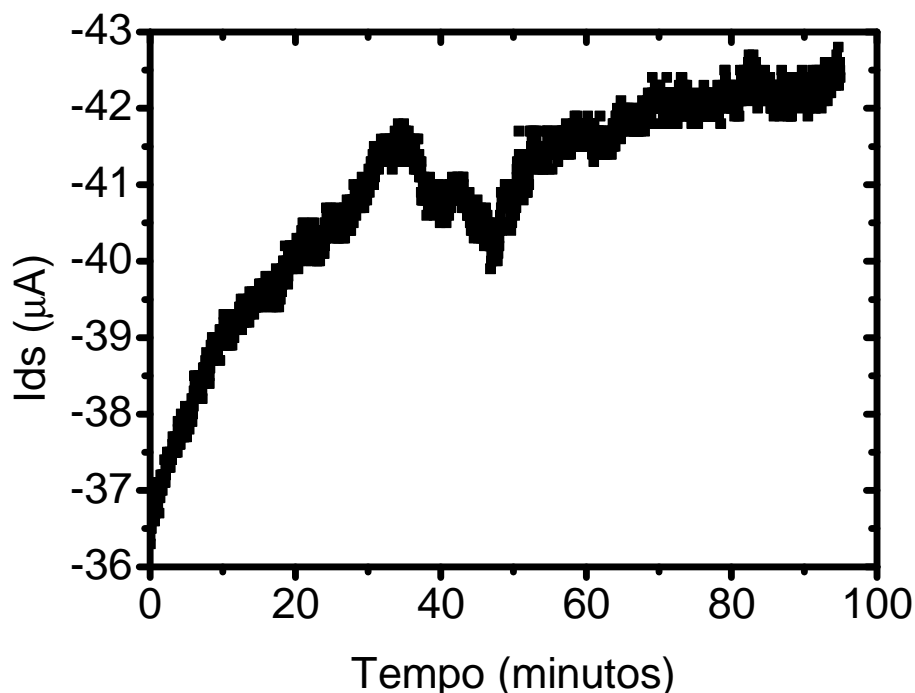


Figura 57: Evolução da corrente  $I_{ds}$  durante 95 minutos para transistor SGFET imerso em solução pH 5,2 para  $V_{gs} = -3V$  e  $V_{ds} = -300 mV$ .

Na figura 57 apresentou um forte indicio que as medidas onde o transistor SGFET é polarizado continuamente, ocorre um estresse no dispositivo que resulta em uma variação da corrente  $I_{ds}$ . Com o intuito de reduzir o efeito do estresse em nossas medidas de pH, um quarto protocolo de medidas foi desenvolvido.

### 3.2.3.2 Teste “*sampling*” de curta duração

Para as medidas realizadas nos testes “*sampling*” de curta duração, foi utilizada uma solução de ácido bórico chamada de solução mãe (HBr + H<sub>2</sub>O DI) com acidez em torno de pH 4. O pH dessa solução começa a ser aumentado de forma gradativa adicionado de maneira aleatória uma solução básica (NaOH + H<sub>2</sub>O DI) de pH 11. Quando a solução básica é adicionada a solução mãe o valor de pH é medido através de um pHmetro convencional de eletrodo de vidro e eletrodo de referência HI8014. Após a medida do valor de pH, o pHmetro de eletrodo de vidro é retirado da solução e o transistor SGFET é imerso na solução para realizar a medida.

Neste protocolo são feitas medidas  $I_{ds}=f(\text{tempo})$  ou “*sampling*” onde o será medido a corrente de dreno do transistor SGFET em função do tempo para um  $V_{gs}$  e  $V_{ds}$  constantes conforme apresentada na figura 42 (b).

A diferença entre esse protocolo de medida e a medida apresentada anteriormente, é o tempo que o transistor SGFET fica polarizado para a realização da medida. Na medida anterior, o transistor era polarizado durante toda a medida o que ocasiona um estresse no dispositivo, nos teste de “*sampling*” de curta duração, o transistor SGFET só fica polarizado durante alguns segundo (normalmente 5s), e só volta a ser polarizado quando o usuário quiser realizar outra análise. A figura 58 abaixo apresenta um exemplo de medida de pH utilizando este protocolo de medidas.

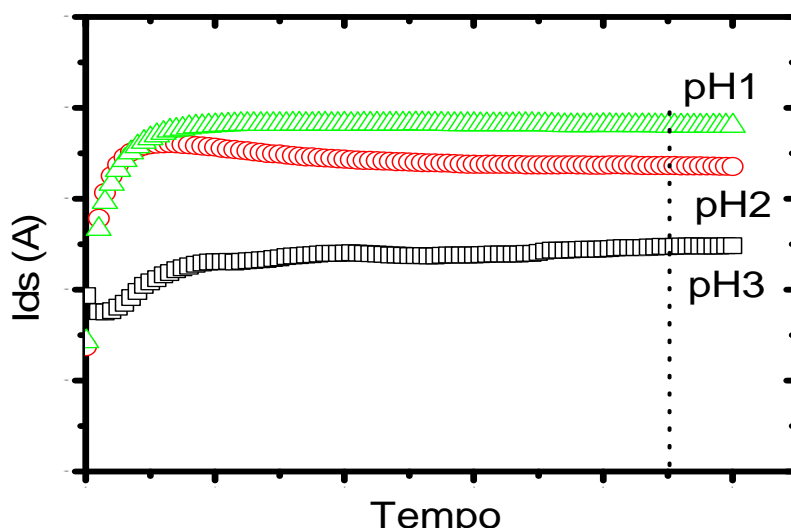


Figura 58: Exemplo de medida de pH utilizando nas medidas *sampling* de curta duração.

A figura 58 apresenta 3 diferentes medidas “*sampling*” ( $I_{ds}=f(t)$ ) onde foi variado o valor do pH das soluções medidas. A partir da evolução da corrente  $I_{ds}$  em função do valor de pH para um tempo determinado é possível traçar a curva de sensibilidade do transistor. Como vantagem que este protocolo oferece, é possível analisar de maneira isolada cada solução.

A partir do princípio de medida apresentado na figura 58 foram realizados dois tipos de testes utilizando “*sampling*” de curta duração:

- Medidas sem o uso do protocolo de calibração.
- Medidas usando o protocolo de calibração.

Os dois métodos serão discutidos em seguida. A partir desse protocolo, para facilitar a interpretação dos resultados e aumentar a confiabilidade das medidas, para cada medida de pH foram realizadas 5 medidas com intervalo de tempo de aproximadamente 1 minuto entre elas, a realização de 5 medidas de uma solução com o mesmo valor de pH possibilita analisar o erro da medida através do desvio médio padrão.

### 3.2.3.2.1 Medidas sem uso de protocolo de calibração

Utilizando as soluções apresentadas no item acima, neste arranjo experimental são feitas medidas  $I_{ds}=f(\text{tempo})$  ou “*Sampling*” (polarização apresentada na figura 42 (b)) durante 5 segundos onde será medida a corrente de dreno do transistor SGFET em função do tempo para um  $V_{gs}$  e  $V_{ds}$ . A figura 59 abaixo apresenta uma medida “*sampling*”  $I_{ds}=f(\text{tempo})$  para um  $V_{gs} = -4,8 \text{ V}$  e  $V_{ds} = -300 \text{ mV}$ .

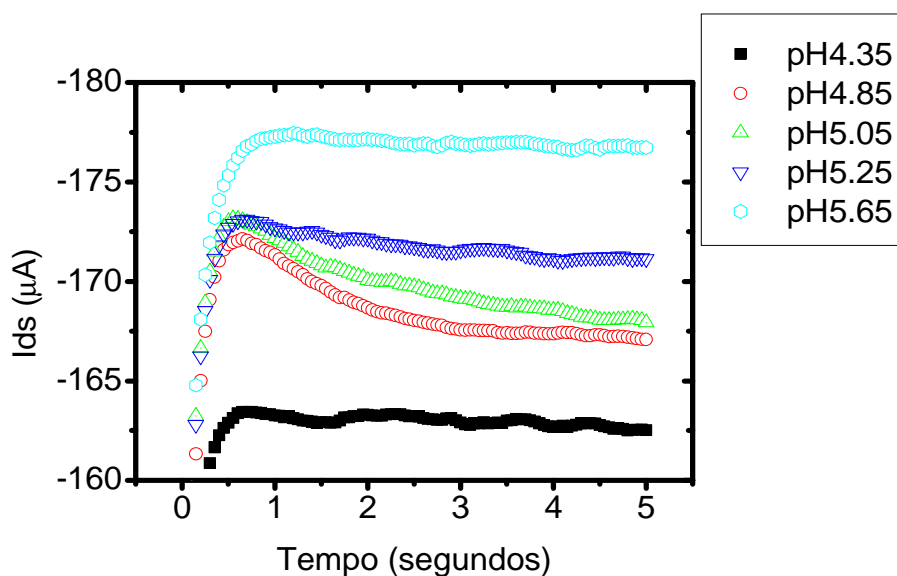


Figura 59: Medida *sampling* para  $V_{gs} = -4,8 \text{ V}$  e  $V_{ds} = -300 \text{ mV}$  para soluções com diferentes valores de pH.

A partir da figura 59 onde foi medido  $I_{ds}=f(t)$  para soluções com diferentes valores de pH, o valor da corrente  $I_{ds}$  é recuperada para  $t=5 \text{ s}$  e a

partir desse valor a sensibilidade do transistor SGFET é traçada conforme apresenta a figura 60 abaixo.

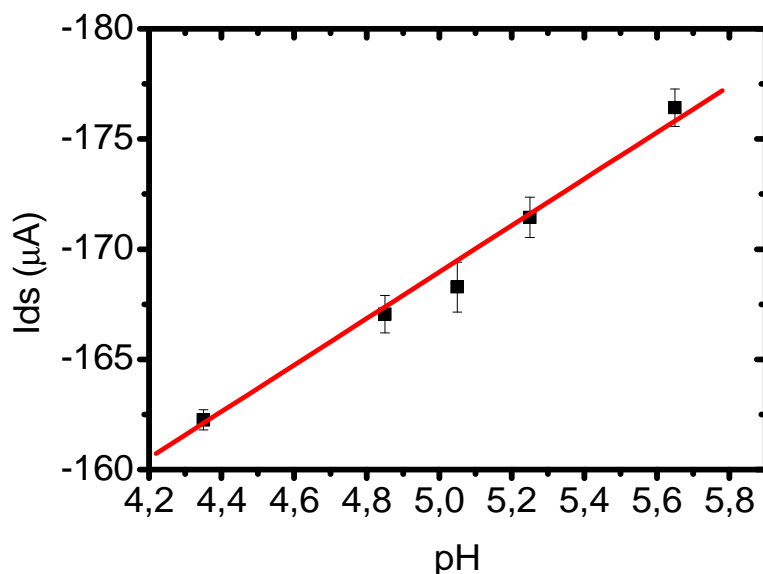


Figura 60: Sensibilidade do Transistor SGFET a partir de medida  $I_{ds}=f(t)$  para  $V_{gs} = -4,8$  V e  $V_{ds} = -300$  mV apresentadas na figura 59.

O valor de 5 segundos escolhido para extrair a corrente  $I_{ds}$  para cada valor de pH tem como base a análise das medidas “*sampling*” ao decorrer desta tese onde foi verificado que em média a corrente  $I_{ds}$  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 um uma margens de 1s a 2s, obteve-se o valor de  $t=5$  s, pois normalmente a corrente  $I_{ds}$  já esta estabilizada, e  $t=5s$  é um tempo suficientemente curto para não estressar o dispositivo.

Para as condições citadas acima com o pH da solução variando de 4,35 ate pH 5,65 obtivemos uma sensibilidade de 10,5  $\mu A/pH$ . Apesar de o valor estar um pouco abaixo do apresentado na figura 56, esse teste apresentou um  $R^2=0,99$  o que mostra um estabilidade maior nas medidas “*sampling*” de curta duração em comparação com as medidas apresentadas nos testes “*sampling*” de longa duração. Também é possível observar através das barras de erros para cada medida de pH uma maior estabilidade levando em conta que o erro apresentado para cada medidas não apresentou uma variação maior que 1,5%.



Em outro teste realizado usando o mesmo arranjo experimental, o transistor SGFET foi polarizado com um  $V_{gs} = -3,5$  V e  $V_{ds} = -300$  mV e as soluções medidas foram variadas de pH 5,5 até pH 8,13. A figura 61 abaixo apresenta a curva de sensibilidade do transistor SGFET.

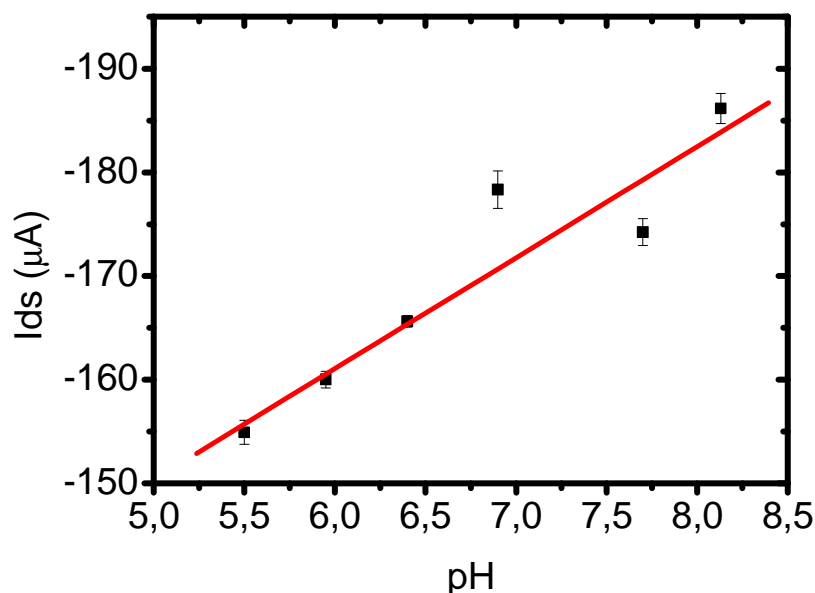


Figura 61: Sensibilidade do transistor SGFET para  $V_{gs} = -3$  V e  $V_{ds} = -300$  mV.

Para as medidas de pH utilizando um  $V_{gs} = -3$  V e  $V_{ds} = -300$  mV apresentada na figura 61 foi obtido uma sensibilidade de  $10,7 \mu A/pH$ . Para essa medida de pH é possível observar duas variantes em relação a figura 60 apresentada anteriormente. Apesar de a sensibilidade entre as duas medidas terem valores absolutos bem próximos, podemos observar que nos valores de corrente apresentados na figura 60 e na figura 61 sofreram uma variação no que diz respeito ao nível de corrente (na figura 60 para,  $I_{ds_{pH5,3}} = -170 \mu A$  e na figura 61 para  $I_{ds_{pH5,5}} = -151 \mu A$ ). Essa variação do nível de corrente é consequência da diminuição dos valores de  $V_{gs}$ , onde foi utilizado um  $V_{gs} = -4,8$  V para polarizar o transistor e traçar a curva apresentada na figura 60 e para a curva apresentada na figura 61 foi utilizado um  $V_{gs} = -3$  V.

No próximo teste, foi tentado aumentar a faixa de pH medida por nosso transistor SGFET, onde foram utilizadas soluções de pH 5 até soluções de pH 9,2 utilizando a mesma polarização apresentada no teste anterior  $V_{gs} = -3$  V e  $V_{ds} = -300$  mV. A figura 62 abaixo apresenta a sensibilidade obtida nessa medida.

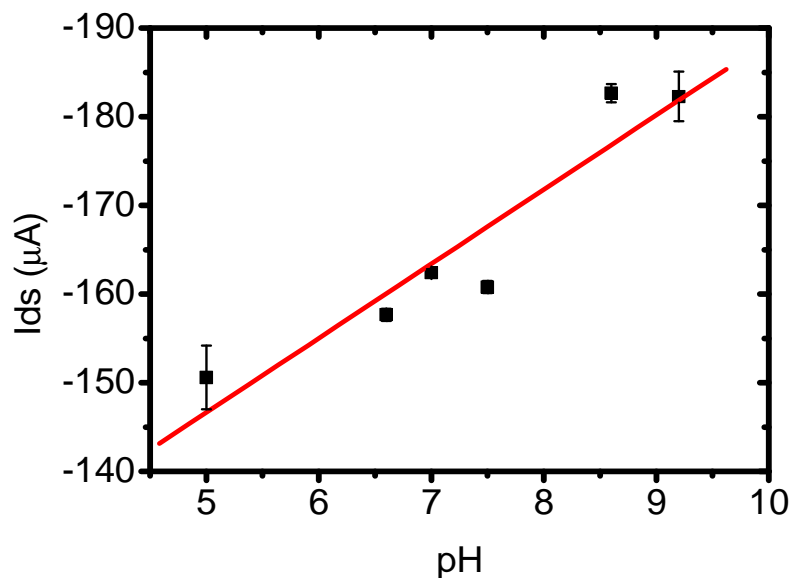


Figura 62: Sensibilidade do transistor SGFET para  $V_{gs}=-3$  V e  $V_{ds}=-300$  mV.

A figura 62 apresentou uma Sensibilidade  $S=8 \mu A/pH$  valor inferior a sensibilidade apresentada na figura 61 que era de  $S=10,7 \mu A/pH$  apesar do transistor ser polarizado utilizando os mesmos valores de  $V_{gs}$  e  $V_{ds}$ . Novamente aqui ocorreu uma influencia do envelhecimento do dispositivo conforme apresentado nas figuras 50, 51 e 52. Em razão da influencia do envelhecimento do dispositivo nas medidas, foi necessário idealizar um forma de calibrar o dispositivo de maneira que todas as medidas realizadas obtivessem aproximadamente a mesma sensibilidade independente do tempo de uso do dispositivo.

O item 3.2.3.2.2 abaixo explica como essa calibração funciona e apresenta o resultado de algumas medidas utilizando o protocolo.

### **3.2.3.2.1 Medidas utilizando o protocolo de calibração**

Conforme apresentado anteriormente, a problemática das medidas de pH utilizando transistores SGFET é a variação das características do transistor em razão do envelhecimento do dispositivo conforme apresentado nas figuras 50, 51 e 52, variações que influenciam diretamente na tensão de limiar do transistor e conseqüentemente na corrente  $I_{ds}$  do transistor SGFET.

Para que a polarização do transistor não fosse feita de maneira arbitrária, foi desenvolvido um método de calibração do transistor visando obter um mesmo valor de sensibilidade mesmo com o envelhecimento do dispositivo. Levando em consideração que o pH da solução irá influenciar diretamente a tensão de limiar do transistor, o protocolo desenvolvido para a calibração do transistor SGFET é feita a partir da transcondutância ( $g_m$ ) do transistor SGFET.

Antes de realizar as medidas “*sampling*”, é traçada a curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  com o transistor imerso dentro de uma solução ácida que servirá de referência. Em seguida é traçada a transcondutância, onde é verificado o valor de transcondutância máxima ( $g_{m_{max}}$ ) dentro da solução ácida de referência conforme apresentado na figura 63 abaixo.

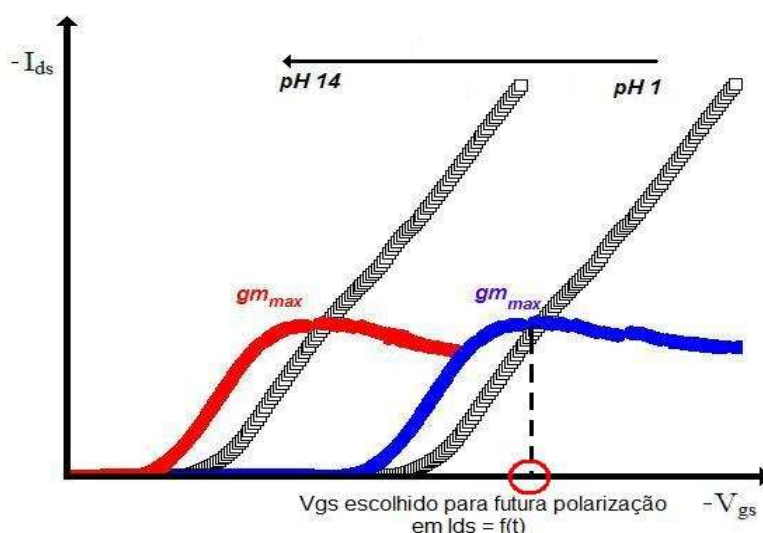


Figura 63: Detalhe do protocolo usado para escolha da tensão  $V_{gs}$  que será usada nas medidas  $I_{ds}=f(t)$  com base na transcondutância do transistor SGFET em soluções ácidas.

A figura 63 apresentou duas curvas de medida de pH utilizando  $I_{ds}=f(V_{gs})$  com variação do pH entre as soluções medidas e suas respectivas curvas de transcondutância. Para definir a tensão de polarização do transistor nas

medidas “*sampling*”, o valor de tensão  $V_{gs}$  escolhido é sempre com base no valor máximo da transcondutância da solução acida de referencia.

A escolha do  $V_{gs}$  em função da transcondutância máxima de uma solução acida se da pelo fato que com evolução do pH 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 51 e 52 é necessário utilizar como referência a transcondutância da solução acida. A figura 64 abaixo apresenta o estudo do protocolo de calibração do transistor SGFET a partir da curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  apresentada na figura 51.

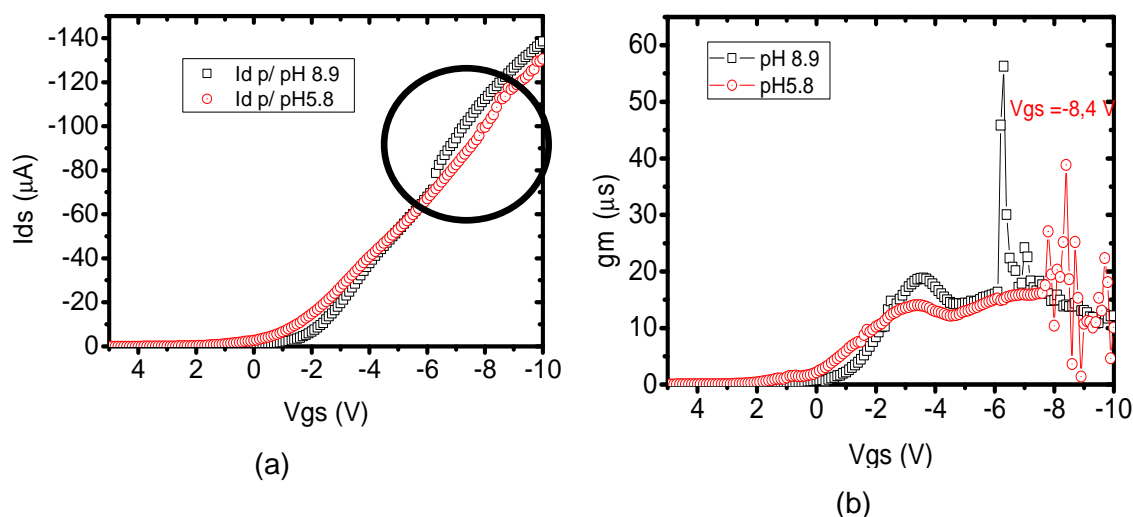


Figura 64: Evolução da corrente  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para  $V_{ds}=-100$  mV e soluções de pH 5,8 e pH 8,9 (a) e transcondutância obtida a partir da figura 64 (a).

A figura 64 (a) apresentou a Evolução da corrente  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para soluções de pH 5,8 e pH 8,9 e um  $V_{ds}=-100$  mV e sua transcondutância (figura 64 b) é dada pela derivada de  $I_{ds} / V_{gs}$  conforme apresenta a equação 18 abaixo.

$$g_m = \delta I_{ds} / \delta V_{gs} | V_{gs} \quad (18)$$

Na figura 64 (b) o valor de  $V_{gs}$  equivalente a transcondutância máxima do transistor SGFET para um pH ácido é de  $V_{gs} = -8,4$  V. Neste caso, se o  $V_{gs}$  utilizado na polarização do transistor SGFET durante a medida “*sampling*” utilizar como base o valor obtido através do Maximo da transcondutância da

solução ácida, estaremos polarizando o transistor em uma região onde a curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  evolui em função do pH conforme apresentou a figura 50 conforme pode destaca o circulo da figura 64 (a).

A figura 65 (a) abaixo apresenta a transcondutância da medida apresentada na figura 52 (e figura 65(b)) onde com o envelhecimento do dispositivo a corrente  $I_{ds}$  apresentou características diferentes das características apresentada na figura 51 e/ou 64.

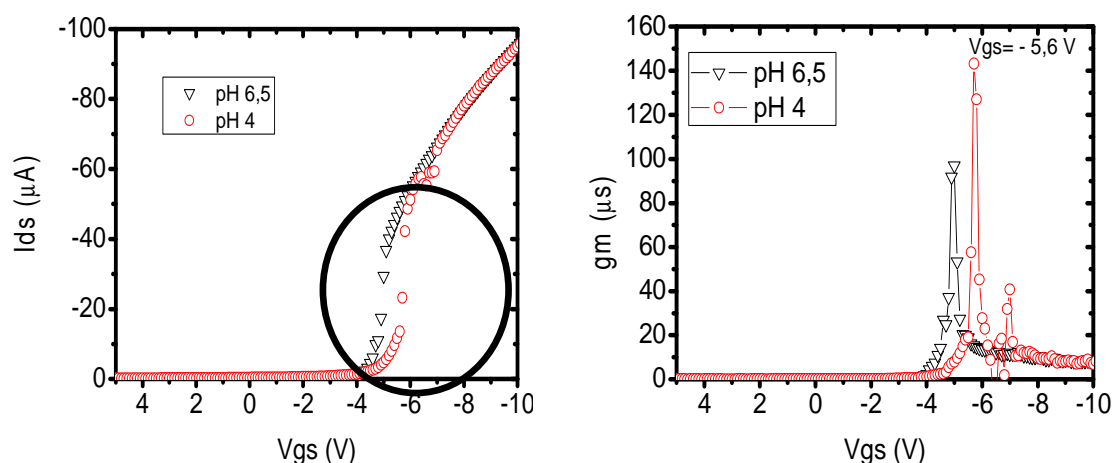


Figura 65: Evolução da corrente  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para soluções de pH 5,6 e pH 8,9 e um  $V_{ds}=-100$  mV (a) e transcondutância obtida a partir da figura 65 (a) .

Na figura 65 (b) tivemos que a transcondutância máxima do transistor SGFET para solução ácida ocorreu quando  $V_{gs}= -5,6$  V. Assim como na medida apresentada na figura 64, na figura 65 (a) podemos verificar que para um  $V_{gs}=-5,6$  V o transistor estará em uma região onde a corrente  $I_{ds}$  segue o padrão apresentado pela figura 50.

A primeira medida de pH utilizando como base esse protocolo foi realizada em uma solução de ácido bórico com pH 4. Conforme apresentou o protocolo de calibração, primeiramente foram realizadas medidas  $I_{ds}=f(V_{gs})$  usada para definir o valor de  $V_{gs}$  que será usado na medida “*sampling*”, após a calibração do dispositivo, foi realizada uma medida “*sampling*” da solução de pH 4. Na seqüência dessa medida, foi adicionada à solução de ácido bórico alguns ml (valor empírico) de uma solução de NaOH aumentando o pH da solução de pH 4 para pH 8.

Foi realizada uma medida “*sampling*” para a solução de pH 8 e uma medida  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para comparar a evolução da corrente  $I_{ds}=f(V_{gs})$  das duas soluções. A figura 66 abaixo apresenta a medida  $I_{ds}=f(V_{gs})$  na qual será baseado o protocolo para definição do valor de  $V_{gs}$  usadas nas medidas “*sampling*”.

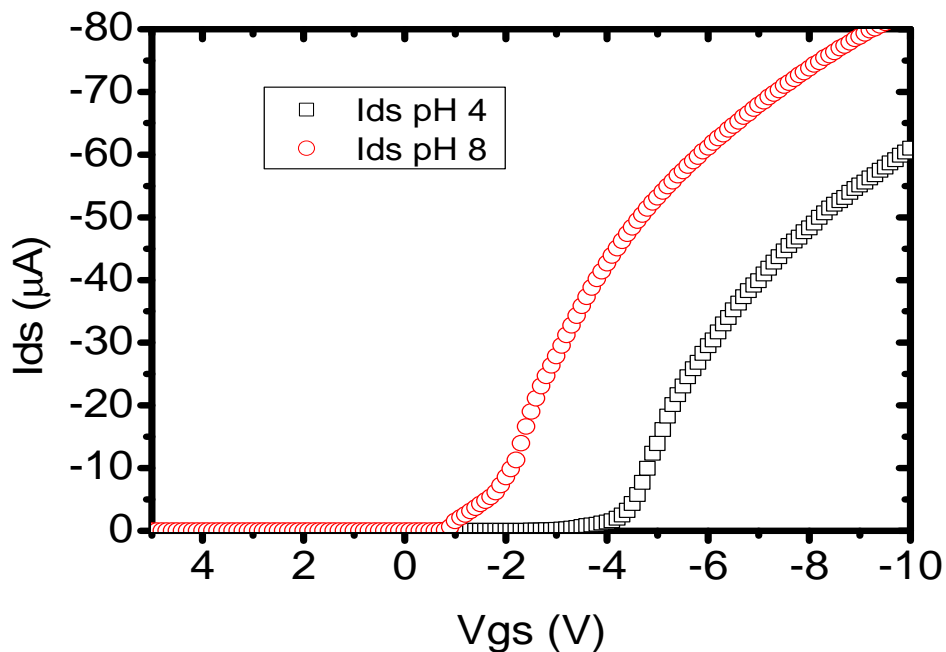


Figura 66: Curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para  $V_{ds}=-100$  mV e soluções de pH 4 e pH 8.

A medida apresentada na figura 67 foi realizada utilizando um transistor SGFET novo e a transcondutância dessa medida é apresentada na figura 67 abaixo.

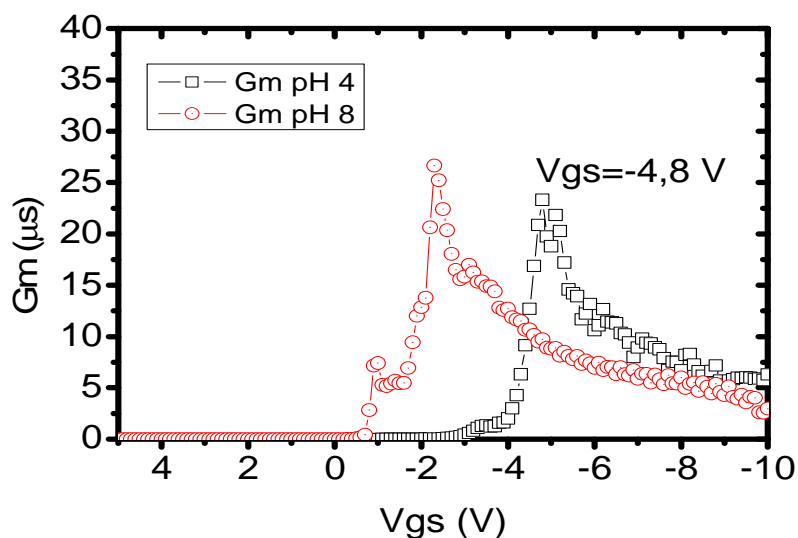


Figura 67: Transcondutância do transistor SGFET extraída da curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para  $V_{ds}=-100$  mV apresentada na figura 66 para soluções de pH 4 e pH 8.

O valor de  $V_{gs}$  na transcondutância máxima do transistor SGFET para a medida em solução acida esta em  $V_{gs}=-4,8$  V valor que foi utilizado para polarizar o transistor nas medidas “*sampling*”. A figura 68 abaixo apresenta a medida “*sampling*” utilizando como parâmetro de polarização  $V_{ds}=-100$  mV e  $V_{gs}=-4,8$  V de acordo com o Maximo da transcondutância da solução acida apresentada na figura 67.

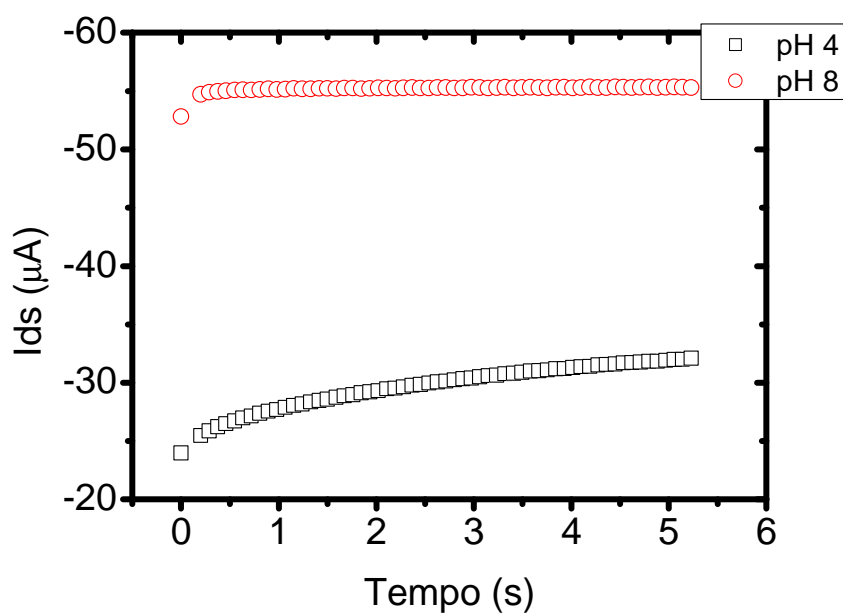


Figura 68: Medida *sampling* para  $V_{gs}=-4,8$  V e  $V_{ds}=-100$  mV para soluções de pH 4 e pH 8.

A sensibilidade extraída partir da figura apresentada na figura 68 foi de  $S \sim 6 \mu\text{A}/\text{pH}$ .

No próximo teste, foram utilizadas soluções de ácido bórico para as medidas ácidas pH 4,75 e pH 5,35 onde o que mudou foi o grau de diluição da solução em água DI, e soluções HBr+NaOH com valores de pH 5,6, pH 6,3 e pH 6,9 onde para aumentar o valor do pH da solução foi aumentado a concentração de NaOH da solução. O pH das soluções foi verificado antes de cada medida utilizando nosso transistor SGFET com um pHmetro de eletrodo de vidro e eletrodo de referência modelo HI8014.

Para extrair o valor de  $V_{gs}$ , foi traçada a transcondutância para a solução de pH 4,75 conforme apresenta a figura 69 abaixo.

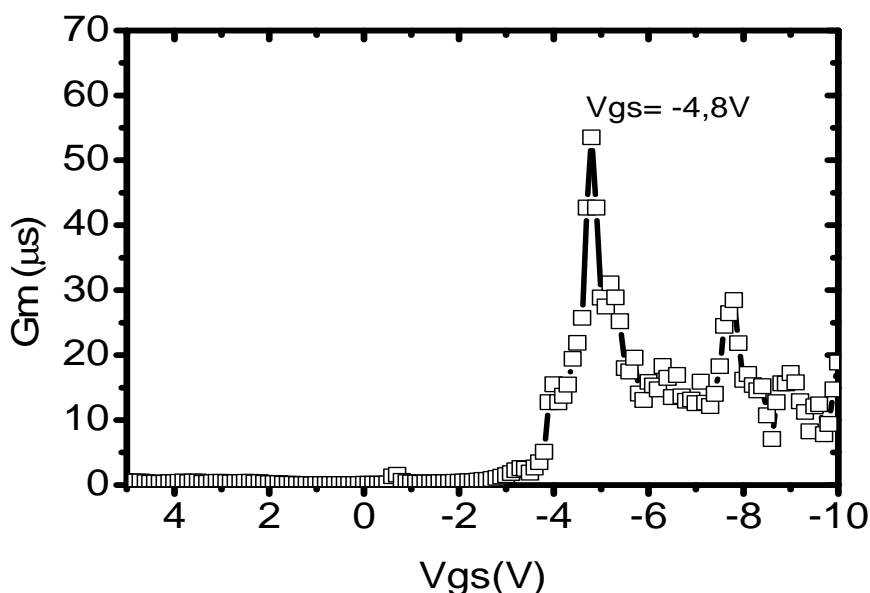


Figura 69: Transcondutância do transistor SGFET imerso em Becker com solução pH 4,75 e  $V_{ds} = -100 \text{ mV}$ .

Após extrair o valor de  $V_{gs}$  para o Máximo da transcondutância, valor será usado para polarização do transistor, foram feitas as medidas “*sampling*” das soluções com diferentes valores de pH conforme apresenta a figura 70 abaixo.



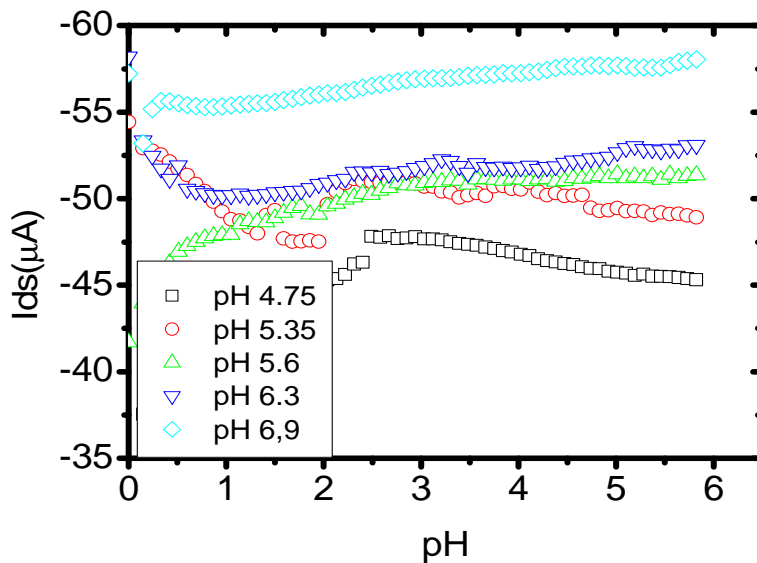


Figura 70: medidas "sampling" para  $V_{gs} = -4,8$  V e  $V_{ds} = -100$  mV para soluções de diferentes valores de pH.

A partir dos valores de  $I_{ds}$  para um tempo de  $t=5$  s extraídos da figura 70, foi traçada a curva de sensibilidade do transistor apresentada na figura 71 abaixo.

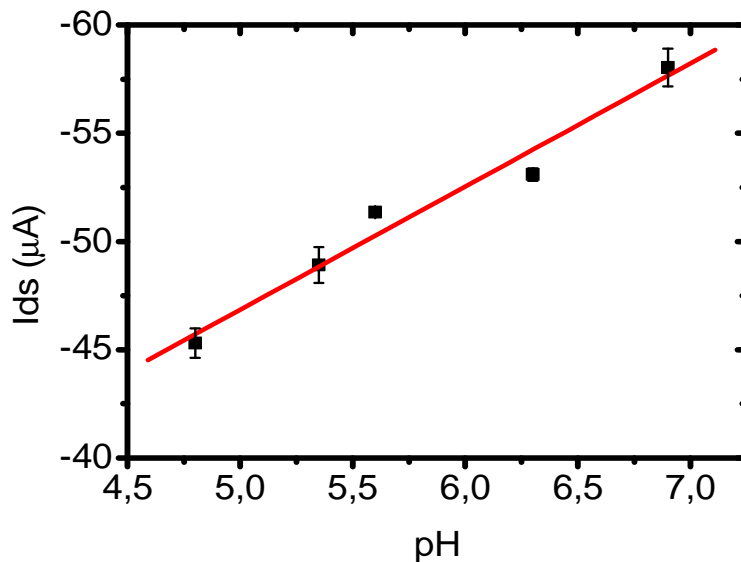


Figura 71: Sensibilidade do transistor SGFET para  $V_{gs} = -4,8$  V e  $V_{ds} = -100$  mV e soluções de diferentes valores de pH.

A sensibilidade do transistor SGFET obtida através da regressão linear é de  $S \sim 6 \mu A/pH$ , valor próximo da medida anterior.

Em ambas as medidas apresentadas utilizando o protocolo de calibração do dispositivo, foram obtidos valores de sensibilidade de  $6 \mu\text{A}/\text{pH}$ . Apesar de nos testes anteriores onde não era utilizado o protocolo de calibração os valores de a sensibilidade estarem em torno de  $10 \mu\text{A}/\text{pH}$ , as medidas não apresentaram uma boa reprodutibilidade principalmente após o envelhecimento do dispositivo e a polarização do transistor era feita de maneira arbitrária. Com a introdução do protocolo de calibração as medidas apresentaram uma boa reprodutibilidade independente do aparato experimental usado e do tempo de uso do transistor. Após desenvolver o protocolo de calibração do transistor SGFET, começamos a trabalhar para utilizar nosso sensor no monitoramento de água.

#### **3.2.4 Medidas de monitoramento de água.**

A água constitui um bem essencial para a sobrevivência não só 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, produção industrial, criação animal, agricultura, geração de energia elétrica, navegação, 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 analisado na água são Turbidez, coloração, concentração de ortofosfatos ( $\text{PO}_4^{3-}$ ), concentração de cloro ( $\text{Cl}^-$ ), concentração de Ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e pH(3).

Ate o presente momento os testes apresentados nesse trabalho realizavam medidas de pH em soluções ácidas ou básicas fabricadas a partir de água deionizada e da mistura dessas soluções, a partir de agora começamos a utiliza água de mananciais em nossas medidas para verificar o comportamento do transistor SGFET para esta aplicação.

A problemática nos teste utilizando água de mananciais é devido a quantidade de íons presentes na água, dentre os quais podemos citar o sódio ( $\text{Na}^+$ ), o magnésio ( $\text{Mg}^{2+}$ ), Cálcio ( $\text{Ca}^{2+}$ ), cloro ( $\text{Cl}^-$ ), potássio ( $\text{K}^+$ ), Ferro ( $\text{Fe}^{2+}$ ) e fósforo ( $\text{PO}_4^{3-}$ )(39)(40). Essa enorme variedade de íons presente na água pode gerar um serie de problemas em nossas medidas como deposição de Cálcio na região de “GAP”, interferências devido as íons de  $\text{Fe}^{2+}$  ou ate mesmo contaminação do dispositivo em conseqüência de íons de  $\text{K}^+$ . Com base nos possíveis problemas que as medidas utilizando água de mananciais podem apresentar foram realizados estudos que tem como proposta analisar as influências desses íons em nosso sensor de pH alem de certificar que nosso transistor SGFET é seletivo aos íons  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ .

Como primeiro teste utilizando água de mananciais, foram feitas medidas “*sampling*” utilizando um  $V_{gs} = -3 \text{ v}$  e  $V_{ds} = -300 \text{ mV}$ , valor definido a partir da calibração do transistor onde foi extraída a transcondutância do transistor SGFET para a medida em solução de pH 5,15 conforme apresentado no item 3.2.2.2.2.. Após a calibração do transistor, foram feitas medidas “*sampling*” de soluções com valores de pH 5,15, pH 6,65 e pH 7,6.

As soluções foram feitas a partir de uma solução de ácido bórico pH 5,15 chamada de solução mãe, o valor de pH era aumentado adicionando a solução uma solução de NaOH de pH 11 à solução mãe. Cada vez que a solução básica era adicionada à solução mãe, o novo pH da solução era medido com um pHmetro de eletrodo de vidro e eletrodo de referência (HI8014). Após a verificação do valor de pH com o eletrodo de vidro, era realizada uma medida serie de 5 medidas “*sampling*” com o transistor SGFET.

Após medir as 4 soluções descritas acima, o transistor SGFET foi imerso em um Becker com água. Essa água foi retirada diretamente da torneira e teve seu pH verificado utilizando o mesmo pHmetro descrito acima, após a verificação do pH da água, outra serie de medida foi realizada com o transistor SGFET. O resultado das medidas de  $I_{ds}=f(t)$  utilizando soluções acidas e água de torneira são apresentadas na figura 72 abaixo.

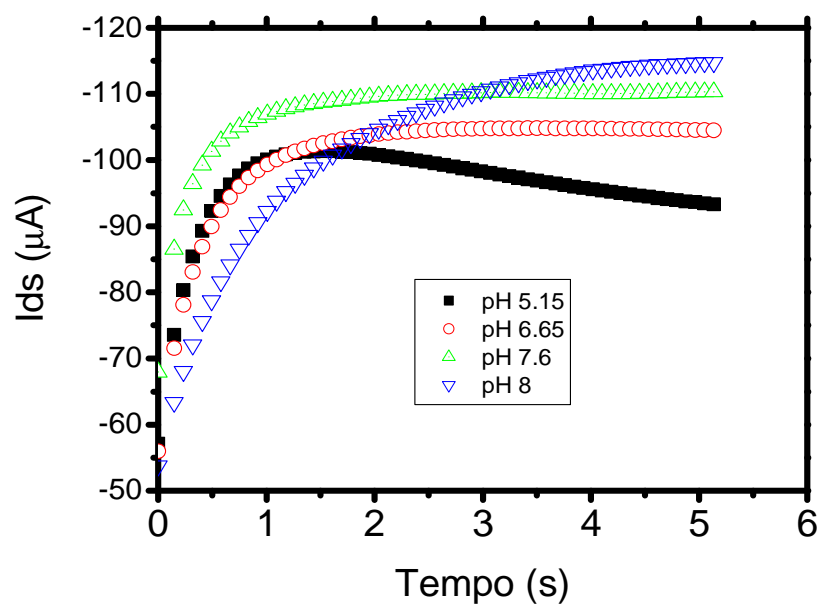


Figura 72: Medidas  $I_{ds}=f(t)$  para soluções com diferentes valores de pH e água de mananciais extraída diretamente da torneira (pH 8) para um  $V_{gs}=-3V$  e  $V_{ds}=-300$  mV.

A partir da figura 72 onde foram extraído os valores da corrente  $I_{ds}$  no tempo de  $t=5$  s para as soluções com diferentes valores de pH, é possível traçar a curva de sensibilidade apresentada na figura 73 abaixo.

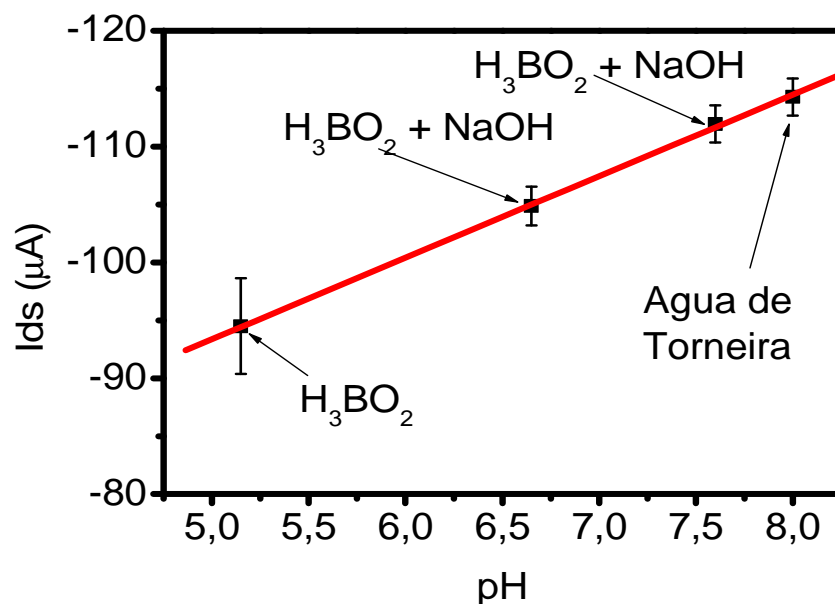


Figura 73: Sensibilidade do transistor SGFET utilizando soluções de  $H_3BO_2$ ,  $H_3BO_2+NaOH$  e água de torneira.

Para uma polarização de  $V_{gs}=-3V$  e  $V_{ds}=-300$  mV, foi possível obter uma sensibilidade de  $S \sim 7 \mu A/pH$  obtido através da regressão linear.

A partir desta primeira medida de pH utilizando água de torneira, começamos a realizar testes de monitoramento contínuo de água, onde a era medido água de torneira dentro de Becker. Para realização destas medidas o transistor SGFET foi polarizado com um  $V_{gs} = -3$  V e um  $V_{ds} = -300$  mV.

Para a medida de monitoramento de água de mananciais, utilizamos o mesmo princípio apresentando no 3º protocolo de medidas onde são feitas medidas  $I_{ds}=f(t)$  de aproximadamente 5 s e analisada a corrente  $I_{ds}$  para  $t = 5$  s, antes da primeira medida, foi feito o protocolo de calibração do transistor para definir o  $V_{gs}$  e  $V_{ds}$  de polarização. Realizada a calibração do dispositivo, foi lançado o monitoramento durante 9 horas com medidas “sampling” de 3 em 3 minutos.

A aquisição dos dados referentes as medidas sampling de 3 em 3 minutos foi feita no equipamento Hp4155 automaticamente graças a uma interface desenvolvida no IETR por Sagazan e Marsollier(41) onde a partir de um arquivo de extensão MES salvo em um servidor dedicado a medidas no Hp4155 era possível determinar um intervalo entre as medidas e o tempo total da análise. A figura 74 abaixo apresenta o resultado das medidas de  $I_{ds}=f(t)$  a cada 3 minutos durante aproximadamente 9 horas.

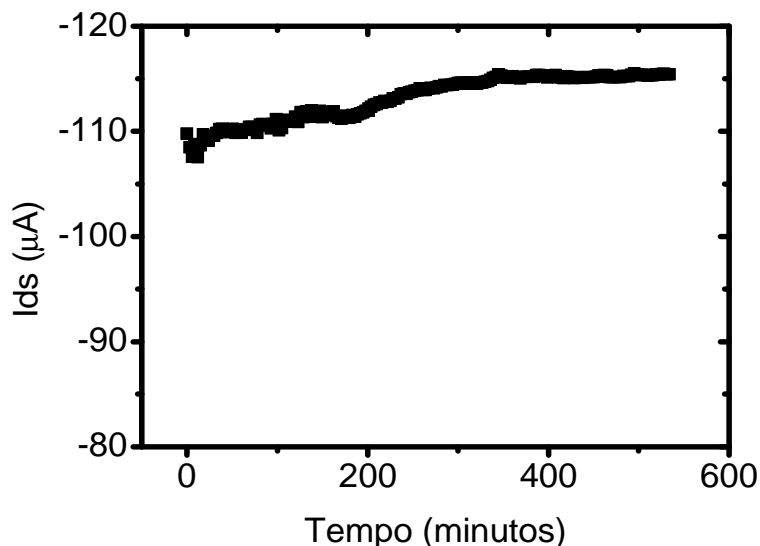


Figura 74: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 9 horas para um  $V_{gs} = -3$  V e um  $V_{ds} = -300$  mV.

Os valores da corrente  $I_{ds}$  apresentados na figura 74 estão no mesmo nível de corrente apresentado na medida de água apresentada na figura 73, no entanto é possível observar que houve um aumento da corrente  $I_{ds}$  após 3 horas de testes (aproximadamente 200 minutos na figura 74) aumento não justificável, pois o pH da solução foi verificado com o pHmetro de eletrodo de vidro ao final das 9 horas de medida e não houve alteração em seu valor.

Como as medidas apresentadas acima na figura 74 foram realizadas entre as 17 horas e as 2 horas da manhã, começou-se a suspeitar a influência da iluminação na corrente  $I_{ds}$  do transistor, pois o aumento da corrente ocorreu por volta das 21 hs horário que o laboratório estava completamente vazio e não havia mais iluminação natural.

Após essa constatação, foi realizado um teste de monitoramento de água durante aproximadamente 62 horas com testes a cada 30 minutos utilizando a mesma metodologia no que se diz respeito a utilização do protocolo de calibração apresentada no teste anterior. A figura 75 abaixo apresenta o resultado do monitoramento após as 62 horas de teste.

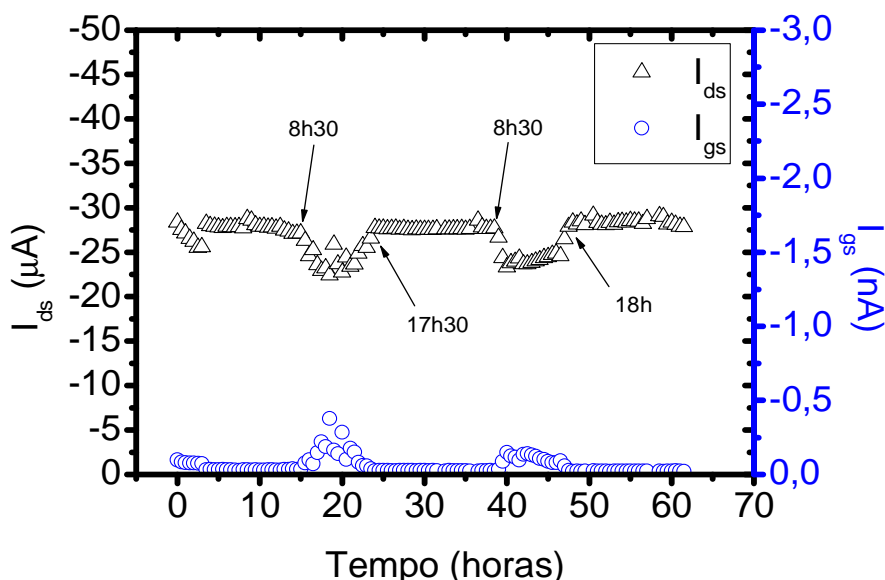


Figura 75: monitoramento de água durante 62 horas apresentando variação de corrente  $I_{ds}$  em função da luminosidade da sala.

Streetman (42) relata a influência na geração de portadores em dispositivos semicondutores com a incidência de fótons sobre uma amostra de semicondutor. Devido a porta de o transistor SGFET ser feita de silício

policristalino encapsulada por um filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e devido as características do filme de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , os fótons que incidem sobre o transistor SGFET atravessa a camada de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  e incide diretamente sobre o Si-poly utilizado como porta do transistor. Com a incidência de fótons no Si-poly, ocorre a geração de corrente na porta do transistor ( $I_{gs} \sim 0,4 \text{ nA}$ ) conforme apresentado na figura 75. Esse aumento da corrente  $I_{gs}$  ira influenciar diretamente a corrente  $I_{ds}$  do transistor conforme apresenta o circuito equivalente ao do transistor SGFET apresentado na figura 76 abaixo.

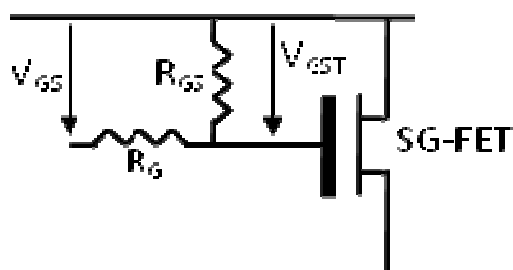


Figura 76: Circuito equivalente ao Transistor SGFET.

Na figura 76 temos uma representação do transistor SGFET onde temos duas resistências  $R_G$  que representa a resistência de dreno e  $R_{GS}$  que representa a resistência entre fonte e porta a tensão  $V_{GST}$ , representa a tensão entre fonte e dreno para um transistor ideal. A tensão  $V_{GST}$  é dada pela equação 18 abaixo.

$$V_{GST} = \frac{R_{GS}}{R_G + R_{GS}} V_{GS} \quad (18)$$

Quando o dispositivo SGFET esta em um ambiente sem presença de luz, a resistência  $R_{GS}$  é infinitamente maior que  $R_G$ .

Com a incidência da luz, sobre a porta o transistor, ocorre uma redução da resistência  $R_{GS}$  e em conseqüência um aumento da corrente  $I_g$ .

Para eliminar a influencia da luz nas medidas de monitoramento de água, os testes na seqüência foram feitos dentro de um recipiente completamente vedado.

Continuando os testes para desenvolver um protocolo para realizar monitoramento de água de mananciais, foram realizadas medidas usando o

mesmo protocolo citado na medida apresentada na figura 71 onde foram feitas medidas "sampling" e analisada a corrente  $I_{ds}$  para  $t=5s$  durante 9 horas.

Para calibração do dispositivo, o transistor foi imerso em uma solução de ácido Bórico de pH 4,9 para realizar onde foi traçada a curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  (figura 77) e extraída sua transcondutância (figura 78). Após a medida  $I_{ds}=f(V_{gs})$  o transistor foi imerso em um becker com água da torneira onde foram feitas medidas  $I_{ds}=f(t)$  durante 18 horas com medidas a cada 45 minutos utilizando a interface automática de medidas descrita anteriormente. Após 18 horas de medidas o pH da água foi medido novamente utilizando um phmetro de vidro e foi adicionada a água uma solução básica de pH 12 para aumenta o valor de pH da água e verificar a sensibilidade do transistor SGFET após grandes intervalos de tempo medindo uma mesma solução. Após a adição de uma solução básica a água, o pH da água se tornou mais básica chegando a pH 9,4. As figuras 77 e 78 abaixo apresentam a rotina de calibração do transistor para esse teste descrito acima.

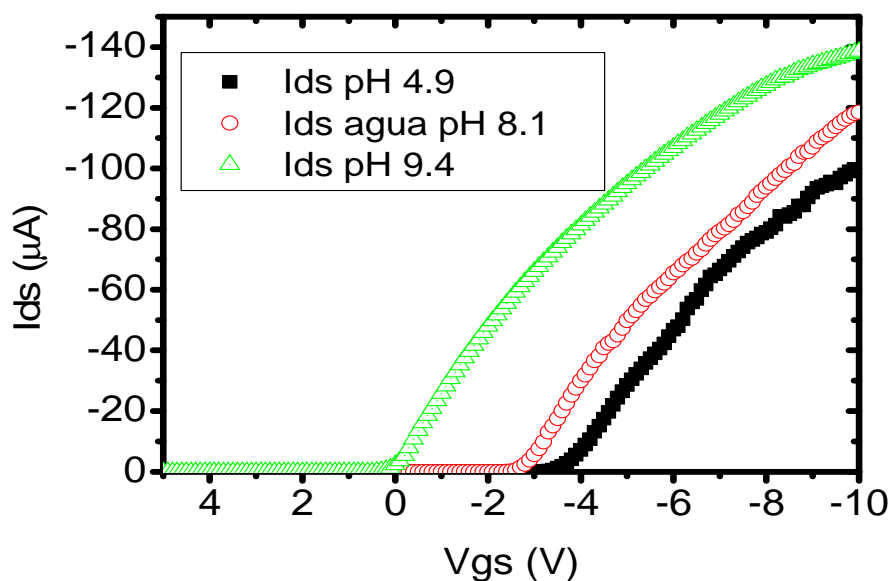


Figura 77: Curva de transferência do transistor  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para três soluções diferentes (ácido pH 4,9, água de mananciais pH 8,1 e base pH 9,4).

Após traçar a curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  é traçada a transcondutância do transistor conforme apresenta a figura 78 abaixo



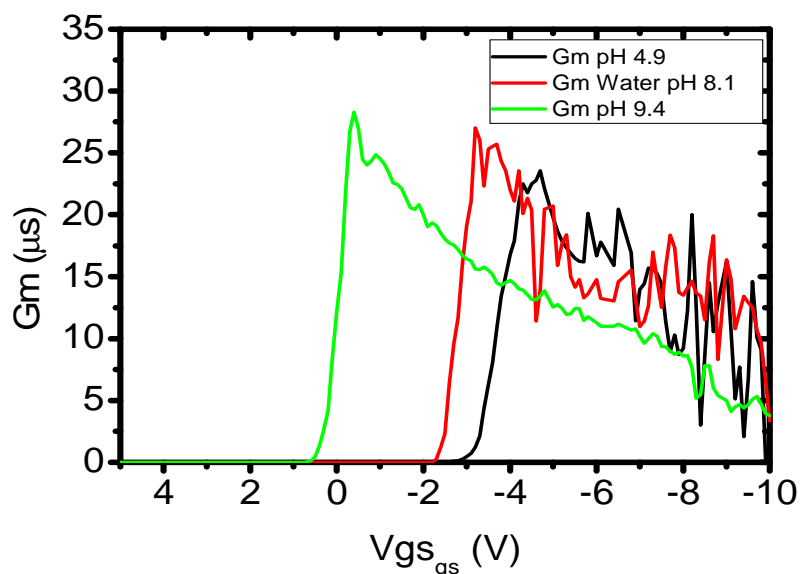


Figura 78: Transcondutância do transistor SGFET para três soluções diferentes (ácido pH 4,9, água de mananciais pH 8,1 e base pH 9,4).

Após traçar a curva da transcondutância do transistor e verificar o valor Máximo da transcondutância para a solução de pH 4,9, foram feitas medidas  $I_{ds}=f(t)$  com o transistor imerso em água durante 18 horas com medidas a cada 45 minutos utilizado um  $V_{gs}=-4,6$  V  $V_{ds} = -100$  mv. A figura 79 abaixo apresenta as medidas de monitoramento de água durante 18 horas.

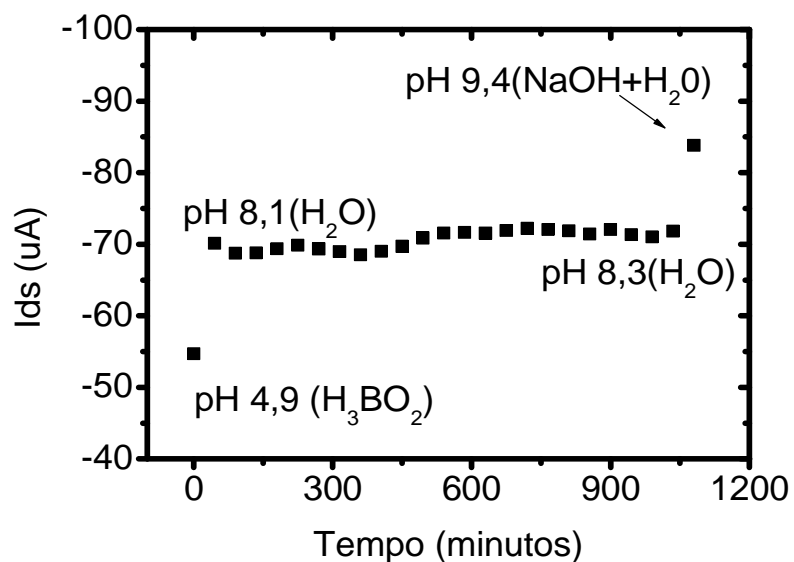


Figura 79: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 18 horas para um  $V_{gs}=-4,6$  V e um  $V_{ds}=-100$  mV.

Conforme apresentado na figura 79, a primeira medida realizada nesse teste, foi a medida de uma solução ácida com pH 4,9, solução usada para a calibração de nosso transistor SGFET. Após a medida  $I_{ds}=f(V_{gs})$  e  $I_{ds}=f(t)$  da solução ácida, foi medido o valor do pH da água que foi monitorada durante as próximas 18 horas no início do moitoramento, o pH da água foi medido usando um pHmetro convencional de eletrodo de vidro e eletrodo de referência modelo HI8014. No fim de 18 horas, o pH da água foi medido novamente e após essa medida, a solução básica foi adicionada para água para forçar um aumento do pH (valor de pH também medido com pHmetro modelo HI8014). Durante as 18 horas de monitoramento a água variou de pH 8,1 para pH 8,3, variação que provavelmente ocorreu após 8 horas de monitoramento onde houve uma variação da corrente  $I_{ds}$  do nosso transistor.

A partir dos 4 valores de pH apresentados na figura 79, é possível traçar a sensibilidade do transistor durante o monitoramento da água. A figura 80 abaixo apresenta a sensibilidade desse transistor durante o monitoramento da água.

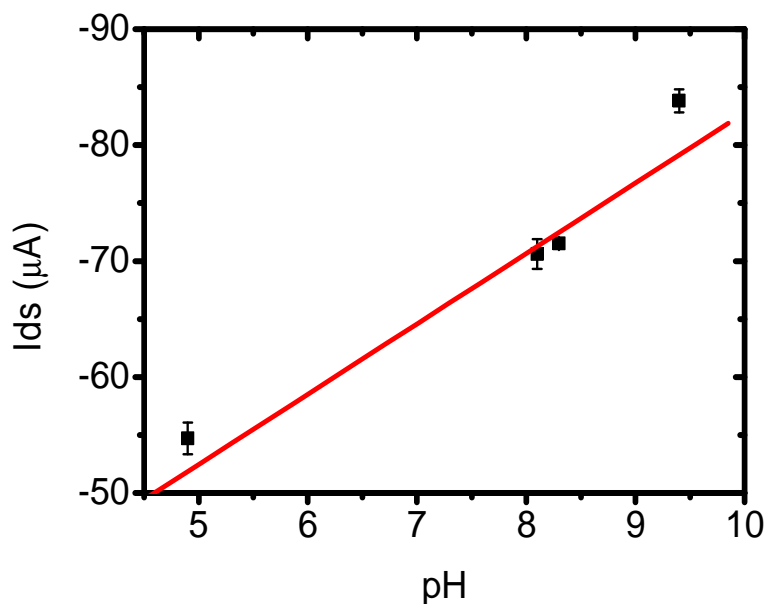


Figura 80: Sensibilidade do transistor SGFET durante o monitoramento de água apresentado na figura 79.

Traçando a sensibilidade do transistor para os pontos extraídos na figura 79, foi obtido uma sensibilidade  $S \sim 6,1 \mu A/pH$  valor de sensibilidade próximo aos obtidos na medida de monitoramento de água anterior apresentados nas

figuras 68, 71 apesar dos valores de polarização  $V_{gs}$  e  $V_{ds}$  serem completamente diferentes, assim como as soluções usadas para realização das medidas.

O valor de  $V_{gs}$  variou em consequência da utilização do protocolo de calibração de medidas. Já o valor de  $V_{ds}$  foi reduzido com o intuito de aumentar o tempo de vida do dispositivo. Em testes de monitoramento onde o  $V_{ds}$  foi reduzido para -100 mV as medidas apresentaram uma menor oscilação nos valores de  $I_{ds}$ .

Após o bom desempenho do transistor em testes de monitoramento de água de da torneira durante 18 horas, tentamos fazer teste de monitoramento de água por períodos de tempo maiores. Utilizando o mesmo protocolo utilizado para a realização de monitoramento durante 18 horas, estendemos o monitoramento da água apresentado anteriormente para 140 horas.

Para a realização dessa medida, o pH da água foi medido utilizando um pHmetro baseado na tecnologia ISFET modelo Intelliprob fabricado pela Sentron. O pHmetro foi usado algumas vezes durante a medida para melhor precisar variação de pH em nossa solução que inicialmente possuía pH 7,8. Após a calibração do transistor em solução acida, o transistor SGFET foi imerso em um “Becker” com água da torneira e foram feitas medidas  $I_{ds}=f(\text{tempo})$  onde foram analisados os valores da corrente  $I_{ds}$  para  $t=5$  s. A figura 81 abaixo apresenta a evolução da corrente  $I_{ds}$  durante 140 horas de monitoramento onde a água era analisada a cada 30 minutos.

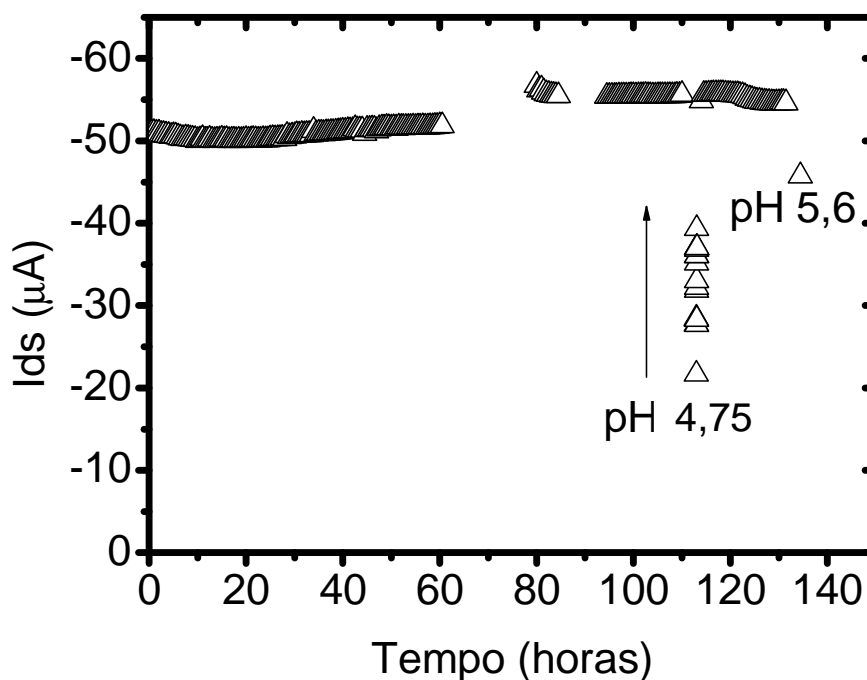


Figura 81: Medidas de monitoramento de água de mananciais utilizado SGFET durante 140 horas para um  $V_{gs} = -4,8$  V e um  $V_{ds} = -100$  mV.

Apesar de o monitoramento ter sido feito durante 135 horas com medidas a cada 30 minutos, o processo foi parado algumas vezes para verificar como o transistor se comportava quando era recomeçado o monitoramento e para medir o pH da solução utilizando um pHmetro comercial. A primeira medida de pH utilizando o phmetro comercial foi realizada após 60 horas de testes onde o pH da solução não variou.

Após as 60 horas de medidas, o transistor ficou imerso em água durante 20 horas sem ser polarizado e sem ser calibrado, após as 20 horas em repouso uma nova medida de pH foi realizada onde notou-se uma variação do pH da água de 7,8 para pH 8,0, fenômeno que explica a mudança do valor da corrente  $I_{ds}$  quando o transistor recomeçou o monitoramento após 80 horas do início do teste onde houve uma variação da corrente  $I_{ds}$  de  $\sim 5$   $\mu$ A. O monitoramento continuou com medidas a cada 30 minuto durante mais 4 horas onde foi interrompido e reiniciado após 10 horas sem realizar medidas. Nesse período foram feitas medidas do pH da água com o pHmetro ISFET e o valor do pH da solução não variou.

Nas ultimas horas de teste (a partir de 95 horas ate 135 horas) o sensor foi retirado do becker onde estava sendo realizado o monitoramento de água e mergulhado em um becker com uma solução acida de pH 4,75 (após 113 horas de teste), após a imersão do dispositivo na solução acida, o transistor voltou para o Becker com água da torneira onde continuou o monitoramento mais 21 horas.

Após 135 horas de monitoramento, foi adicionado a água um solução de ácido Bórico fazendo com que o pH da água variasse de pH 8,0 para 5,6. A partir da variação do pH da água e da imersão do transistor em solução acida de pH 4,75, foi possível traçar a sensibilidade do transistor durante este teste de monitoramento conforme apresenta a figura 82 abaixo.

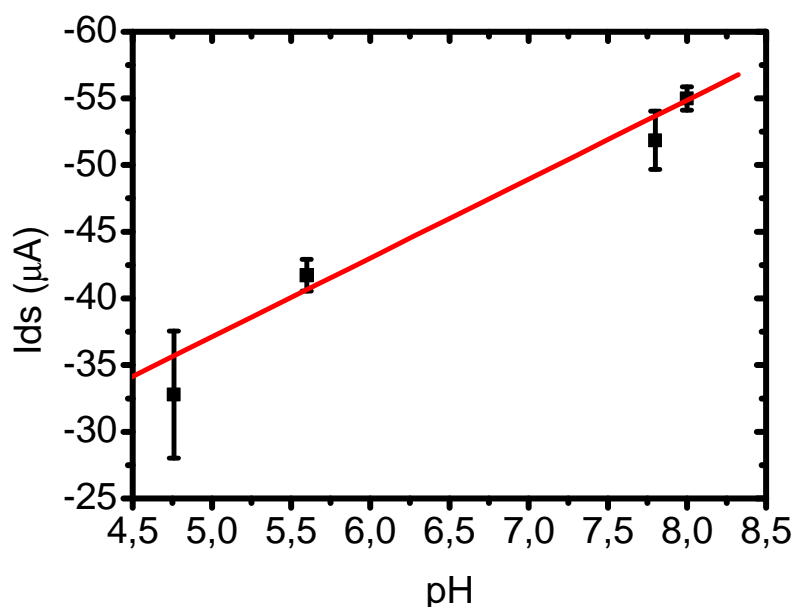


Figura 82: Sensibilidade do transistor SGFET durante o monitoramento de água apresentado na figura 81.

Para o monitoramento apresentado, foi obtido uma sensibilidade  $S = 5,9 \mu A/pH$ , valor bem próximo da sensibilidade obtida no monitoramento de água apresentada na figura 80 e nos testes de detecção de pH.

Em todos os testes de monitoramento de água, o transistor SGFET apresentou uma boa reprodutibilidade e a sensibilidade do transistor esteve em torno de  $S \sim 6 \mu A/pH$  valores bem próximos da sensibilidade medida nos teste de pH apresentados anteriormente

Alem da boa reprodutibilidade dos testes, o transistor SGFET não apresentou nenhuma anomalia que pudesse ser associada aos diferentes íons presentes na água. Apesar de não ter sido observado nenhuma influencia dos variados íons presentes na agua, foram realizados alguns teste para comprovar a seletividade dos transistores SGFET.

### **3.3 Seletividade do transistor SGFET.**

Devido a própria estrutura do transistor SGFET, onde cargas são armadilhadas na região do “GAP”, assim como apresentado no item 1.2.4.1 a interface isolante/eletrólito aumenta a seletividade do transistor SGFET 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 Isolante/eletrólito devido à formação de grupos de silanol (Si-OH) formados na superfície do isolante que serão responsáveis pela variação da capacitância da região de GAP conforme já explicado no item 1.2.4.

A partir dessa teoria foram feitos alguns teste usando nosso transistor SGFET onde foi aumentada a concentração de outros íons ( $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $CL^-$ ) no eletrólito para verificar o comportamento do transistor SGFET. A figura 79 apresenta a variação da corrente  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para diferentes íons (íons não determinantes de potencial e íons determinantes) com a mesma concentração molar.

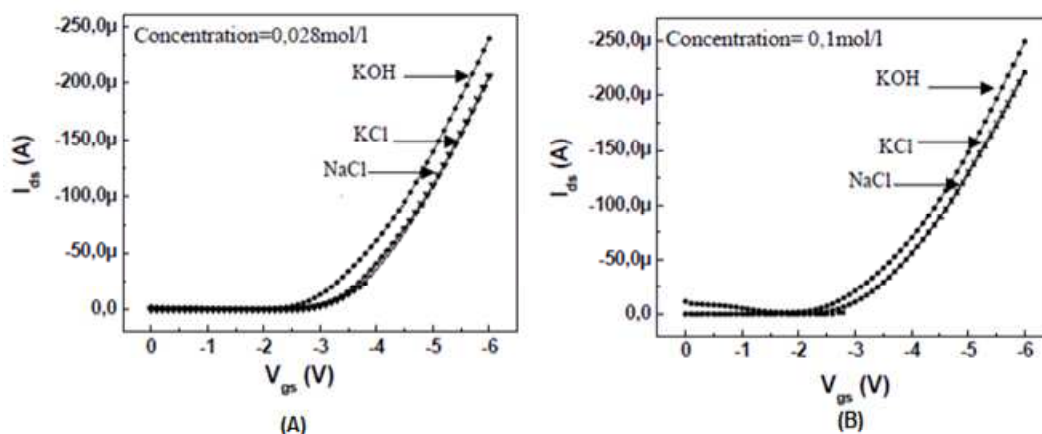


Figura 83: Variação da curva de transferência  $I_{ds}=f(V_{gs})$  onde a partir de água deionizada, foi adicionado 0,028 Mol/l de NaCl 0,028 Mol/l de KCl e 0,028 Mol/l de KOH (A) e 0,1 Mol/l de NaCl 0,1 Mol/l de KCl e 0,1 Mol/l de KOH (b)(34).

Na figura 83 (A) apresenta a curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  onde foi medida uma solução de água DI com 0,028 Mol/l de NaCl, água DI com 0,028 Mol/l de KCl e água DI com 0,028 Mol/l de KOH. Nesta figura é possível verificar que não houve variação da curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para a solução onde havia uma concentração de 0,028 Mol/l de KCl e a solução com 0,028 Mol/l de NaCl, seno que a curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  só variou usado uma solução de 0,028 Mol/l de KOH, devido ao aumento de espécies  $\text{OH}^-$  na solução. Essa mudança influenciou diretamente a tensão de limiar do transistor conforme apresentado na equação 13 no item 1.2.4. O mesmo comportamento foi observado em soluções utilizando 0,1 Mol/l de NaCl, KCl e KOH, onde a curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  só foi influenciada quando usada a solução de KOH. Para os dois testes, foi constatado analisando a curva  $I_{ds}=f(V_{gs})$  que a influência de íons  $\text{OH}^-$  é mais significativa em relação a outros íons (neste caso  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ) comprovada assim a sensibilidade do transistor para íons determinante ( $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$ ).

Para verificar o quanto a concentração de outros íons influencia as medidas de pH utilizando transistores SGFET foi realizada uma medida de pH utilizando o transistor SGFET onde primeiramente foram feitas medidas  $I_{ds}=f(t)$  para uma solução pH 5,8 de ácido clorídrico e medidas em uma solução neutra de pH 7,8 onde foi adicionado pequenas quantidades de NaCl entre as medidas, onde foi analisada a variação da corrente  $I_{ds}$  com o aumento da

concentração de NaCl. A figura 84 apresenta o resultado da medida de  $I_{ds}=f(t)$  para diferentes concentrações de NaCl.

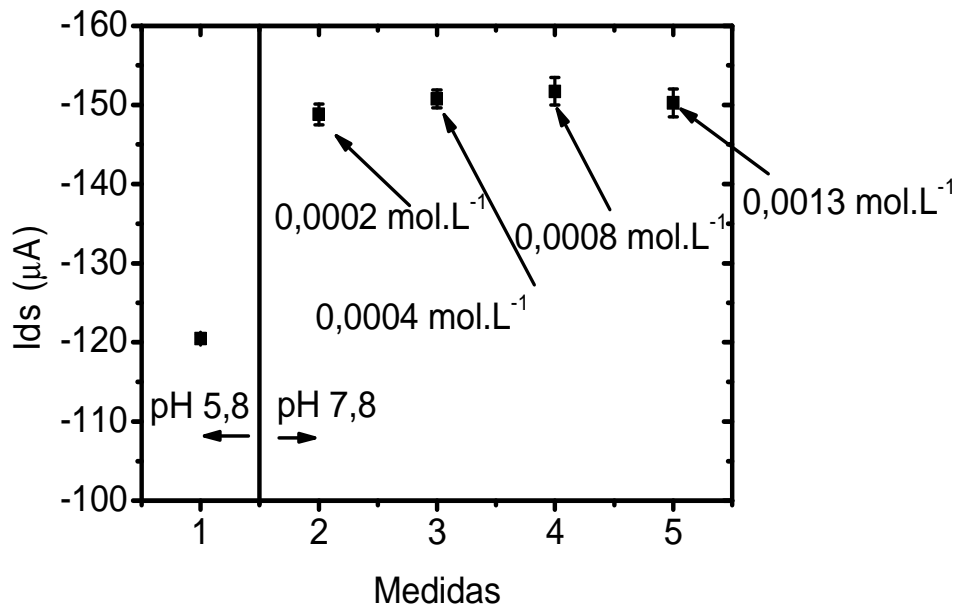


Figura 84: Variação da corrente  $I_{ds}$  para diferentes concentrações de NaCl.

Na figura 84 é possível observar que não houve uma variação que possa influenciar as medidas de pH. Neste caso tivemos uma sensibilidade de  $14 \mu\text{A}/\text{pH}$  e fazendo uma media entre os valores onde foi adicionada NaCl à solução tivemos um desvio padrão de  $1,2 \mu\text{A}$ , variação da corrente da  $I_{ds}$  equivalente a  $8,5 \%$  da sensibilidade do transistor.

Os testes apresentados nas figuras 83 e 84 apresentam que há uma influencia de íons não determinantes na tensão de limiar do transistor SGFET e conseqüentemente na corrente de dreno  $I_{ds}$ . Apesar dessa influência, foi notado que a variação de corrente em função de íons não determinantes de pH não chegam a ser um problema nas medidas de pH utilizado transistor SGFET pois o erro induzido por esses íons é inferior a  $10\%$ .



## 4 Sistema de autônomo de medidas.

### 4.1 Desenvolvimento de sistema.

Com base na matriz de sensores SGFET apresentada não item 2.4.1, foi projetado um sistema de medidas portátil, simples e de baixo custo de fabricação. A figura 85 abaixo apresenta um esquema do sistema de medida utilizado matrizes de transistores SGFET.

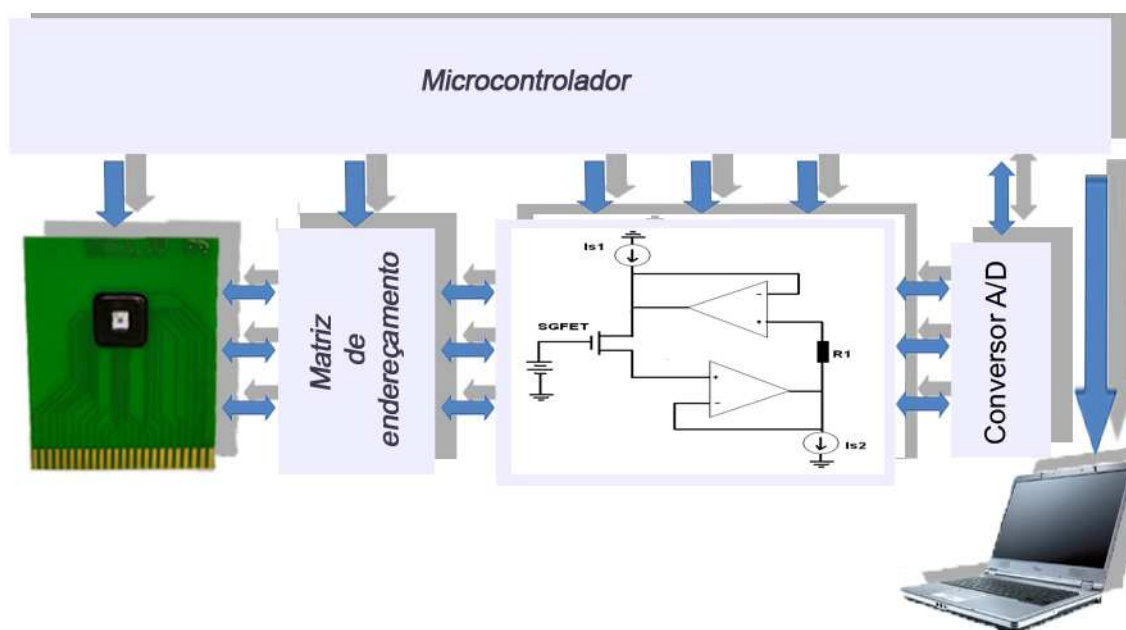


Figura 85: Esquema do sistema autônomo de medidas.

O sistema de medidas autônomo utilizando matrizes SGFET pode ser dividido em 6 grupos conforme descritos nos itens abaixo:

- Microcontrolador;
- Conversor Analógico digital 12 bits;
- Circuitos de polarização do transistor SGFET;
- Matriz de endereçamento;

- Matriz SGFET;
- Interface gráfica com usuário.

Esse sistema tem com objetivo fornecer uma alternativa simples e barata para a realização de medidas utilizando os transistores SGFET. O sistema Interage com o usuário através de um de um Display LCD( Liquid Cristal Display) e/ou Hiperterminal do “*windows*” onde o usuário tem como opção escolher 1 transistor SGFET da matriz para realização de medidas, ou escolher a opção varredura automática onde o software desenvolvido para o sistema de medidas realiza de maneira automática uma medida em cada transistor da matriz SGFET. Assim como em pHmetro convencionais os valores do pH pode ser mostrado no display LCD, no Hiperterminal do “*Windows*”. O sistema autônomo de medidas ainda permite salvar os dados em uma tabela compatível com o Microsoft Excel. A figura 86 abaixo apresenta uma foto do sistema de medidas SGFET.

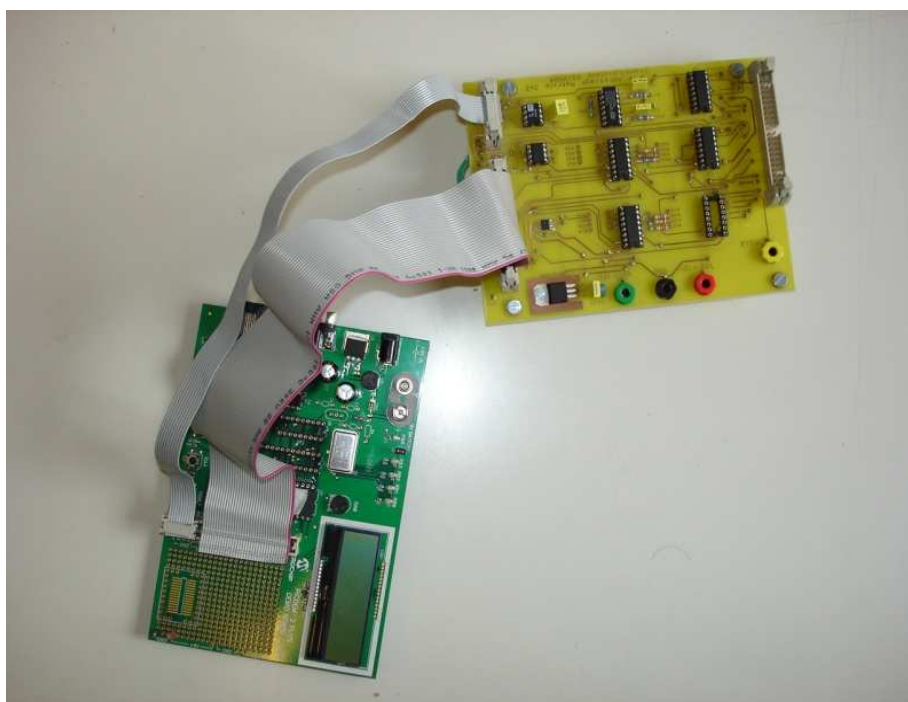


Figura 86: Foto do sistema autônomo de medidas.

Cada item mencionado para criação do sistema de medidas autônomo será descrito nos itens seguintes.

#### 4.1.1 Matriz de transistores SGFET.

Em nosso sistema autônomo de medidas foram utilizadas as matrizes SGFET descritas no item 2.4.1 já coladas à PCB o que facilita a conexão da matriz ao circuito. Em um primeiro momento, nosso sistemas autônomo de medidas foi projetado para trabalhar com as matrizes 3 x 3 fabricadas no IETR. A figura 87 abaixo apresenta o “*lay-out*” da matriz SGFET 3 x 3 fabricada no IETR.

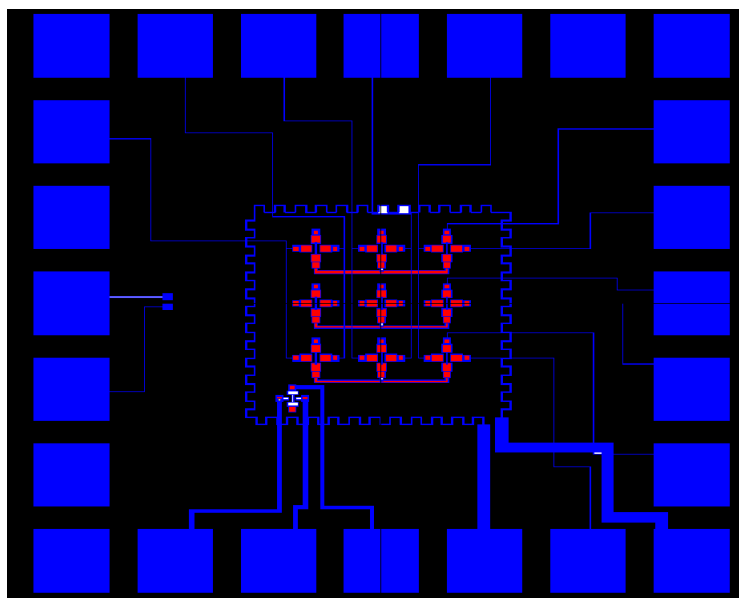


Figura 87: Esquema da matriz SGFET 3x3.

Devido a problemática apresentada anteriormente quanto ao uso de matrizes SGFET 3 x 3 em uma PCB o sistema de medidas foi adaptado para o uso de matrizes 7 x 7 fabricadas pela MHS. O “*lay-out*” da matriz 7x7 fabricada pela MHS é apresentada na figura 88 abaixo.

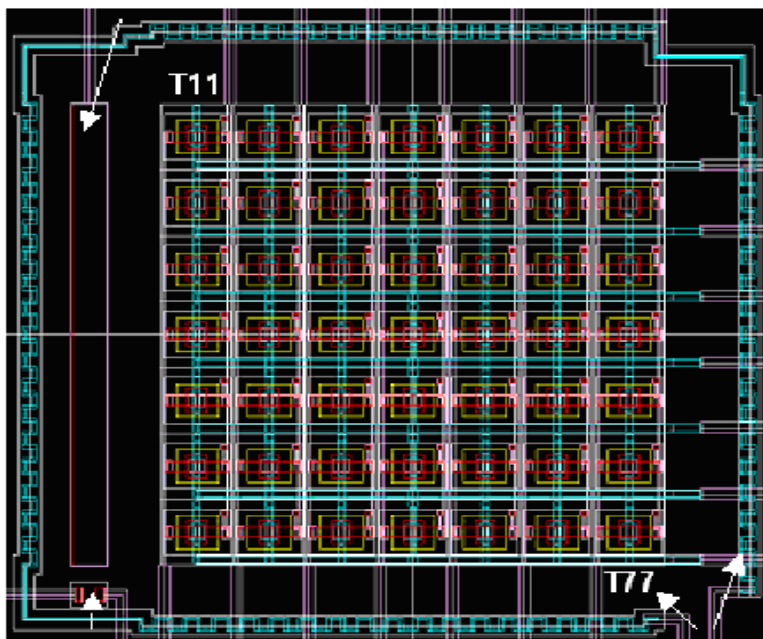


Figura 88: Esquema da matriz SGFET 7x7.

Em ambas as matrizes, os transistores SGFET estão divididos por linhas e colunas. Os transistores de uma mesma linha estão ligados por uma trilha que liga todos os drenos dos transistores em comuns a um “*pad*” de contato e todos os transistores tem uma trilha que liga todas as portas dos transistores de uma mesma coluna. Logo para polarizar um determinado transistor da matriz, basta verificar a posição dela na matriz e polarizar a linha do dreno e a coluna da porta correspondente ao SGFET que se deseja polarizar. Nas duas matrizes, todas as fontes do transistor estão interligadas.

Com o uso de matrizes SGFET nas medidas de pH, esperamos aumentar a confiabilidade e a reprodutibilidade do dispositivo. As principais facilidades esperadas com o arranjo matricial são:

- Identificação e eliminação de transistores defeituosos a partir de comparação entre as medidas realizadas nos transistores da matriz
- Realização de media entre as medidas aproximando assim os valores diferentes medidos em cada transistor do valor real da medida.
- Redução do desvio médio padrão nas medidas de pH.
- Aumento do coeficiente  $R^2$  que será explicado posteriormente.

Para polarizar um transistor SGFET específico da matriz pelo nosso sistema autônomo de medidas, nosso microcontrolador irá utilizar a chamada matriz de endereçamento que será apresentada no item 4.1.3.

#### 4.1.2 Microcontrolador.

Para controlar o sistema de medidas conforme apresentado na figura 85, foi utilizado um microcontrolador da família PIC 18f4520 auxiliado pelo kit demo "PICDEM 2 PLUS" da Microchips. A figura 89 apresenta o Kit demo da Microchips.

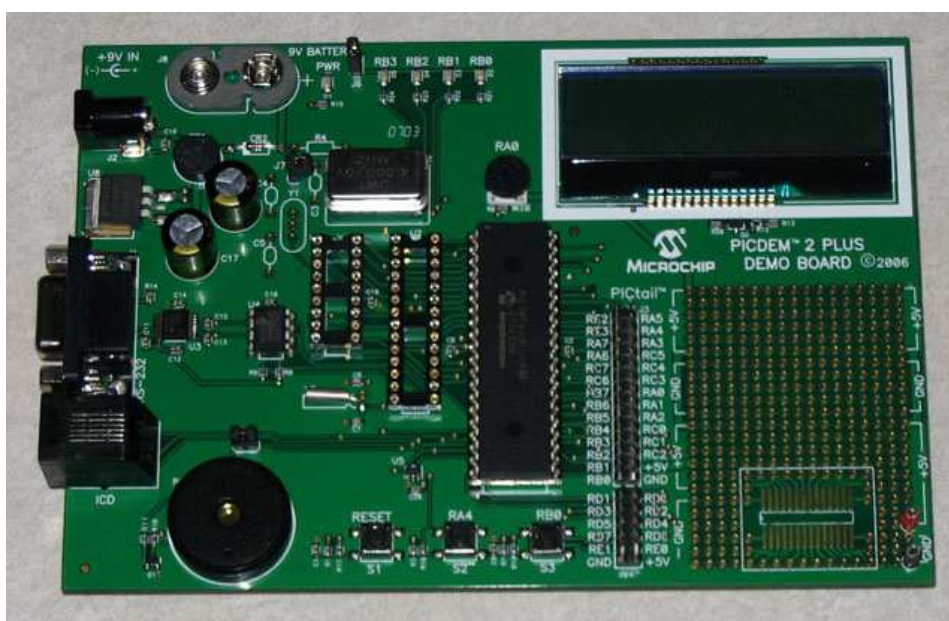


Figura 89: Kit demo PICDEM 2 PLUS da microchips.

Na figura 89 é possível observar que o Kit da microchips possui três botões (1 botão reset e dois botões que serão usados para navegar no menu apresentado no LCD), um LCD de 2 linha e 16 caracteres por linha e uma saída/entrada serial.

A saída/entrada serial do Kit da microchips será usada para que nosso sistema de medidas se comunique com o computador facilitando a aquisição e tratamento de dados, onde é possível interagir com o sistema de medidas através do hiperterminal do “*Windows*”, salvando os resultados das medidas em um arquivo compatível com o microsoft Excel.

A programação do nosso microcontrolador possibilita através de um menu que é apresentado no LCD do kit a polarização e aquisição de dados de um transistor específico da matriz ou a aquisição de dados de todos os transistores da matriz através de uma rotina de polarização, aquisição e mudança de transistor automática. A figura 90 abaixo apresenta as opções do menu do nosso sistema autônomo de medidas.

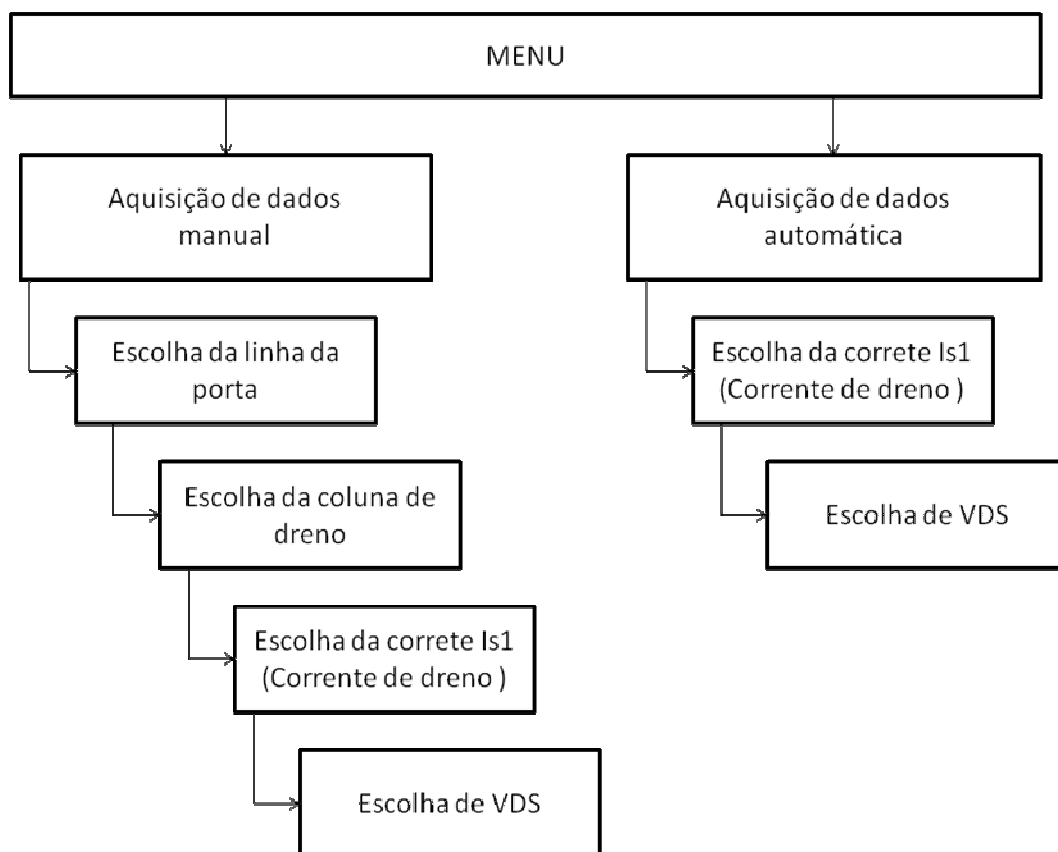


Figura 90: Opções do menu do sistema autônomo de medidas.

Como apresentado na figura 90, basicamente temos duas escolhas em nosso sistema de medidas. A primeira opção chamada de aquisição de dados manual, o usuário deve escolher o transistor que será polarizado indicando a

linha que esta localizada a porta e a coluna que esta localizada o dreno do transistor SGFET que será polarizado. Após a escolha do transistor, será escolhido os valores de polarização desse transistor. As opções de polarização do transistor SGFET serão discutidos posteriormente no item 4.4.

Na opção chamada aquisição de dados automáticas, só é preciso escolher os valores de polarização do transistor SGFET pois o próprio sistema ira fazer a varredura do sistema recuperando a medida de cada transistor.

Também é possível observar na figura 90 que escolher se o sistema ira polarizar um único transistor ou se ira polarizar todos os transistores da matriz de forma seqüencial, o usuário do sistema dever escolher como esse transistor deve ser polarizado. As opções de polarização do transistor serão discutidas no item 4.1.4.

O controle de endereçamento do transistor SGFET na matriz será feita através o componente chamado matriz de endereçamento que será apresentado no item 4.1.3 abaixo.

#### **4.1.3 Matriz de endereçamento dos transistores SGFET.**

A matriz de endereçamento dos transistores SGFET é feita através de 2 multiplexadores DG408 e controlados por 6 portas do microcontrolador. A figura 91 abaixo apresenta um esquema do circuito integrado (CI) DG408 (a) (43) e como os CI foram usados em nosso sistema e um esquema da comunicação dos multiplexadores com a matriz de transistores (b).

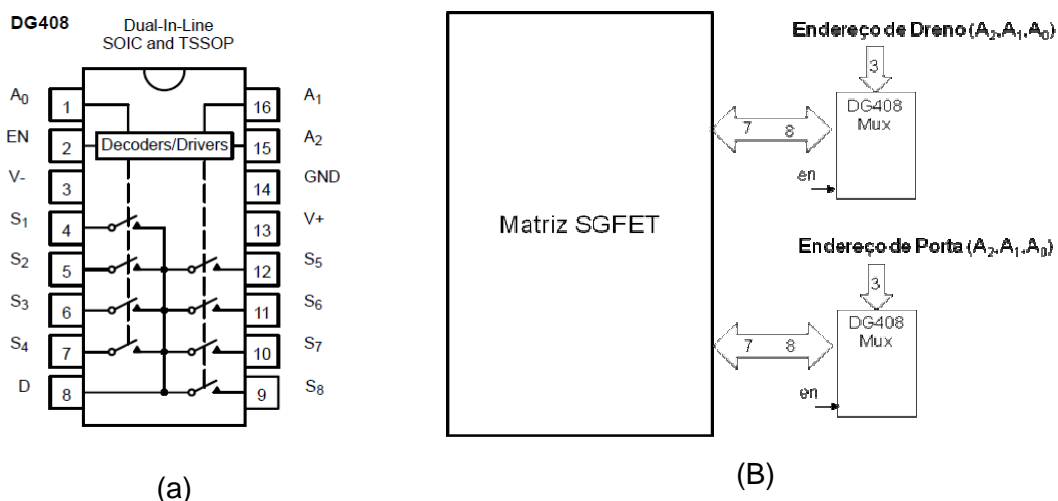


Figura 91: Esquema do circuito integrado (CI) DG408 (A) e como esse CI foi utilizado em nosso sistema.

Na figura 91 (B) temos um multiplexador para controlar a escolha da porta do transistor SGFET e outro multiplexador para controlar a escolha do dreno do transistor SGFET. Cada multiplexador é controlado pelos pinos 1, 15 e 16 ( $A_0$ ,  $A_1$  e  $A_2$ ) conforme apresenta a figura 91 (a) que serão responsáveis por habilitar as saídas de  $S_1$  até  $S_8$  do CI. Cada saída do multiplexador é ligada a uma linha de dreno e a coluna de portas da PCB da matriz SGFET.

#### 4.1.4 Circuitos de polarização do transistor SGFET

Alguns circuitos foram estudados para serem utilizados para a polarização do Transistor SGFET(44)(45)(46). Devido aos transistores SGFET e os transistores ISFET serem baseados em transistores MOSFET e ambos os transistores terem como aplicação medidas de pH, para realizar a polarização do transistor SGFET utilizamos como base um circuito utilizado para a polarização de transistores ISFET. A figura 92 apresenta o princípio de polarização SGFET.



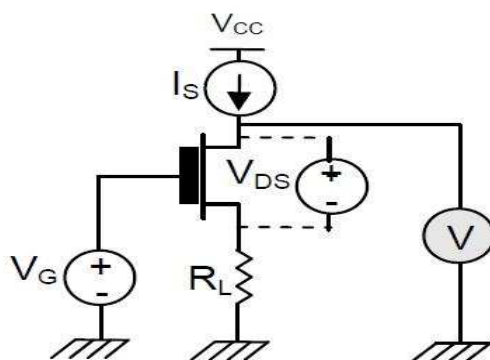


Figura 92: Polarização do transistor SGFET proposta em nosso sistema autônomo de medidas.

O Circuito apresentado na figura 92 o transistor SGFET será polarizado com uma tensão de porta  $V_G$  constante, uma corrente de fonte e dreno  $I_{DS}$  constante e uma tensão de fonte e dreno também constante. Para este circuito de polarização, as variações de pH são medidas através da tensão da fonte do transistor.

Para polarizar o transistor SGFET utilizando com base essa polarização, foi utilizando um circuito baseado em um circuito de polarização utilizado em transistores ISFET (47)(48). A figura 93 abaixo apresenta o circuito de polarização do transistor SGFET.

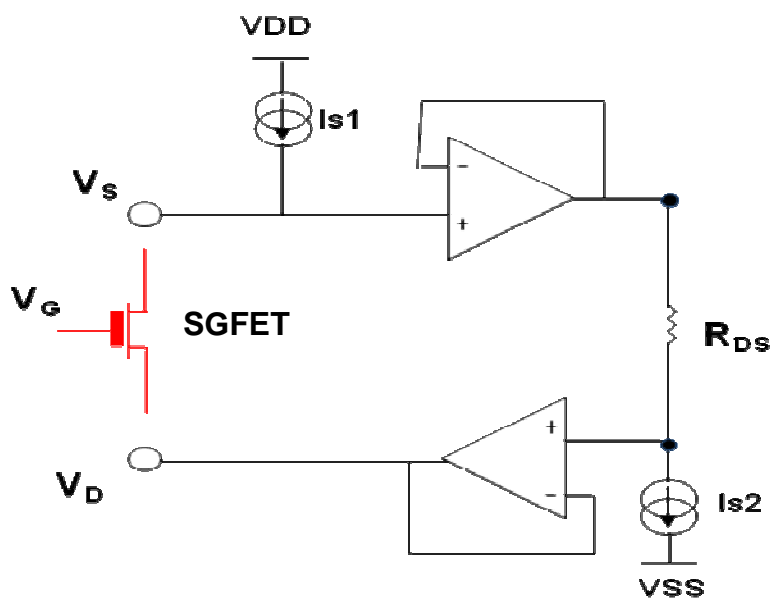


Figura 93: Circuito de polarização do transistor SGFET.

No circuito apresentado na figura 93, os valores das fontes de corrente  $I_{s1}$  e  $I_{s2}$  são definidos pelo usuário através do menu da placa de controle do sistema apresentado na figura 90. A primeira fonte de corrente  $I_{s1}$ , irá definir o a corrente  $I_{ds}$  do transistor SGFET, a fonte de corrente  $I_{s2}$  em serie com a resistência  $R_{ds}$  irá definir o valor de tensão entre fonte e dreno  $V_{ds}$  do transistor.

Como a tensão de polarização da porta  $V_g$ , o valor de tensão entre fonte e dreno  $V_{ds}$  e a corrente  $I_{ds}$  do transistor são constantes em consequência das características do circuito apresentada na figura 93, a tensão de fonte  $V_{gs}$  irá se ajustar automaticamente quando houver uma variação do pH da solução.

#### 4.1.5 Conversor analógico/digital 12 bits

O sistema de conversão de dados no nosso sistema de medidas é feito através de AD7893.

O AD 7893 é um conversor analogico digital de 12 bits fabricado pela “Analog Devices” aceita uma variação na entrada de  $\pm 10V$  operando a partir de uma fonte de 5 V consumindo apenas 25 mW(49).

A figura 94 abaixo apresenta o diagrama de tempo extraído do datasheet do fabricante para conversão analógica digital(49).

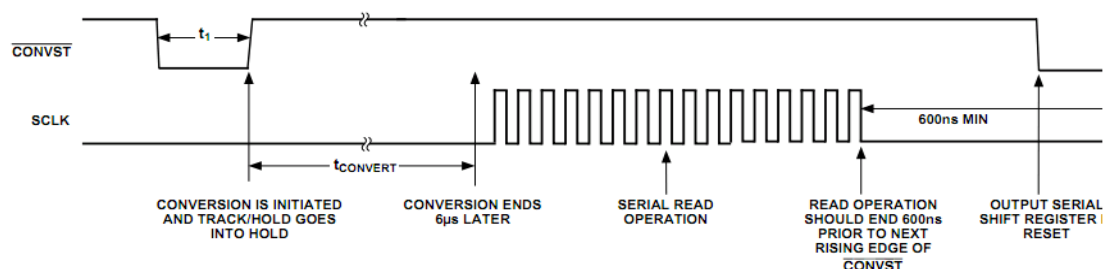


Figura 94: diagrama de tempo do dispositivo AD 7893 para conversão A/D.

Os tempos representados na figura 95 por CONVST e SCLK são controlados pelo nosso microcontrolador através da rotina apresentada na figura 95 abaixo.

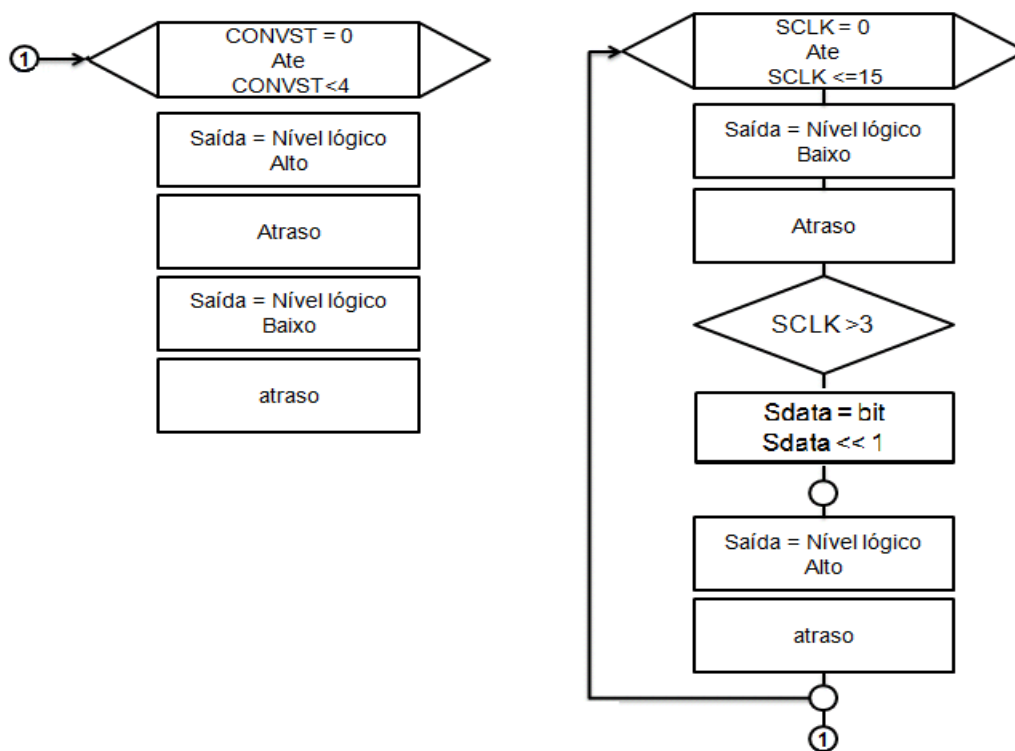


Figura 95: Rotina de programação para conversão e aquisição de dados.

Na rotina apresentada na figura 96 temos um primeiro loop responsável pelo sinal CONVST apresentado no diagrama de tempo extraído do datasheet do conversor A/D. Este loop será feito 5 vezes, pois assim como nas medidas apresentadas no protocolo de medidas sampling de curta duração nosso sistema de medidas autônomo realiza 5 testes em cada medida. Dentro do loop que definirá os 5 testes por medida, temos um loop para a realização do SCLK. O SCLK é o “clock” que definirá o conteúdo dos bits em função do valor da tensão analógica medida por nosso transistor SGFET. Segundo o datasheet, para realizar a conversão, são necessários 15 pulso com período mínimo de  $t=110$  ns e a conversão é iniciada após o terceiro período. Após o terceiro período cada bit obtido durante a media será armazenado na variável Sdata.

## **4.2 Realização de medidas 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 fabricadas no IETR.

O uso da matriz 3 x 3 no sistema de medidas autônomo foi em consequência da ordem em que o projeto foi desenvolvido. Inicialmente estava previsto o uso do sistema autônomo em matriz de transistores SGFET fabricadas no IETR, pois já estavam disponíveis algumas matrizes 3x3 coladas na PCB, logo toda a eletrônica envolvida no sistema de autônomo de medidas, assim como a programação do microcontrolador foi desenvolvida para a matriz 3x3.

Para as medidas realizadas utilizado o sistema autônomo de medidas, foram feitas soluções a partir de uma solução de ácido bórico chamada de solução mãe (HBr + H<sub>2</sub>O DI) com valor em torno de pH 4. O pH dessa solução começa a ser aumentado de forma gradativa adicionado de maneira aleatória uma solução básica (NaOH + H<sub>2</sub>O DI) de pH 13. Quando a solução básica é adicionada a solução mãe o valor de pH é medido através de um pHmetro convencional de eletrodo de vidro e eletrodo de referência HI8014.

Após a medida do valor de pH, o pHmetro de eletrodo de vidro é retirado da solução e o transistor SGFET é imerso na solução para realizar a medida.

Com base nos resultados apresentados no item 3 (caracterização elétrica de dispositivos SGFET) onde foi apresentado uma relação do estresse do dispositivo na medidas de pH, o microcontrolador foi programado para que a medida de cada transistor da matriz não passe de 6 com intervalos de tempo entre as medidas entre 30 segundo e 1 minuto.

Para definir a tensão da porta do transistor, foi utilizado o mesmo método apresentado no protocolo de calibração do transistor onde o valor de

$V_g$  é extraído com base na transcondutância do transistor para um pH ácido (para essa medida especificamente pH 4). Com base no protocolo de calibração do dispositivo SGFET, o transistor foi polarizado com um  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V.

A figura 96 abaixo apresenta uma medida de todos os transistores SGFET da matriz 3 x 3 fabricada no IETR para uma solução acida de pH 4.

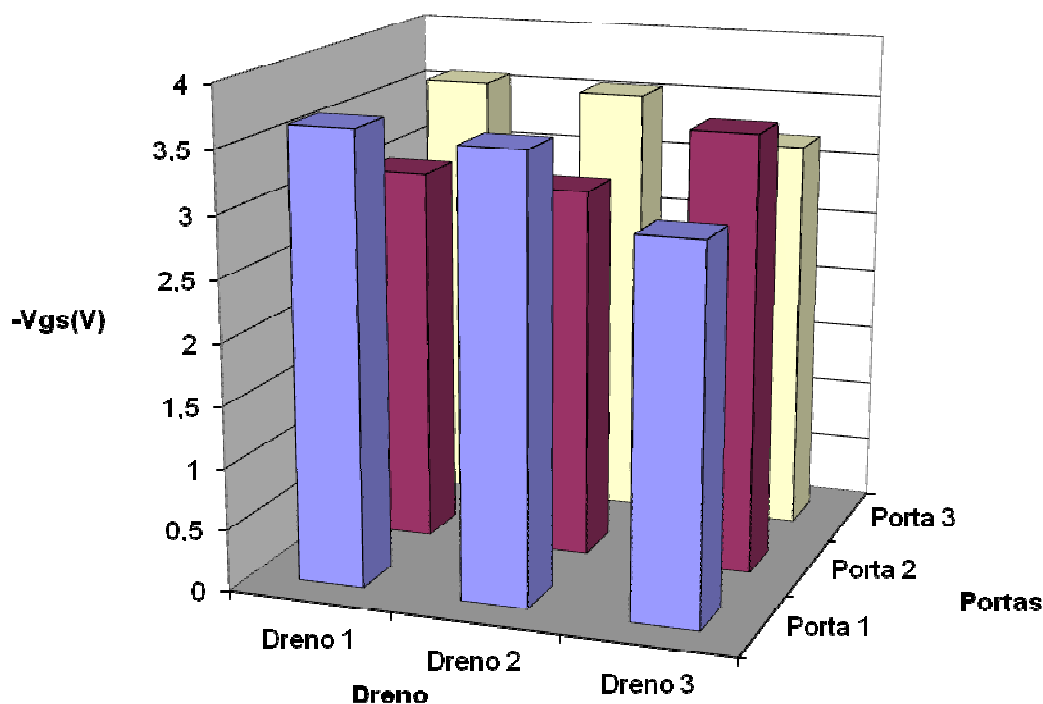


Figura 96: Medida da matriz SGFET para uma solução pH 4 para uma polarização de  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V.

A figura 96 apresentou a tensão da fonte  $V_{gs}$  do transistor SGFET em função dos transistores da matriz SGFET 3 x 3 para uma polarização de  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V com a matriz estava imersa em uma solução de ácido Bórico pH 4.

Após a medida em solução de ácido Bórico pH 4 foram realizadas mais 5 medidas onde as soluções variarão desde soluções de ácido bórico com pH 4, ácido bórico e NaOH com pH 7,6. A figura 98 abaixo apresenta medida de todos os transistores SGFET da matriz 3 x 3 fabricada no IETR para uma solução acida de pH 7,6.

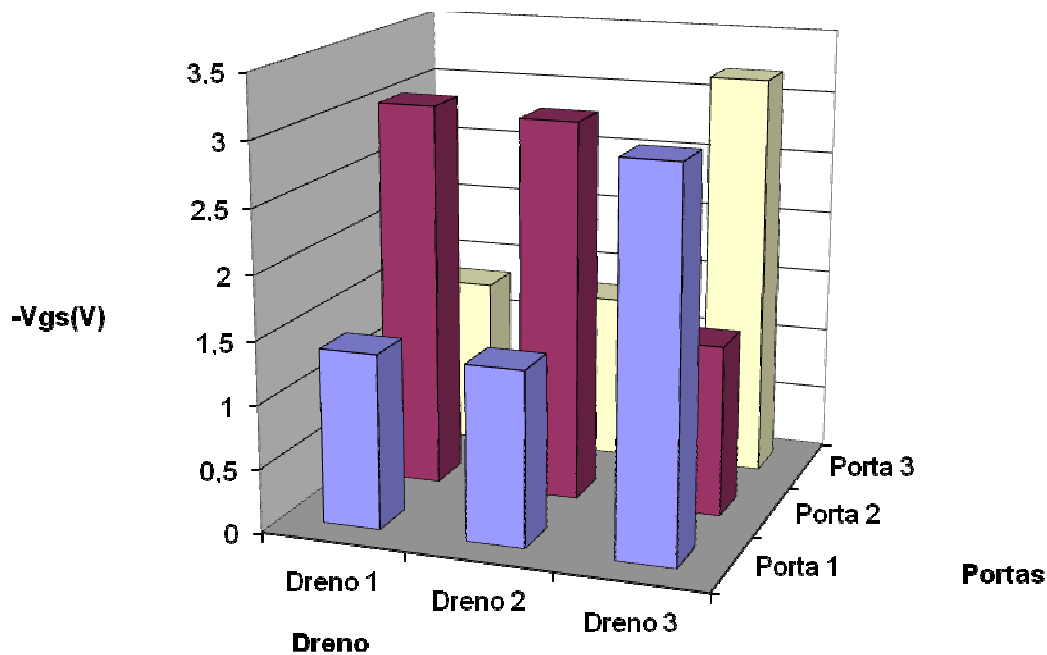


Figura 97: Medida da matriz SGFET para uma solução pH 7,6 para uma polarização de  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20 \mu A$  e um  $V_{ds} = -1$  V.

Na medida apresentada na figura 97 são apresentados os valores de  $V_{gs}$  em soluções de pH 7,6. Se fizermos a diferença entre as duas curvas medias, é possível verificar quais transistores da matriz não estão funcionando corretamente. A figura 98 abaixo apresenta a diferença entre as duas medidas apresentadas na figura 96 e na figura 97.

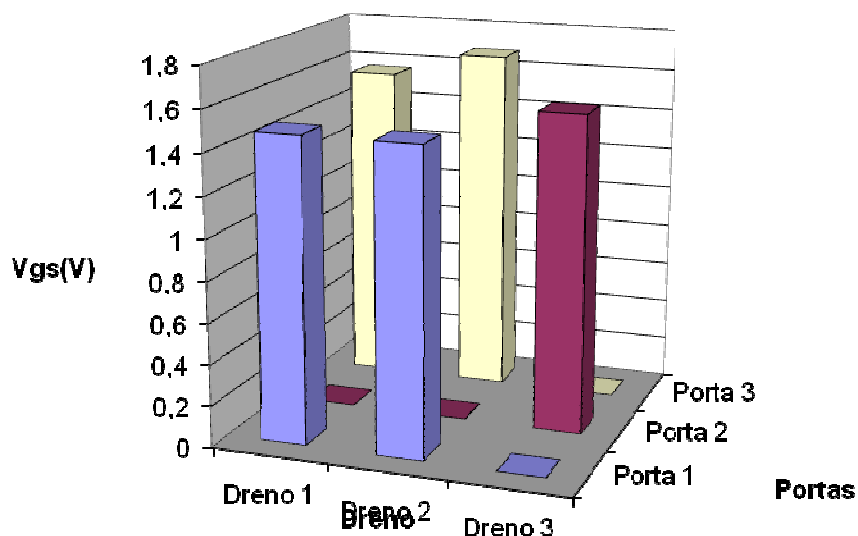


Figura 98: Diferença entre as medidas das soluções de pH 4 e soluções pH 7,6.

Na figura 98 apresenta a diferença entre as medidas apresentadas na figura 96 e a figura 97 onde é possível observar que 4 transistores da matriz (transistor 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 assim como apresentado na figura 97 o valor de  $V_{gs} = 0$  V, ou seja, os transistores não estão funcionando corretamente.

Neste primeiro teste, é possível introduzir a primeira vantagem do aspecto matricial do sensor SGFET onde foi possível identificar os 4 transistores defeituoso de nossa matriz e eliminá-los de nossa análise. Após eliminar os transistores inválidos, é possível traçar a evolução do  $V_{gs}$  as medidas de pH utilizando transistores validos realizadas pela matriz de transistores SGFET conforme apresenta a figura 99 abaixo.

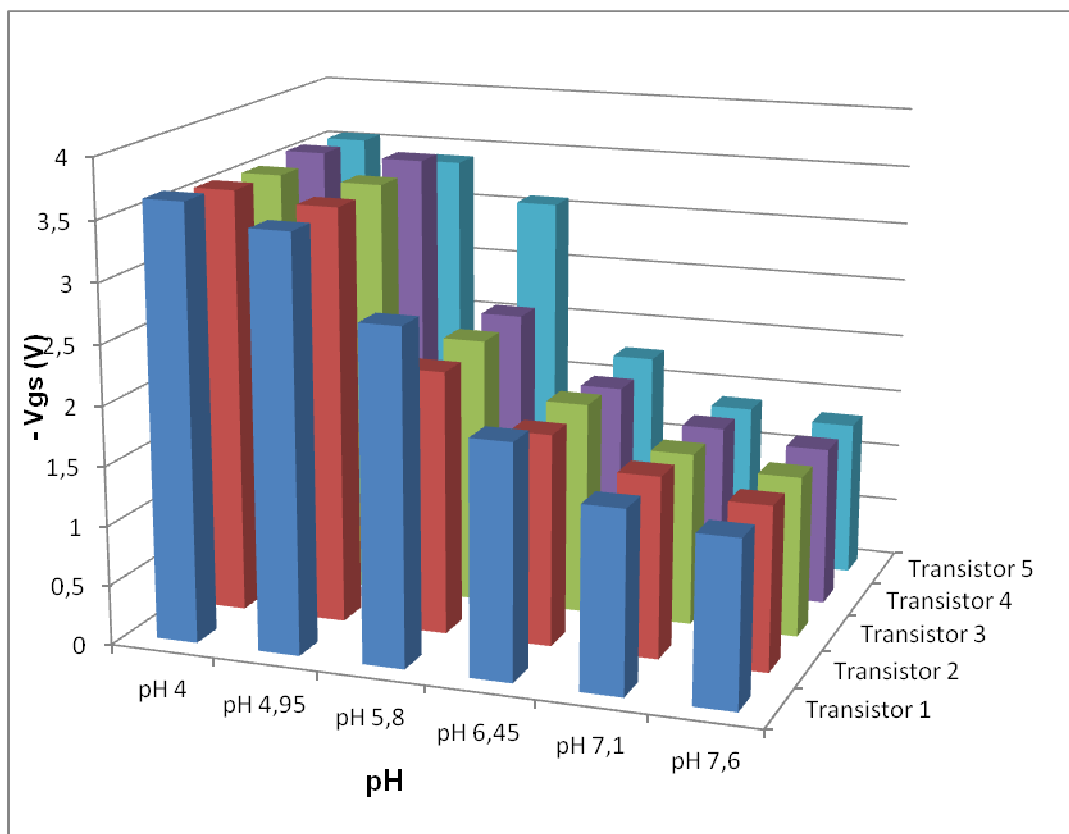


Figura 99: Medidas de pH nos transistores SGFET da matriz 3x3 fabricada no IETR.

Na figura 99 é possível observar a evolução da tensão  $V_{gs}$  para as soluções com diferentes valores de pH no 5 transistores da matriz SGFET. é possível observar na figura 98 que a resposta da tensão  $V_{gs}$  para uma solução

de pH varia de um transistor para outro dentro da matriz. Com base nessa observação, foram analisadas individualmente as sensibilidades dos transistores da matriz SGFET. A figura 100 abaixo apresenta a sensibilidade do transistor 1 da matriz SGFET para uma polarização de  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V.

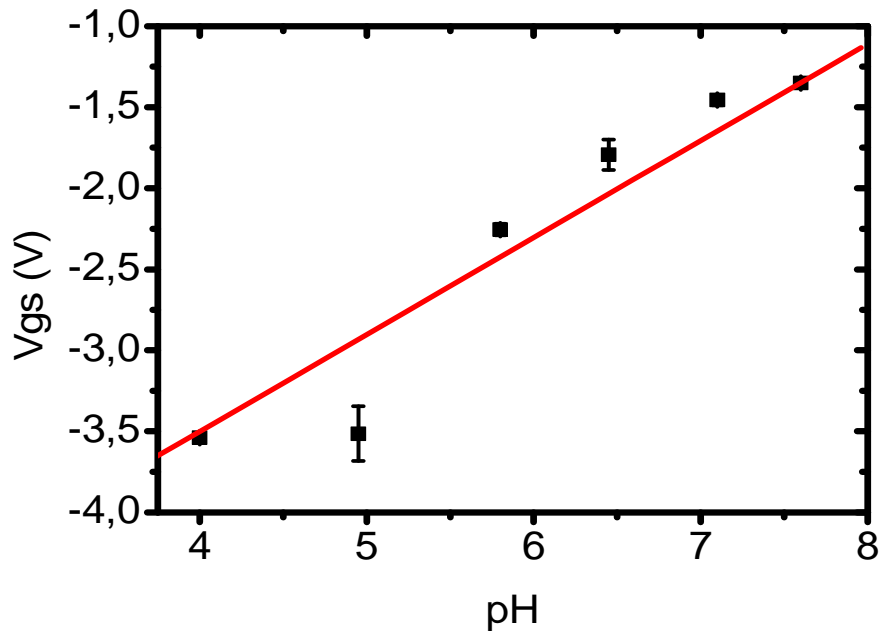


Figura 100: Sensibilidade do transistor SGFET 1 polarizado com  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V para soluções com diferentes valores de pH.

Na medida apresentada na figura 99 o transistor SGFET apresentou uma sensibilidade  $S \sim 598$  mV/pH e um  $R^2 = 0,92$ . O valor da sensibilidade apresentada na figura 100 representa uma sensibilidade 10 vezes superior ao pontencial de Nernst. Estudos realizados em paralelo a elaboração desta tese, mostram que a grande sensibilidade dos transistores SGFET é consequência do campo elétrico na região do "GAP" do transistor onde as dimensões desse "GAP" irá influenciar a concentração de cargas na superfície do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  amplificando essa sensibilidade(50).

Continuando a análise dos transistores da matriz SGFET a figura 101 abaixo apresenta a sensibilidade do transistor SGFET 2 para uma polarização de  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V.



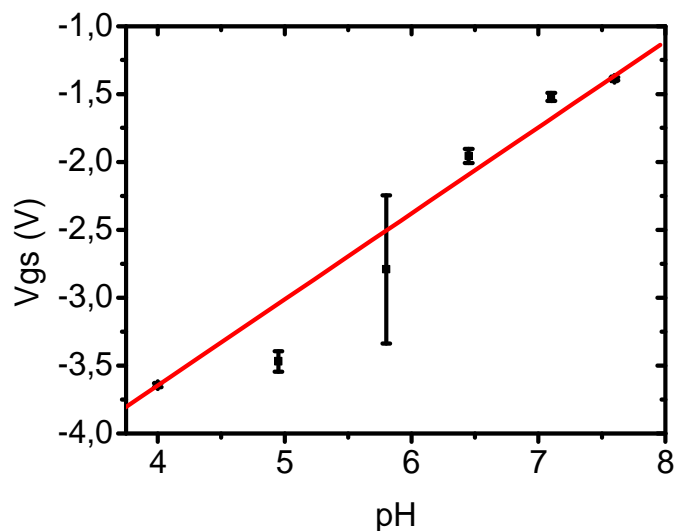


Figura 101: Sensibilidade do transistor SGFET 2 polarizado com  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V para soluções com diferentes valores de pH.

A medida apresentada na figura 101 apresentou uma sensibilidade de  $S \sim 635$  mV/pH para um  $R^2 = 0,97$ . Houve uma grande variação da tensão  $V_{gs}$  para medida realizada em solução de pH 5,8, fenômeno que não foi observado nas outras medidas realizadas neste experimento, logo essa grande variação na medida de  $V_{gs}$  em soluções de pH 5,8 realizada pelo transistor SGFET 2 da matriz deve ser decorrente a algum agente desconhecido que se prendeu ao transistor durante essa medida. Utilizando sempre a mesma polarização, figura 102 abaixo apresenta a sensibilidade do transistor SGFET 3.

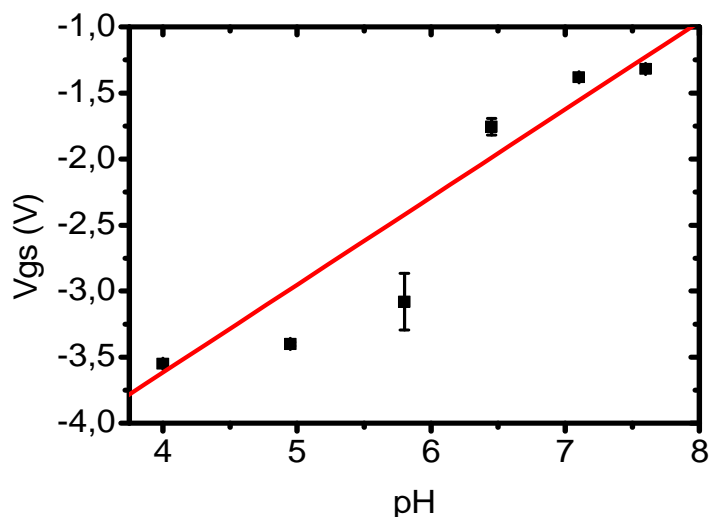


Figura 102: Sensibilidade do transistor SGFET 3 polarizado com  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V para soluções com diferentes valores de pH.

A medida apresentada na figura 102 apresentou uma sensibilidade de  $S \sim 664$  mV/pH para um  $R^2=0,94$ . Utilizando sempre a mesma polarização, figura 103 abaixo apresenta a sensibilidade do transistor SGFET 4.

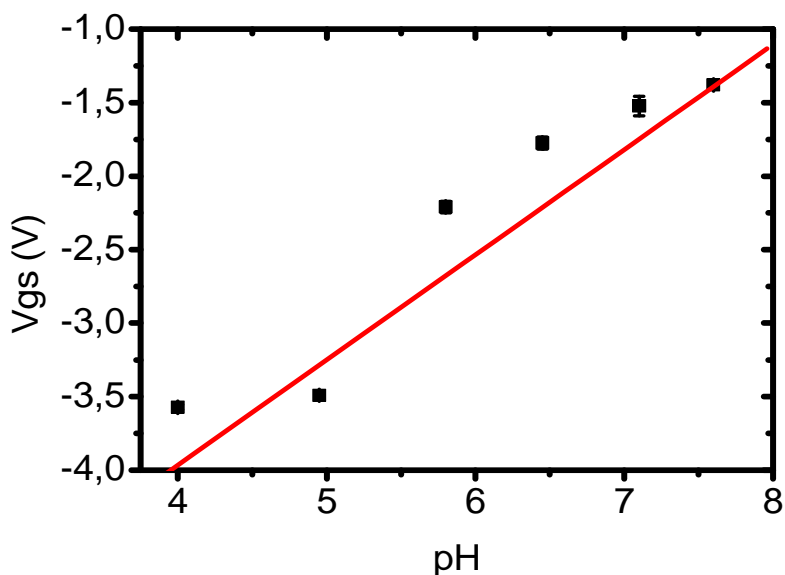


Figura 103: Sensibilidade do transistor SGFET 4 polarizado com  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V para soluções com diferentes valores de pH.

A medida apresentada na figura 103 apresentou uma sensibilidade de  $S \sim 715$  mV/pH para um  $R^2=0,98$ . Finalizando as medidas, a figura 104 abaixo apresenta a sensibilidade do transistor SGFET 5.

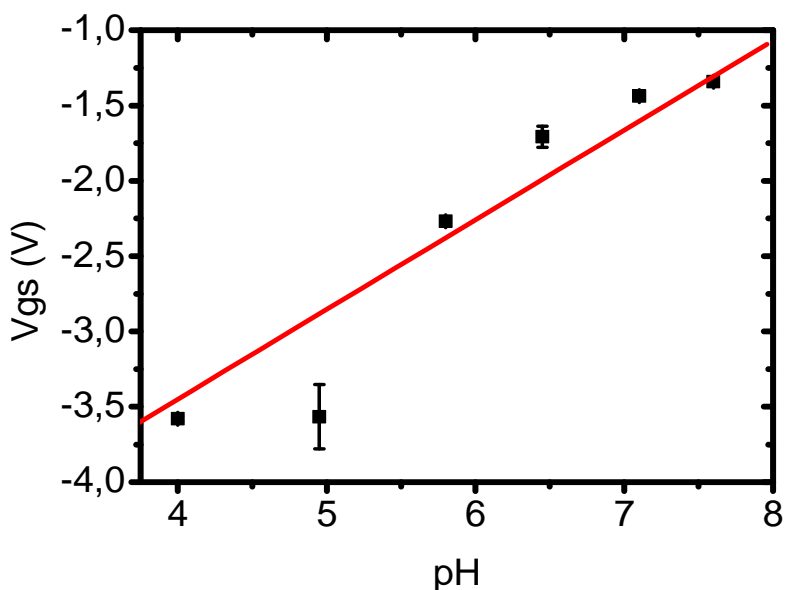


Figura 104: Sensibilidade do transistor SGFET 5 polarizado com  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$   $\mu$ A e um  $V_{ds} = -1$  V para soluções com diferentes valores de pH.

A medida apresentada na figura 104 apresentou uma sensibilidade de  $S \sim 590$  mV/pH para um  $R^2 = 0,96$ . Conforme apresenta a tabela 6 abaixo, notou-se durante as medidas, uma variação tanto da sensibilidade quanto do  $R^2$  nas medidas de pH utilizando matriz SGFET 3x3.

Tabela 6: Relação entre Sensibilidade e  $R^2$  dos transistores SGFET da matriz IETR 3x3.

Transistores	Sensibilidade	$R^2$
Transistor 1	598 mV/pH	0,92
Transistor 2	635 mV/pH	0,89
Transistor 3	664 mV/pH	0,94
Transistor 4	715 mV/pH	0,92
Transistor 5	590 mV/pH	0,91

A partir dos resultados apresentados na tabela 6, a figura 105 apresenta a variação de sensibilidade entre os 5 transistores medidos na matriz IETR 3x3.

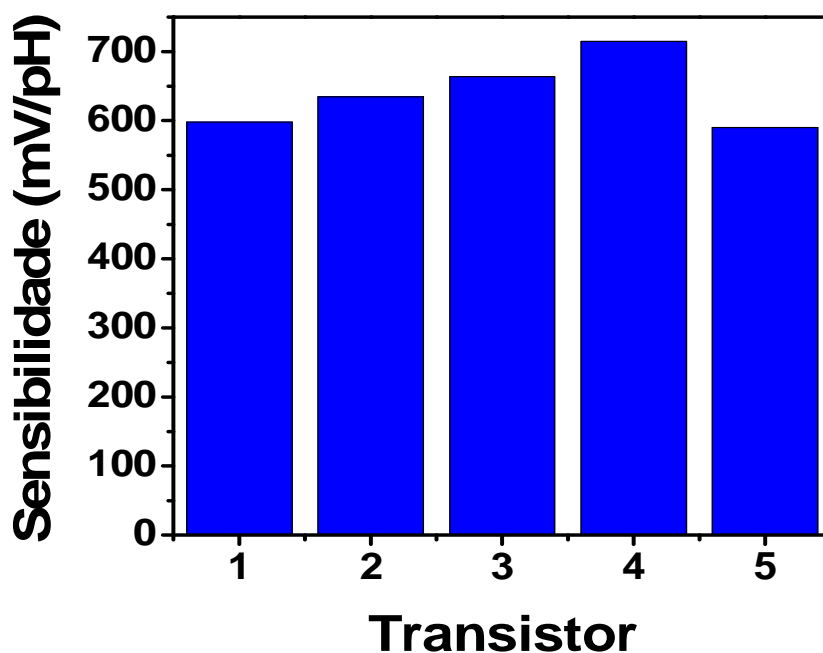


Figura 105: Comparação entre as sensibilidades dos transistores da matriz SGFET.

A sensibilidade dos transistores SGFET da matriz IETR variaram de  $\Delta S = 125$  mV/pH e uma variação de  $\Delta R^2 = 0,04$  essa variação de sensibilidade entre os diferentes transistores da matriz SGFET nos permite trabalhar os dados medidos de maneira a minimizar o erro nas medidas de pH. A figura 106 abaixo

apresenta uma comparação entre as curvas de sensibilidade entre dois transistores SGFET medidos.

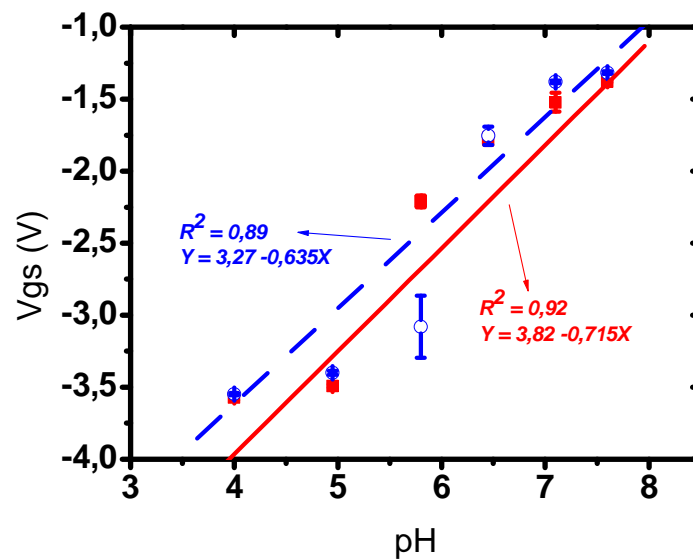


Figura 106: Comparação entre as curvas de sensibilidade entre dois transistores SGFET da matriz SGFET 3x3.

Alem de obter um sensibilidade e do valor de  $R^2$  diferente em cada transistor, na figura 106 também podemos observar uma variação entre os erros das medidas de pH para os diferentes transistores, onde é possível observar no transistor 2 um erro no transistor de aproximadamente 35% do valor da medida, fato que não se repetiu para a medida do transistor 4.

Como no uso de matrizes SGFET são analisados os resultados das medidas de pH por mais de 1 transistor SGFET, é possível minimizar o erro das medidas como a variação  $\Delta S$  e  $\Delta R^2$  a partir de um tratamento que pode ser realizado diretamente via programação do microcontrolador. Como primeiro tratamento, podemos estabelecer um valor Máximo de erro para onde a medida de um determinado transistor poderia ser invalidada caso alguma medida passe dessa faixa de segurança, ou podemos realizar uma média entre todos os transistor medidos na matriz e apresentar uma nova curva de sensibilidade onde seria recalculado a sensibilidade do transistor assim como o  $R^2$ . A figura 107 apresenta o resultado do tratamento de dados utilizando a média entre os 5 transistores SGFET validos durante a medida de pH.

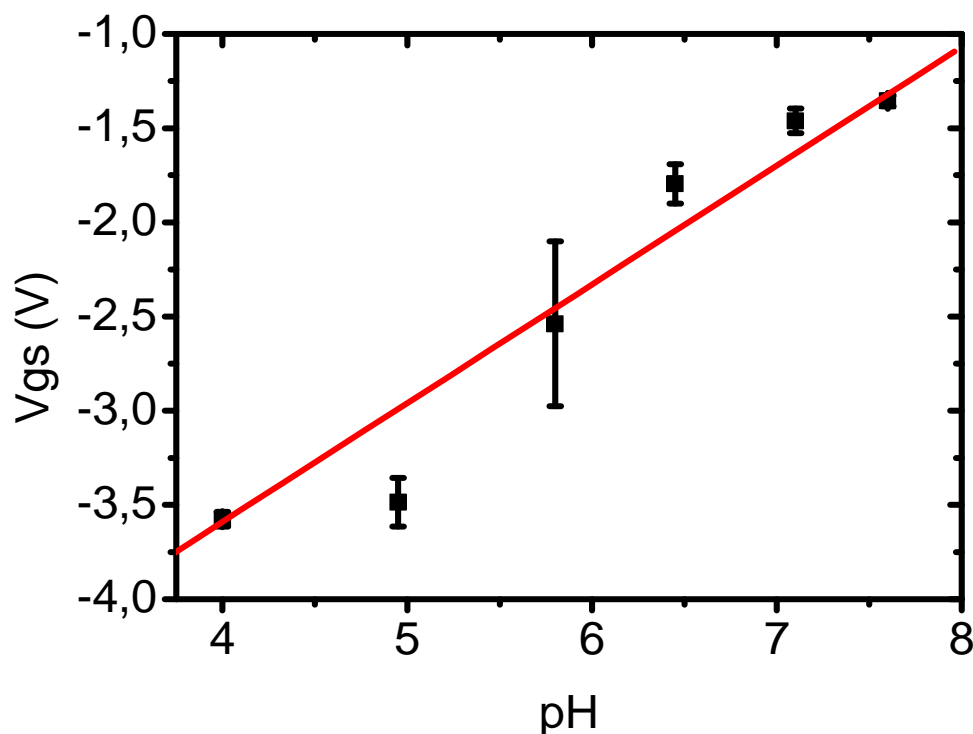


Figura 107: Tratamento de dado realizado a partir da media entre todos os transistores validos da matriz SGFET.

Na medida apresentada na figura 107, apresentou um sensibilidade de  $S \sim 635 \text{ mV/pH}$  e um  $R^2 = 0,94$ . Com o tratamento de maneira geral, ganhamos em sensibilidade pois 60% das medidas tinham valor de sensibilidade igual ou inferior a  $S \sim 635 \text{ mV/pH}$ , ganhamos principalmente no  $R^2$  onde novamente 80% das medidas obtiveram um  $R^2$  inferior a 0,94 o que valida o tratamento de dados utilizando como base a média entre os transistores validos da matriz SGFET.

Após o sucesso das medidas nos transistores SGFET da matriz fabricada no IETR, começou a ser realizada uma nova versão do sistema autônomo de medidas adaptada a matriz de transistores SGFET  $7 \times 7$  pela MHS. Porém até o presente momento não foi possível caracterizar o sistema autônomo de medidas para a matriz  $7 \times 7$ .

Apesar do sistema autônomo de medidas para a matriz  $7 \times 7$  da MHS ainda não estar pronto, foi realizada uma medida “sampling” de curta duração em solução de pH 4,6 de HCl para cada transistor. A figura 108 apresenta o

resultado da medida nos 49 transistores da matriz SGFET para uma solução pH 4,6.

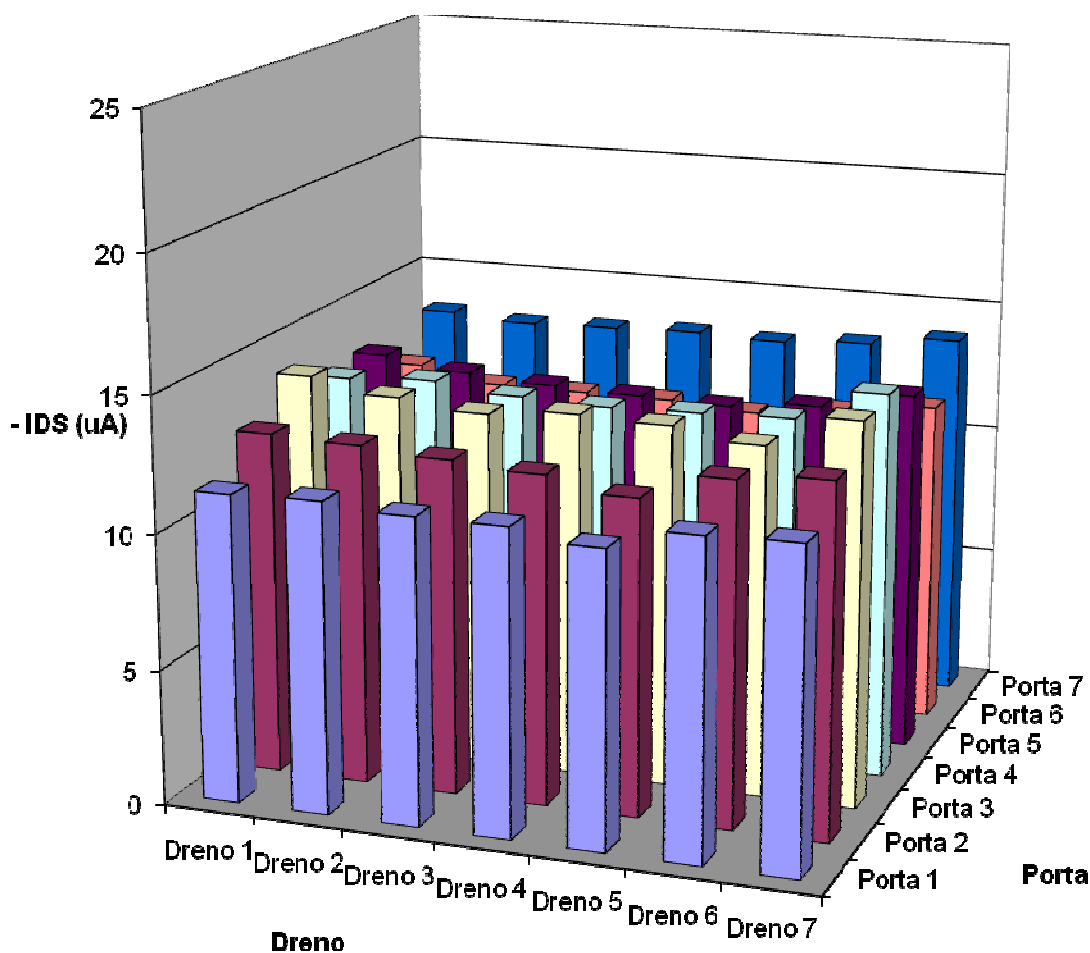


Figura 108: Medidas “*sampling*” dos 49 transistores da matriz SGFET fabricada pela MHS para solução pH 4,6 para  $V_{gs} = -3V$  e  $V_{ds} = -100 mV$ .

A figura 108 apresentou uma medida “*sampling*” em todos os transistores da matriz SGFET utilizando um  $V_{gs} = -3 V$  e um  $V_{ds} = -100 mV$  onde 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 os mesmo parâmetros de polarização do transistor SGFET  $V_{gs} = -3 V$  e um  $V_{ds} = 100 mV$  utilizando uma solução de pH 6,5. A figura 109 apresenta o resultado da medida nos 49 transistores da matriz SGFET para uma solução pH 6,5.

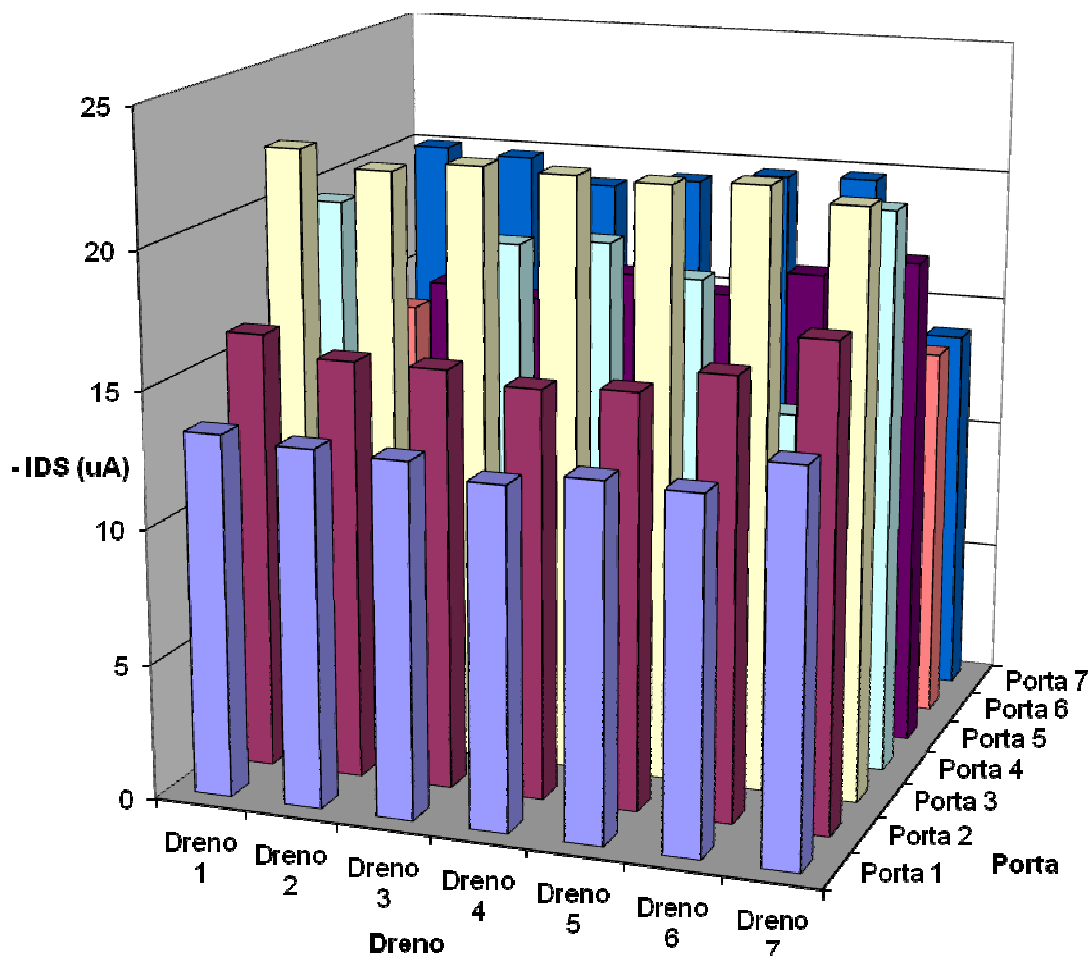


Figura 109: Medidas “*sampling*” dos 49 transistores da matriz SGFET fabricada pela MHS para solução pH 6,5 para  $V_{gs} = -3V$  e  $V_{ds} = -100 mV$ .

A figura 109 apresentou a medida realizada pela matriz de 49 transistores fabricada pela MHS. Foi verificado que houve uma variação da corrente  $I_{ds}$  medida na solução, no entanto, a variação entre as medidas é muito maior que a variação apresentada na figura 108. Para realizar uma análise sobre as medidas, foi feita calculada a sensibilidade entre as medidas apresentadas na figura 108 e as medidas apresentadas na figura 109. A figura 110 abaixo apresenta a diferença entre as medidas apresentadas na figura 18 e as medidas apresentadas na figura 109.

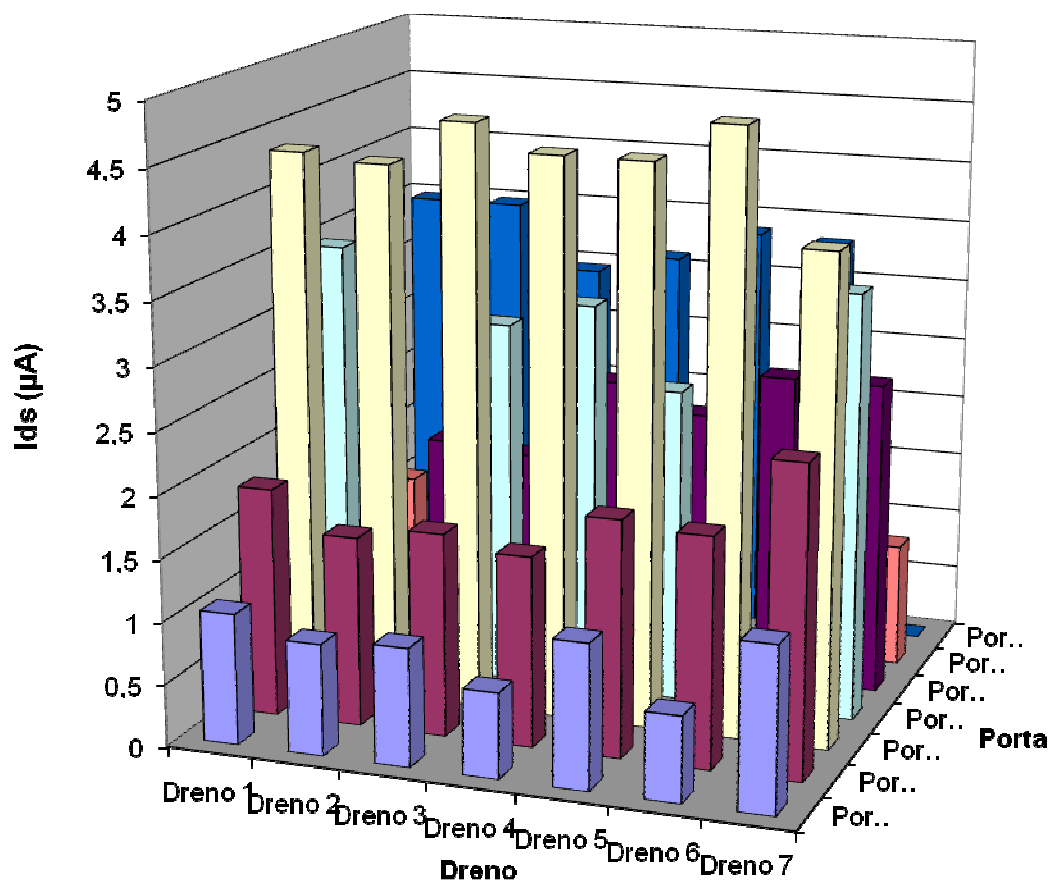


Figura 110: diferença entre as medidas realizadas na figura 108 e as medidas realizadas na figura 109.

Na figura 110, podemos observar que os transistores ligados a Porta 3 tiveram uma sensibilidade superior as outras sensibilidades apresentadas pela matriz SGFET com um valor médio de  $S \sim 4,4 \text{ uA/pH}$  valor 4 vezes superior que a média da sensibilidade apresentada para os transistores da Porta 1 onde o valor da sensibilidade foi de  $S \sim 0,96 \text{ uA/pH}$ . Essa variação de sensibilidade pode ter ocorrido em consequência da calibração da medida ter sido realizada utilizando pelo transistor localizado na Porta 4 e Dreno 4 e os transistores situados em outra linha de Porta não possuem 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 e conseqüentemente os maiores erros em quase todos as medidas apresentadas nessa tese.



Mesmo sem a realizar medidas de pH com o sistema autônomo de medidas para a matriz 7 x 7, espera-se que sejam obtidos melhores resultados que os apresentados anteriormente para as medidas realizadas na matriz 3x3, pois além do processo de fabricação MHS ter um controle de qualidade superior ao processo de fabrica na sala limpa do IETR, será possível analisar e realizar o tratamento de dados com 49 transistores.

## 5 Conclusões

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

Na primeira caracterização dos transistores SGFET, foram realizadas medidas de  $V_{ds}=f(\text{tempo})$ , para uma corrente  $I_{ds}$  e uma tensão  $V_{gs}$  constantes onde foram medidas soluções de ácido bórico e soluções de ácido bórico + NaOH. Neste teste foi obtido uma sensibilidade de  $S=30 \text{ mV/pH}$  valor considerado baixo, pois além de ser inferior ao potencial de Nernst, também se mostrou muito inferior a medidas de pH realizados anteriormente utilizando a tecnologia SGFET.

Como as medidas de  $V_{ds}=f(\text{tempo})$  não apresentaram uma boa sensibilidade para as medidas de pH, foram realizadas medidas  $I_{ds}=f(V_{gs})$  para um valor de  $V_{ds}$  constante e um  $V_{gs}$  variando de 5 V à -5 V. A sensibilidade do transistor SGFET era extraído a partir da tensão  $V_{gs}$  de cada solução medida usando como referência uma corrente  $I_{ds}$  chamada de  $I_0$ .

As medidas usando este segundo arranjo experimental obtivemos sensibilidades de até 449 mV/pH valor extremamente promissor pois o valor representa mais de 7 vezes o potencial de Nernst. No entanto nos testes onde foi analisado  $I_{ds}=f(V_{gs})$ , as medidas não apresentaram uma boa estabilidade além de ser muito difícil escolher uma corrente  $I_{ds}$  de referência, pois com o envelhecimento do dispositivo as curvas  $I_{ds}=f(V_{gs})$  não evoluem da mesma maneira para soluções com diferentes valores de pH que quando as medidas são realizadas com dispositivos novos.

Com intuito de reduzir os problemas de instabilidade do transistor SGFET, começamos a trabalhar com medidas extraídas a partir de curvas  $I_{ds}=f(\text{tempo})$  para tensão entre porta de fonte  $V_{gs}$  e tensão entre dreno e fonte  $V_{ds}$  constantes. Como as curvas  $I_{ds}=f(\text{tempo})$  são extraídas a partir de tensão

Vds e Vgs constantes, esperava-se possíveis reduzir efeitos de cargas moveis na superfície do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Foram apresentados dois métodos de realizar medidas  $I_{ds}=f(\text{tempo})$ . A primeira chamada de *sampling* de longa duração e o “*sampling*” de curta duração. No *sampling* de longa duração as tensões Vgs e Vds era aplicadas ao transistor durante longos períodos de tempo (no mínimo mais de 50 minutos) e apesar do transistor SGFET apresentar uma sensibilidade de  $S= 13,5 \mu\text{A}/\text{pH}$  as medidas apresentaram uma grande dispersão entre os pontos o que elevou o valor de  $R^2$ . Este aumento da dispersão das medidas foi conseqüência do estresse do dispositivo que permaneceu polarizado por longos períodos.

Para reduzir os efeitos do estresse do dispositivo, foi criado o “*sampling*” de curta duração, onde o transistor era polarizado com Vgs e Vds constante durante 5 segundo. Nestas medidas, não se observou influência do estresse do dispositivo nas medidas, no entanto, ainda continuávamos com problemas de reprodutibilidade em medidas realizadas em dias diferentes, onde nem sempre obtermos um mesmo valor de sensibilidade apesar da polarização do transistor ser mantida. Essa variação da sensibilidade possivelmente é uma conseqüência do envelhecimento do dispositivo assim como ocorrido nos teste onde era analisada  $I_{ds}=f(V_{gs})$ . Para solucionar o problema foi criado um protocolo de calibração de medidas.

O protocolo de calibração serve para determinar os valores das tensões de polarização do transistor SGFET durante a medida de “*sampling*”. Com o uso do protocolo de calibração começamos a obter uma boa reprodutibilidade na sensibilidade dos transistores SGFET onde a sensibilidade das medidas estavam em torno de  $S= 6 \mu\text{A}/\text{pH}$  independente dos valores de polarização ou soluções usadas para a realização das medidas.

Após desenvolver um protocolo de calibração onde as medidas de pH ser tornaram reprodutivas, iniciaram-se os testes para aplicação dos transistores SGFET em monitoramento do pH da água. Nos primeiros testes, foram realizadas medidas de pH com diversas soluções e comparadas com as medidas de pH da água e posteriormente, foram realizadas medidas de monitoramento do pH da água durante períodos que chegaram a 150 horas.

Em todas as medidas de pH realizadas nos teste de monitoramento de água, foram usados os protocolos de calibração do dispositivo e também foram obtidos valores de sensibilidade de  $S \sim 6 \mu A/pH$ . Nos testes onde o pH da água foi monitorado durante 16 horas e 140 horas a corrente  $I_{ds}$  do transistor se manteve estável durante toda a medida e em ambas as medidas.

Após validar o sistema de medidas utilizando transistores SGFET, iniciou-se a ultima etapa do trabalho onde foi desenvolvido um sistema de medidas autônomo utilizando as matrizes de transistores SGFET. Com o sistema de medidas, é possível polarizar individualmente todos os transistores da matriz SGFET, analisar e salvar os dados provenientes dessa medida.

Nas medidas utilizando o arranjo matricial, foram obtidos valores de sensibilidade que variaram de 590 mV/pH ate 715 mV/pH valores 10 vezes superiores ao potencial de Nernst, essa alta sensibilidade ocorre devido ao distribuição de cargas na região do GAP do transistor em função do campo elétrico gerado entre a porta e o canal do transistor.

Como primeira vantagem do arranjo matricial foi citada identificação e eliminação de transistores defeituosos a partir de comparação entre as medidas realizadas nos transistores da matriz. Usando esse principio, foram eliminados 4 transistores da matriz devido a defeitos apresentados na medidas.

Também foi realizada a média entre os valores medidos. Com a realização da média entre os valores houve um aumento da sensibilidade e do  $R^2$  de forma geral o que aumentou a confiabilidade do sistema de medidas. Utilizando a média como tratamento de dados, foi também observado uma diminuição do erro entre as medidas.

Infelizmente não houve tempo hábil para a realização de medidas utilizando o sistema autônomo de medidas integrado à matriz de 49 transistores, no entanto os primeiros testes onde foi analisado o aspecto matricial do dispositivo se mostraram muito promissor.



## 6 Bibliografia

1. **Estrela, Carlos, et al.** Estudo do efeito biológico do pH na atividade de enzimática de bactérias anaeróbicas. *Revista da Faculdade de Odontologia de Bauru*. 20, 1994, Vol. 4, pp. 31-38.
2. **Juliana Cristina A. Cabral, João Paulo A. Silva, Inês C. Roberto.** INFLUÊNCIA DO pH NA PRODUÇÃO DE ETANOL POR *Pichia stipiti*. IX Encontro Latino Americano de Pós-Graduação. 2009.
3. **ROCHA, ZAIRA MENDES DA.** MICROLABORATÓRIOS AUTÔNOMOS PARA MONITORAMENTO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA. Tese apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. 2009.
4. **Gava, Altanir.** PRINCÍPIOS DE TECNOLOGIA DE ALIMENTOS. s.l. : Nobel, 1998. 8521301324.
5. **Afonso, Michelle da Silva Gama e Júlio Carlos.** De Svante Arrhenius ao Pegômetro Digital: 100 anos de medida de acidez. *Química Nova*. 2007, Vol. 30, 1, pp. 232-239.
6. **Keith Man-Chung Wong, Wing-Suen Tang, Xiao-Xia Lu, Nianyong Zhu, and Vivian Wing-Wah Yam.** Functionalized Platinum(II) Terpyridyl Alkynyl Complexes as Colorimetric and Luminescence pH Sensors. *Inorg. Chem.* 44, 2005, Vol. 5, pp. 1492–1498.
7. **Miwa, Adriana Cristina Poli.** Comparação e avaliação dos métodos cloridrométricos utilizados para determinação de proteínas em lagoas de estabilização. *Dissertação apresentada a Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo*. 2003.
8. **system, Colorimetric optical pH sensor production using a dual-color.** Hai-xu 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.
9. **Pessa, Rogério P.** Manual de treinamento- Instrumentação básica para controle de processos. Centro de treinamento Smar : s.n., 1994.
10. **Guisseppi-Elie, Norman F. Sheppard and Anthony.** 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.
11. **A. L. Bugnolli, P. R. O. Lasso, L. M. Rabello.** RECOMENDAÇÃO TÉCNICA. CUIDADOS BÁSICOS COM PEAGÔMETROS. s.l. : Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária, 1997.

12. **A.Brett, Ana Maria Oliveira Brett e Christopher M.** *Electroquímica - Princípios, Métodos e Aplicações*. Coimbra : Almedina, 1996. 9724009726 .
13. **Ademário Íris da Silva Jr, Hiram da Costa Araújo Filho, Reinaldo Carvalho Silva.** TESTES DE DESEMPENHO DE ELETRODOS: ELETRODOS DE REFERÊNCIA. *Química nova*. 23, 2000, Vol. 4, pp. 512-517.
14. **Ellis, Keith J.** Mercury contamination during pH measurement and its effect on creatine kinase activity. *Analytical Biochemistry*. 1978, Vol. 91, 1, pp. 224-229.
15. **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.
16. **Schmaljohann, Dirk.** Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery. *Advanced Drug Delivery Reviews*. 2006, Vol. 58, 15, pp. 1655-1670 .
17. **Galster, H.** *pH Measurements: fundamentals, methods, applications, instrumentation*. s.l. : VCH, 1991. 3527282378.
18. **Springer, Erich K.** Improved Process Measurement & Control - Fensse Technical Note. Santa Clara - CA : s.n.
19. **LIPTAK, BELA G.** *Analytical Instrumentation*. Stamford : CRC PRESS, 1994. 0801983975.
20. **Flanagan, J. F. Lynch and Ted B.** 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.
21. **Markus Schweizer-Berberich, Josef Goppert, Andreas Hierlemann, Jan Mitrovics, Udo Weimar, Wolfgang Rosenstiel, Wolfgang Gopel.** Application of neural-network systems to the dynamic response of polymer-based sensor arrays. *Sensors and Actuators B*. 1995, Vol. 26, 27, pp. 232-236.
22. **GARDNER, JULIAN W.** 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.
23. **Lewis, F.A.** Solubility of hydrogen in metals. *Pure & Appl. Chem.* 1990, Vol. 62, 11, pp. 2091-2096.
24. **I Lundström, A S Shivaraman, C M Svensson and L Lundkvist.** Hydrogen sensitive MOS field effect transistor. *Appl. Phys. Lett.* 1975, Vol. 26, pp. 55-57.

25. **G F Blackburn, M Levy, and J Janata.** Field-effect transistor sensitive to dipolar molecules. 1983, , Vol. 43, pp. 700-771.
26. **Peres, Francisco Javier Ramirez-Fernandez e Hanrique Estanislau Maldonado.** Sensores de Gás. [A. do livro] Cap. 6 apostila do Dep. Sistemas Eletrônicos EPUSP.
27. **G. F. Blackburn, M. Levy, and J. Janata.** Field-effect transistor sensitive to dipolar molecules. *Appl. Phys. Lett.* 1983, Vol. 43, pp. 700-771.
28. **J. A. Martino., M. A. Pavanello., P. B. Verdonck.** *Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS.* São Paulo : Pioneira Thomson Learning, 2003. 852210347X.
29. **I. Eisele, T. Doll and M. Burgmair.** Low power gas detection with FET sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2001, Vol. 78, 1-3, pp. 19-25.
30. **Janicki M, Daniel, M, Szermer, M and Napieralski, A.** Ion sensitive field effect transistor modelling for multidomain simulation purposes. *Microelectronics Journal.* 2004, Vol. 35, 10, pp. 831-840.
31. **W. Sant, M. L. Pourciel, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez and P. Temple-Boyer.** Development of chemical field effect transistors for the detection of urea. *Sensors and Actuators B: Chemical.* 2003, Vol. 95, 1-3, pp. 309-314.
32. **D. E. Yates, S. Livine and T. W. Healy.** Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface. *J. Chem. Sot. Farnduy Trans.* 1974, Vol. I, 70, pp. 1807- 1818.
33. **Kotb, H.** 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.
34. **BENDRIAA, F.** 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.
35. **Haselof, Eilhard.** Latch-Up, ESD, and Other Phenomena. *TEXAS INSTRUMENTS - Application Report.* 2000. SLYA014A.
36. **Kotb, Hicham.** 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.



37. **RUSSELL, J. B.** Química geral. 2. São Paulo : Makron books e Mcgraw Hill, 1994.
38. **T. Mohammed-Brahim, A.-C. Salaün, F. Le Bihan.** SGFET as Charge Sensor: Application to Chemical and Biological Species Detection. *Sensors & Transducers Journal*. 2008, Vol. 90, pp. 11-26.
39. **ROCHA, ZAIRA MENDES DA.** MICROLABORATÓRIOS AUTÔNOMOS PARA MONITORAMENTO DE PARÂMETROS DE QUALIDADE DA ÁGUA. São Paulo : Tese apresentada a Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.
40. **José Nunes Filho, Antonio Raimundo de Sousa, Vital Artur de Lima e Sá, Berthyer Peixoto Lima.** RELAÇÕES ENTRE A CONCENTRAÇÃO DE ÍONS E A SALINIDADE DE ÁGUAS SUBTERRÂNEAS E SUPERFICIAIS, VISANDO À IRRIGAÇÃO, NO SERTÃO DE PERNAMBUCO. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*. V.4, 2000, Vol. n 2, pg 189- 193.
41. **ROBIN, MARSOLLIER.** AUTOMATISATION D'UN BANC DE CHARACTERISATION. *Relatorio de estágio apresentado ao instituto de electronica e telecomunicações de Rennes*. 2009.
42. **Streetman, Ben g.** *Solid State electronic devices*. New Jersey : Prentice-Hall, 1995. 0131587676.
43. **Siliconix, Vishay.** DG408/409 Datasheet. 2003. Document Number: 70062.
44. **Jinbao Wei, Haigang Yang, Hongguang Sun, Zengjin Lin, Shanhong Xia.** A Fully CMOS-integrated pH-ISFET Interface Circuit. ASICON 2005. *6th International Conference On ASIC*. 24-27, 2005, Vol. 1, 365 - 367.
45. **Bhusana Premanode, Nawat Silawan, Wai Pan Chan, Chris Toumazou.** A composite ISFET readout circuit employing current feedback. *Sensors and Actuators B*. 127, 2007, pp. 486–490.
46. **Wen-Yaw Chung, Yeong-Tsair Lin, Dorota G. Pijanowska, Chung-Huang Yang.** New ISFET interface circuit design with temperature compensation. *Microelectronics Journal*. 2006, Vol. 37, 1105–1114.
47. **MORGENSHTEIN, ARKADIY.** DESIGN AND METHODOLOGY OF ISFET (ION SENSITIVE FIELD EFFECT TRANSISTOR) MICROSYSTEMS FOR BIOTELEMETRY. *Tese apresentada ao Instituto de tecnologia de Israel*. 2003.
48. **Palán, Bohuslav.** 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.
49. **Devices, Analog.** Datasheet AD7893. 1997.

50. **SALAÜN, Anne-Claire.** 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.

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

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

53. *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.**

## 7 ANEXO A – LIGAÇÃO DAS TRILHAS DOS TRANSISTORES SGFET AOS PAD DE CONTATO

A figura 108 e 109 abaixo apresenta as ligações das portas, drenos e fontes do transistores SGFET da matriz 7 x 7.

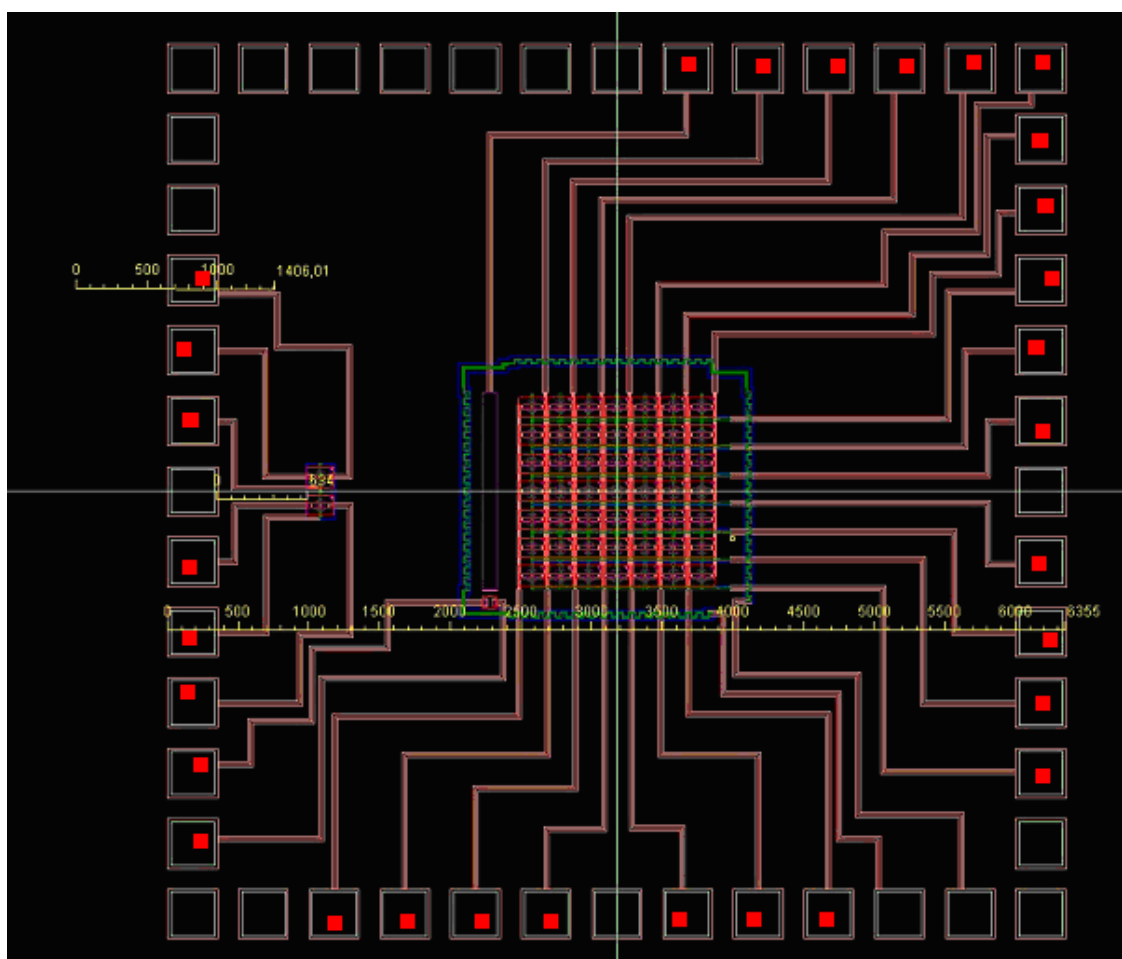


Figura 111: Ligações dos transistores SGFET das trilhas aos Pad usado para a realização do "wire bonding".

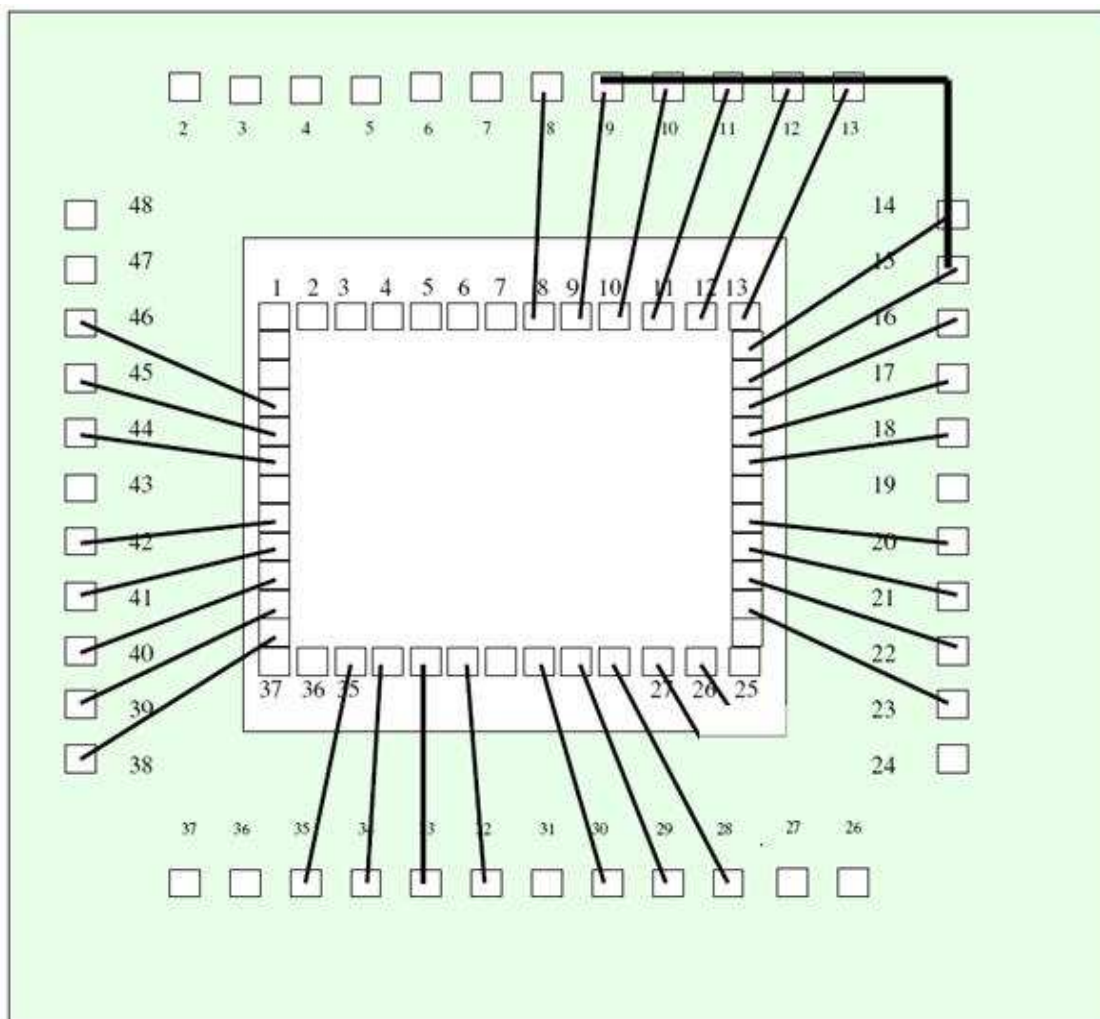


Figura 112: "Wire Bonding" realizados na matriz de transistores SGFET para as trilhas no PCB.

A tabela abaixo apresenta uma relação entre as trilhas do PCB e o número da trilha do PCB.

Tabela 7: relação entre as trilhas do PCB e o número da trilha do PCB.

Números do slots PCB	Relação da conexão com o transistor	Numero da conexão
Slot 01	Fonte do transistor A	46
Slot 02	Dreno do transistor A	45
Slot 03	Porta do transistor A	44

Slot 04	Fonte do transistor B	42
Slot05	Dreno do transistor B	41
Slot06	Porta do transistor B	40
Slot07	Diodo	39
Slot08	Diodo	38
De Slot 09 a Slot 15	7 drenos	De 28 a 35
De Slot 16 a Slot 22	7 Portas do transistor	De 16 a 23
slot23	Fonte (ligada em comum)	De 9 a 15
slot 24	Substrato do transistor	8

---

## 8 ANEXO B – SIMULAÇÃO DA COMPENSAÇÃO DE TEMPERATURA DO CIRCUITO UTILIZADO PARA

O circuito apresentado na figura 93 apresenta características de compensação de temperatura(47), com intuito de verificar a compensação de temperatura em razão do circuito foram realizadas algumas simulações do circuito utilizando o software de simulação CADENCE – SpectreS . A figura 94 abaixo apresenta a simulação do circuito para verificar a influencia da temperatura no transistor.

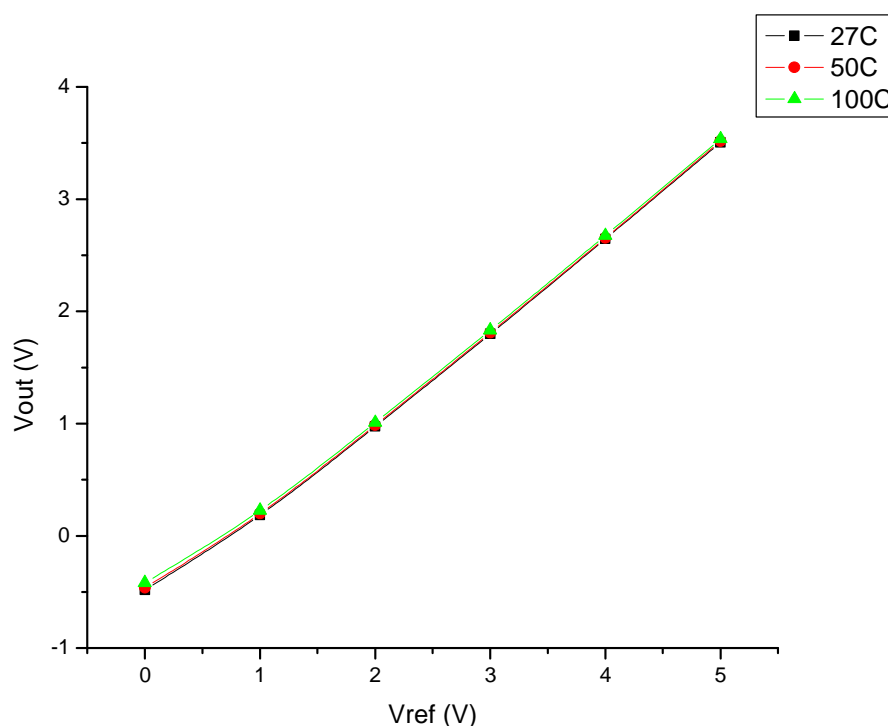


Figura 113: Simulação do circuito usado para polarização do transistor SGFET a verificar a compensação de temperatura.

Na simulação apresentada na figura 94 é possível constatar que não houve variação de tensão  $V_{gs}$  do transistor em função do aumento da temperatura.

# Conception et mise en œuvre d'un système matricielle de mesure du pH basé sur une structure FET a grille suspendue.

**Bruno Da Silva Rodrigues**

Thèse de doctorat

Spécialité : Electronique

## 9 Sommaire

Introduction.....	140
Description de la fabrication des capteurs SGFET en technologie IETR et CMOS 0.8 $\mu$ m. ....	142
Caractérisation électriques des dispositifs SGFETs.....	143
Développement du système de mesure.....	147
Mesures matricielles du pH.....	148
Conclusion.....	150

## 10 Introduction

Le groupe microélectronique de l'IETR (Institut d'Electronique et des Télécommunications de Rennes) a développé depuis 2002 un axe de recherche portant sur l'étude et la réalisation technologique de capteurs. Les compétences acquises par le laboratoire ont permis d'élaborer une structure de type MOS (Métal Oxyde Semiconducteur) pilotée par une grille suspendue et ayant pour acronyme : SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistor). Ce dispositif a déjà montré lors d'études précédentes des aptitudes intéressantes en tant que capteur chimique, biologique et de pH.

Le but de ce travail est de réaliser un système de mesure et d'adressage automatique afin d'améliorer l'efficacité des capteurs de type SGFET, le résultat final devant déboucher sur un prototype opérationnel dans la mesure des faibles variations de pH de l'eau.

Pour ce faire nous avons utilisé principalement des matrices de capteurs SGFET conçues par l'IETR et réalisées en technologie CMOS 0,8 $\mu$ m issues d'un transfert technologique industriel. Ces matrices ont ensuite été reportées sur des plaques en époxy et isolées permettant une utilisation en milieu liquide.

Après avoir rappelé brièvement les différentes formes de mesure du pH, la technologie de fabrication microélectronique des SGFET est présentée dans ses différentes variantes, à savoir IETR (« historique ») ou CMOS 0,8 $\mu$ m.

Une première partie du travail expérimental a consisté à investiguer les différentes méthodes de tests électriques permettant d'atteindre d'une part une sensibilité au pH élevée et d'autre part une fiabilité et une reproductibilité élevées des mesures par SGFET.

Une fois défini le meilleur protocole de mesure, des essais de mesure du pH de l'eau « de ville » ont été entrepris pour illustrer les capacités du système dans le contrôle de la qualité de l'eau.

Une deuxième partie décrit la conception d'un système de mesure et d'adressage automatique de la matrice de SGFET. Ce document décrit donc son architecture, son fonctionnement et son mode opératoire. Des mesures matricielles du pH de différentes solutions ont permis d'évaluer la pertinence des choix technologiques et la viabilité du concept.



## 11 Description de la fabrication des capteurs SGFET en technologie IETR et CMOS 0.8 $\mu\text{m}$ .

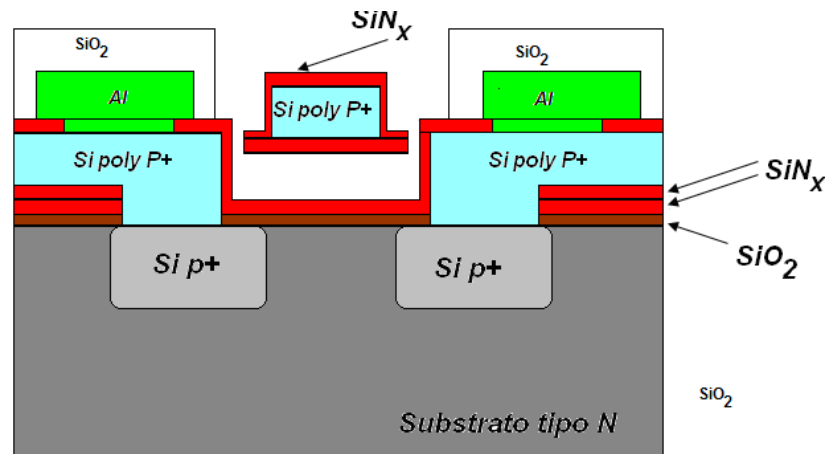


Figure. 1 : Vue en coupe des transistors réalisés à l'IETR en technologie « Historique » avec la couche sacrificielle en Germanium et la grille en polysilicium LPCVD.

Historiquement la technologie de réalisation des SGFET développée au sein de l'IETR met en œuvre les étapes traditionnelles de dopage par pré-dépôt de bore et d'oxydation haute température. La couche sacrificielle est quant à elle issue d'un dépôt LPCVD de germanium et l'isolement de la grille se fait par un nitrure de silicium LPCVD. Les contacts métalliques sont isolés par de l'oxyde réalisé par pulvérisation cathodique. La libération de la structure est obtenue grâce à une gravure humide dans l'eau oxygénée à 80°C.

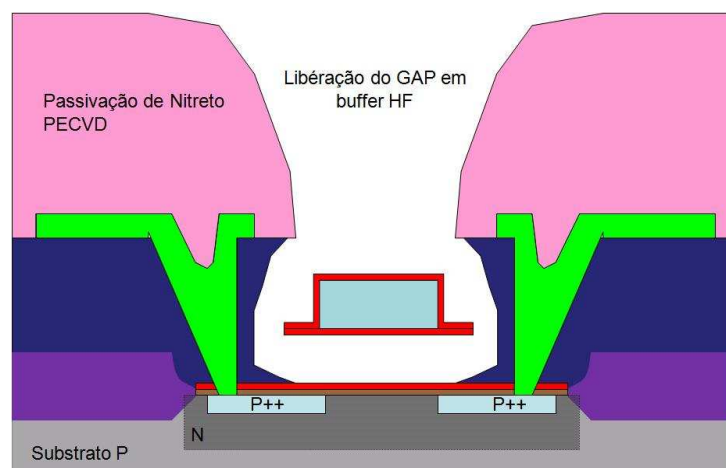
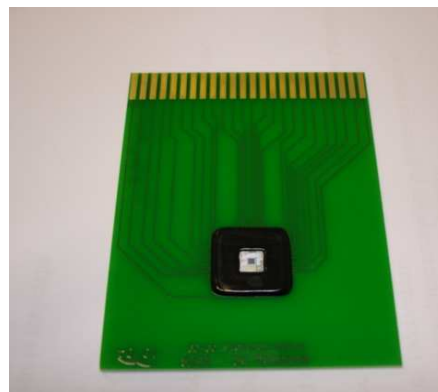
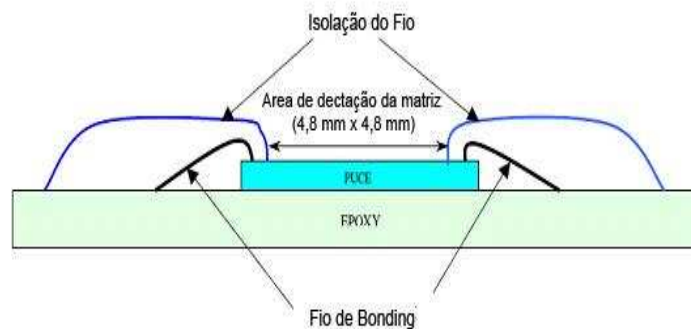


Figure. 2 : Vue en coupe des transistors SGFET réalisés en technologie CMOS 0,8 $\mu\text{m}$ , isolement LOCOS, drain et source implantés dans un caisson N, couche sacrificielle en TEOS, grille en poly LPCVD, métallisation en Aluminium et passivation en nitrure PECVD.

Les SGFET réalisés en technologie CMOS 0.8 $\mu$ m reprennent les mêmes étapes. Toutefois les différents îlots dopés sont issus d'une implantation ionique et les SGFET sont isolés les uns des autres par des zones de LOCOS. La grande différence vient aussi de la couche sacrificielle réalisée cette fois-ci en TEOS (Tetra Ethyl-Oxy-Siloxane) par PECVD. La grille en polysilicium est toujours isolée par du nitrure mais les métalisations sont protégées quant à elles par du nitrure PECVD, enfin la libération se fait par gravure dans la solution de « buffer HF ».



*Figure. 3 : Vue des matrices de SGFET après leur report sur substrat PCB et leur isolation permettant une utilisation en milieu liquide*

Les matrices de SGFET ainsi conçues ont ensuite été découpées à la scie diamant puis collées sur un substrat en époxy. Une fois le « wire bonding » réalisé, les fils et toutes les connectiques apparentes ont été isolés par une résine étanche de type « Glob Top ».

## 12 Caractérisation électriques des dispositifs SGFETs

L'une des principales tâches effectuées dans ce travail a été d'investiguer différentes façons de tester les capteurs SGFET. L'objectif de cette étude était de définir une méthode de test offrant une bonne sensibilité au pH ainsi qu'une fiabilité de mesure.

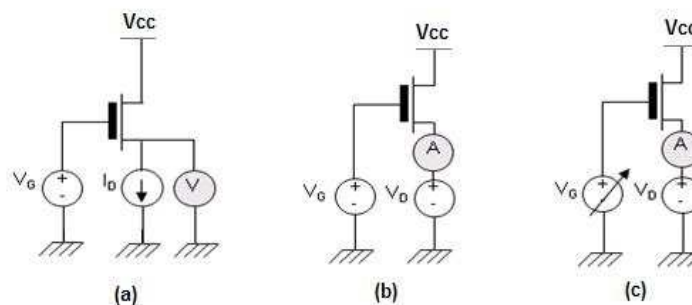


Figure. 4 : Récapitulatif des différentes solutions de tests expérimentées pour déterminer la méthode la plus adaptée à la mesure du pH.

Trois principales méthodes ont été expérimentées. La première consiste à échantillonner la tension de drain en gardant constant la tension de grille et le courant de drain (figure 4 a). La deuxième méthode consiste à échantillonner cette fois ci le courant de drain en gardant constant la tension de grille et la tension de drain (figure 4b). Enfin la dernière méthode réalise un balayage en tension sur la grille et mesure le courant de drain pour une tension de drain constante (figure 4 c). Cette dernière méthode consiste à tracer la caractéristique de transfert du SGFET et mesurer la dérive de celle-ci en fonction du pH.

Pour chacune des méthodes la sensibilité au pH a été déterminée et un traitement statistique a permis d'évaluer la reproductibilité de chaque méthode.

La méthode d'échantillonnage de la tension de drain a donné une sensibilité au pH assez décevante de 30 mV/pH, cette voie a donc été rapidement abandonnée.

La méthode utilisant les caractéristiques de transfert (figure 5) a quant à elle donnée de bons résultats de sensibilité supérieure à 300mV/pH. Cependant Il est a noté que ces résultats sont très dépendants du point de polarisation choisi (la valeur du courant  $I_{ds}$ ) et leur reproductibilité s'est avérée hasardeuse. Cette caractéristique pose un réel problème pour le développement d'un prototype opérationnel.

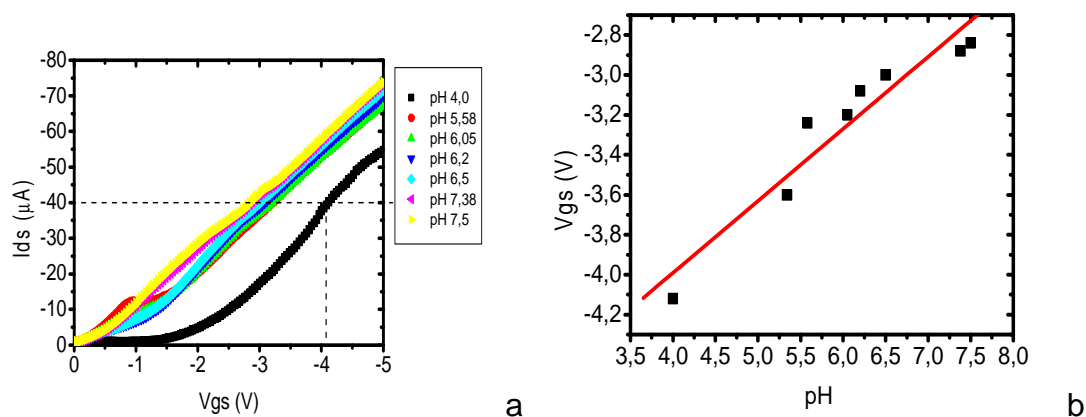


Figure. 5 : Résultats des tests de sensibilité en balayant la tension de grille a  $V_{ds}$  constante. La sensibilité obtenue est alors de 360mV/pH

La méthode d'échantillonnage du courant de drain a donné elle aussi de bons résultats. La sensibilité dans ce cas là a été mesurée en  $\mu\text{A}/\text{pH}$  ce qui ne permettait pas de la comparer aux autres sensibilités (figure 6).

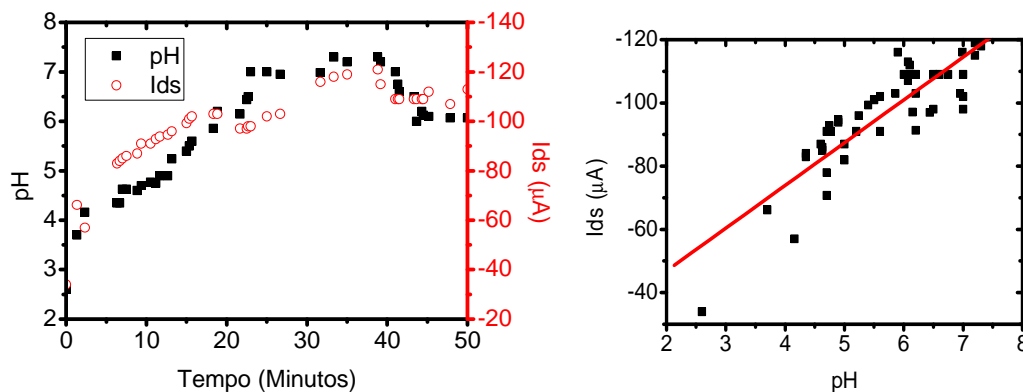


Figure. 6 : Résultats des tests de sensibilité par échantillonnage de  $I_{ds}$  a  $V_{ds}$  et  $V_{gs}$  constants. La sensibilité obtenue est alors de  $13\mu\text{A}/\text{pH}$  mais la reproductibilité est plutôt faible.

Cependant la même sensibilité a été retrouvée plusieurs fois sur des capteurs différents présentant même pour certain un vieillissement avancé. Dans un premier temps la méthode de test a consisté à polariser le SGFET en continu à  $V_{ds}$  et  $V_{gs}$  constant et à mesurer l'évolution du courant de drain ( $I_{ds}$ ) en fonction du changement de pH de la solution. Cette méthode a montrer ses limites. En effet, les capteurs présentent une dérive dans le temps due à l'accumulation de stress électrique (figure 6). Afin de pouvoir garantir des mesures plus fiables et reproductibles la méthode d'échantillonnage a été modifiée. Le temps d'échantillonnage a ainsi été limité à quelques secondes afin de limiter le stress électrique mais suffisamment longtemps pour permettre une stabilisation de la mesure. Les premières instants de test des SGFET montrant souvent des phénomènes transitoires (figure 7).

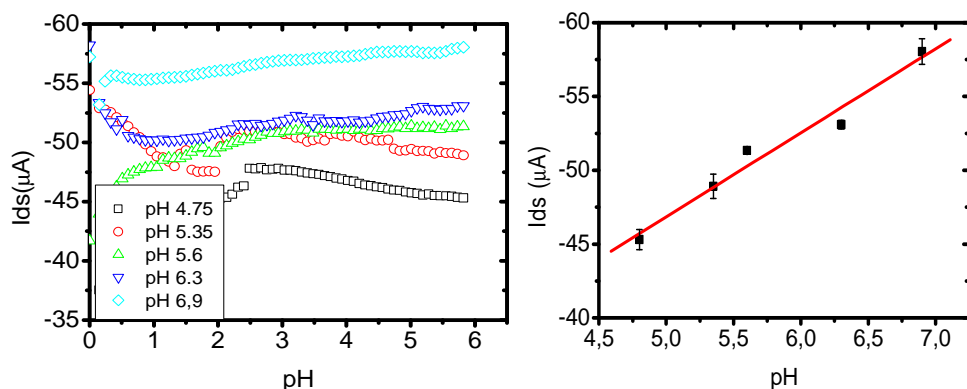


Figure. 7 : Résultats des tests de sensibilité par échantillonnage de  $I_{ds}$  a  $V_{ds}$  et  $V_{gs}$  constant pendant 5 s. La sensibilité obtenue est alors de  $6\mu\text{A}/\text{pH}$  mais la reproductibilité est plutôt bonne comme en attestent les « boxplots » statistiques (5 mesures par pH).

Enfin cette méthode de test a reçu une ultime amélioration. Au fil des différents tests effectués il a été remarqué que le point de polarisation optimal pour la tension de grille ( $V_{gs}$ ) peut se choisir en analysant la transconductance ( $G_m$ ) du SGFET pour différents pH. Le point de polarisation le plus adéquat étant toujours la tension de grille pour laquelle la transconductance est maximale dans le milieu le plus acide. L'application de ce protocole a permis par la suite une meilleure reproductibilité des mesures dans le temps et nous a ouvert la porte aux mesures dites « longues durées ».

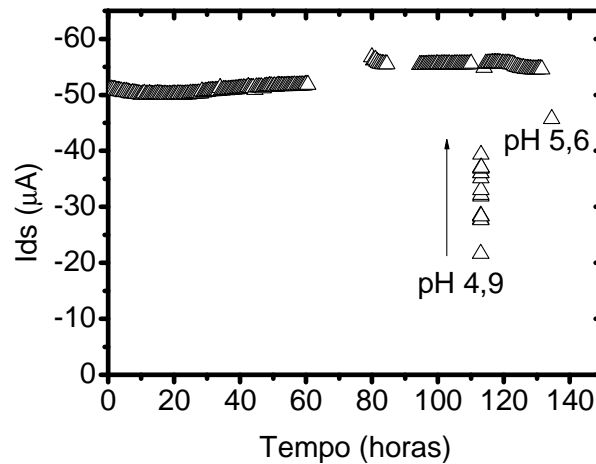


Figure. 8 : Mesure par SGFET du pH d'une solution d'eau de ville passant de pH 7,8 à PH 8. A 110H et 140H le SGFET a été testé dans des solutions acides illustrant son bon fonctionnement.

Pour évaluer l'intérêt de notre protocole de mesure et les capacités de nos capteurs SGFET, nous avons procédé à des tests électriques dans de l'eau « de ville » pendant plusieurs jours (un échantillonnage de 5s toutes les heures). En parallèle d'un pH-mètre en verre classique, un SGFET a analysé le pH d'une solution d'eau issue du robinet pendant 140 heures. Le test a été arrêté et repris avec des pauses d'une dizaine d'heures et le capteur a aussi été plongé par deux fois dans des solutions acides de pH 4,9 et pH 5,6 démontrant ainsi son bon fonctionnement (et sa capacité à mesurer) sur une durée de plusieurs jours. Lors de ces tests la nécessité d'une très bonne isolation du SGFET à la lumière a aussi été mise en évidence, la génération optique entraînant une modification notable du courant de drain.

Les capacités de mesure du pH sur de longues périodes des SGFET ayant été démontrées dans cette première grande partie, une seconde étape a consisté à démontrer l'intérêt d'une organisation matricielle des capteurs SGFET. Ceci a été rendu possible par le développement d'un système assurant principalement l'adressage de chaque SGFET mais aussi par les tests matriciels en solution. Cette dernière campagne de mesures a permis d'évaluer la dispersion des mesures au sein d'une matrice de capteurs.

### 13 Développement du système de mesure

Le développement d'un système autonome de mesures constitue la dernière phase de ce travail. L'objectif de ce système est de pouvoir caractériser rapidement une matrice de SGFET sans la nécessité d'un matériel de mesures coûteux et volumineux.

La figure 9 illustre le système développé. Il est constitué d'un module de multiplexage analogique permettant d'adresser chaque SGFET de la matrice, d'un dispositif de polarisation, d'un bloc de conversion analogique-numérique et d'un module de contrôle basée sur l'utilisation d'un microcontrôleur. Cette carte de contrôle permet de piloter l'adressage, la polarisation et la conversion d'une part et d'autre part d'assurer l'interface avec l'utilisateur via à un PC pour assurer la configuration et récupérer les données en vue d'effectuer un post-traitement si nécessaire et l'analyse.

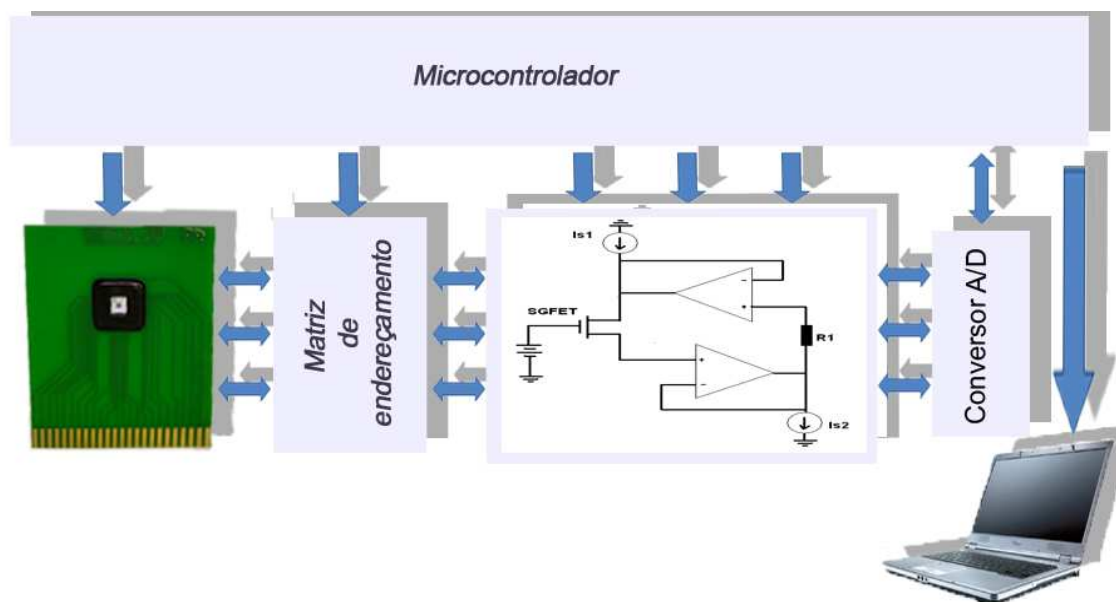


Figure 9 :Schéma du système autonome de mesures.

Le bloc de polarisation ayant été développé avant la fin des investigations portant sur le protocole de mesures, celui-ci reprend dans une première version, une architecture de test ISFET classique. En effet. Le transistor SGFET est polarisé par un courant  $I_{ds}$  constant, une tension indirecte  $V_{ds}$  et une tension de grille  $V_g$  constantes. La source et le drain du SGFET étant flottants, leurs valeurs évoluent pour maintenir l'équilibre tout en conservant un  $V_{ds}$  constant. Par conséquent, le potentiel mesuré sur la source du SGFET illustre le comportement de ce dernier lorsqu'il est plongé dans des solutions de différents pH. C'est pourquoi sur les tests matriciels impliquant la carte de première génération les sensibilités exprimées sont en mV/pH.

Ce système de mesures permet d'exploiter au mieux la redondance induite par une organisation matricielle. Comme, on a pu le voir précédemment, les SGFET constituant une matrice ne répondent pas tous de manière identique. Ce système permet donc de palier à ces différences en polarisant et en caractérisant chaque SGFET de manière indépendante.

De plus ce système permet d'agir sur de nombreux paramètres en termes de caractérisation et ceci indépendamment pour chaque SGFET constituant la matrice. Il est possible par exemple de définir le temps de polarisation, avant et après

l'acquisition, le nombre de d'acquisitions successives, le temps de repos entre chaque polarisation, le balayage de la matrice.

Ce système permet aussi d'inclure une phase de prétraitement, comme le calcul de la moyenne des acquisitions sur un ou plusieurs SGFET, l'exclusion d'un SGFET défectueux ou un filtrage lorsque les temps de mesures sont importants.

## 14 Mesures matricielles du pH

Pour illustrer, l'utilisation du système développé, des mesures ont été menées en utilisant une matrice 3 x 3. Une sensibilité comprise entre 590 mV / pH (figure 10a) et 715 mV / pH (figure 10b) a été relevée.

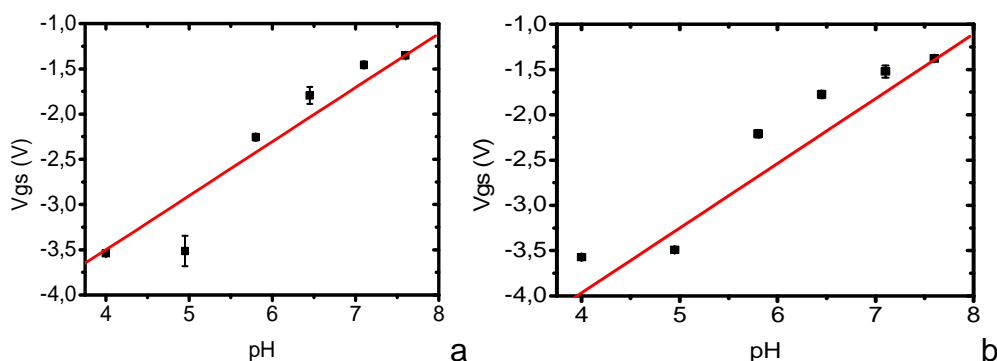


Figure 10 mesures avec deux différents transistors de la matrice SGFET ou on a trouvé une sensibilité de 590 mV / pH (A) et 715 mV / pH (B).

Cette valeur est 10 fois plus élevée que le potentiel de Nernst classiquement relevé dans la littérature. Nous supposons que cette sensibilité est due principalement à la distribution des charges dans la zone comprise entre la grille suspendue et le canal du transistor.

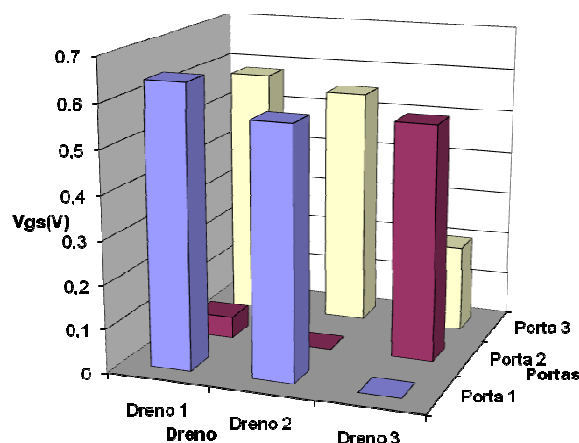


Figure 11 : Mesures de la matrice SGFET pour une solution à pH 4 pour une polarisation  $V_g = -3$  V,  $I_{ds} = -20$  uA et  $V_{ds} = -1$  V.

L'aspect matriciel permet l'élimination des transistors ayant un comportement anormal tout en ne remettant pas en cause la mesure. Par exemple, la figure 11 illustre cet aspect sur une matrice 3x3 à pH 4 où les mesures de 4 transistors ont pu ne pas être prises en compte.

La figure 12, présente la moyenne des valeurs mesurées après avoir exclu les 4 transistors. Ce prétraitement permet d'augmenter la sensibilité et le  $R^2$  et ainsi améliorer la fiabilité du système.

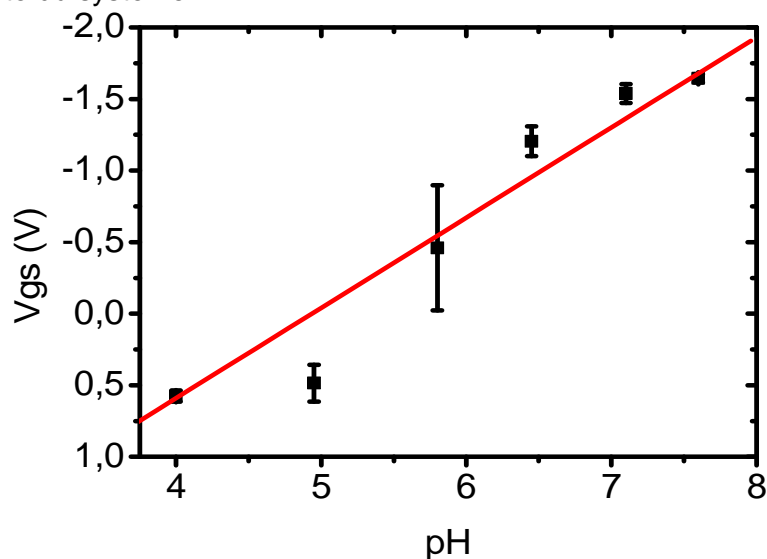


Figure 12 : Traitement des données avec la moyenne entre tous les transistors SGFET opérationnels de la matrice.

Ce système de mesures a été développé initialement pour des matrices 3x3 comme indiqué précédemment puis pour des matrices 7x7. Le système de mesure pour les matrices 7x7 n'étant pas pleinement opérationnel, nous avons décidé d'illustrer l'apport de l'architecture matricielle 7x7 par une simple mesure d'échantillonnage du courant de drain à  $V_{gs}$  et  $V_{ds}$  constants, protocole qui a montré toute son efficacité lors des tests de longues durées.

La figure 13 illustre la dispersion des courants de drain au sein d'une même matrice pour un pH 4,6.

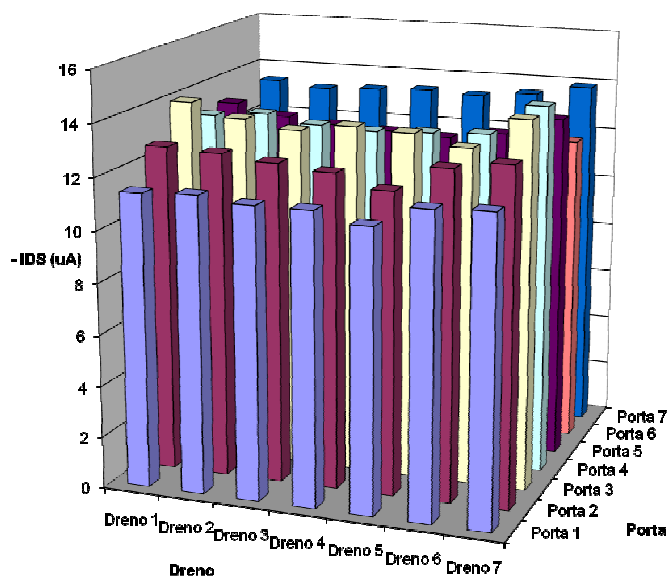


Figure 13 : Caractérisation d'une matrice 7x7 dans une solution avec un pH 4,6 pour  $V_{gs} = -3V$  et  $V_{ds} = -100 mV$ .

La figure 14 quant à elle présente la différence de courant mesuré pour chaque SGFET. Il apparaît donc que la différence de courant mesuré pour chacune des 2



solutions à pH 4,6 et pH 6,5 varie significativement entre les SGFET et principalement entre les lignes de cette matrice 7x7. Par exemple, la sensibilité moyenne de la ligne 3 est de l'ordre de  $4,4 \mu\text{A} / \text{pH}$  qui correspond à une sensibilité 4 fois supérieures à la ligne 1 ( $S \sim 0,96 \mu\text{A} / \text{pH}$ ).

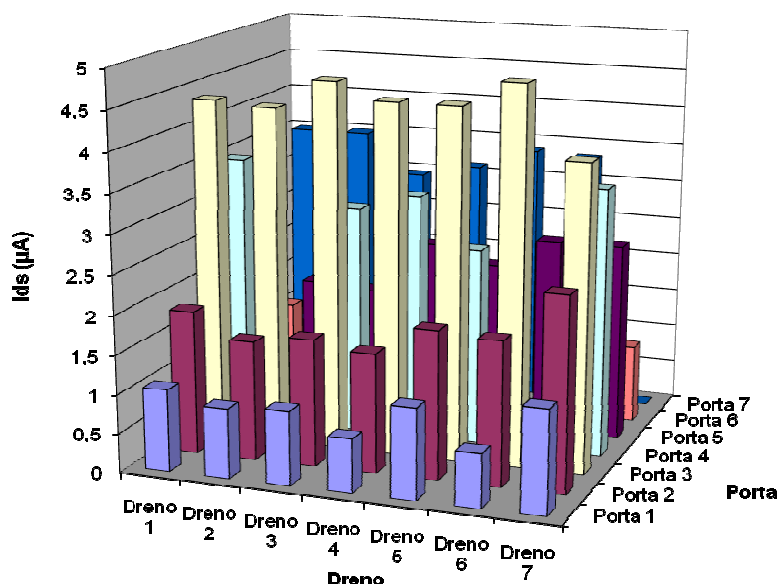


Figure 1 : Caractérisation d'une matrice 7x7 dans une solution avec un pH 4,6 et 6,5 pour  $V_{gs} = -3\text{V}$  et  $V_{ds} = -100 \text{mV}$ .  $I_{ds}$  représente la différence de courant mesuré pour chacune des 2 solutions.

Cette variation de sensibilité peut s'expliquer par le mode d'étalonnage choisi. En effet, le point de polarisation a été défini en fonction des caractéristiques du transistor central de la matrice. Comme nous l'avons observé et signalé précédemment, les transistors au sein même d'une même matrice ne possèdent pas tous le même comportement électrique. Il est à noter que le système de mesures développé permet de résoudre cet aspect puisque chaque transistor peut être polarisé indépendamment et différemment les uns des autres. Le principe consisterait donc à effectuer un premier balayage de l'ensemble de la matrice pour caractériser chaque transistor et ainsi définir le point de polarisation optimal pour chacun d'entre eux.

## 15 Conclusion

Ce travail de doctorat portant sur la conception et la mise en œuvre d'un système de mesures basé sur des dispositifs SGFET a permis de démontrer la possibilité d'utiliser un tel système pour la mesure de pH et pour la surveillance de la qualité de l'eau.

Les premiers transistors SGFET ont été caractérisés avec un courant  $I_{ds}$  et une tension  $V_{gs}$  constants et  $V_{ds}$  en fonction du temps. La sensibilité obtenue par ce biais est de  $30 \text{mV} / \text{pH}$  est donc considérée comme faible par rapport à celle de Nernst.

Un second protocole de mesures a été mis en œuvre consistant à relever  $I_{ds} = f(V_{gs})$  à  $V_{ds}$  constant et pour  $V_{gs}$  variant de  $5$  à  $-5 \text{V}$ . La sensibilité des transistors SGFET extraite pour différentes solutions et au maximum égale à  $449 \text{mV} / \text{pH}$ , ce qui était très prometteur. Par contre ce protocole ne permet pas d'assurer une fiabilité suffisante.

Afin de réduire les problèmes d'instabilité des transistors SGFET, nous avons proposé un nouveau protocole qui consiste à polariser à  $V_{gs}$  et  $V_{ds}$  constant et relever le courant  $I_{ds}$  en fonction du temps, ce qui a pour objectif de réduire l'effet des charges mobiles à la surface du  $Si_3N_4$ . Pour cela, deux méthodes ont été utilisées, une première avec une polarisation sur un temps de l'ordre de 50 mn et une seconde sur des temps beaucoup plus courts. Dans ce cas là, les SGFET sont polarisés durant 5 secondes et caractérisés à l'issue de ce temps. Cette dernière méthode a certes permis d'améliorer significativement la stabilité des mesures, mais du fait principalement du vieillissement prématuré des dispositifs et d'un point de polarisation arbitraire, il restait de quelques problèmes de reproductibilité.

Pour améliorer ce dernier aspect, une phase d'étalonnage a été développée pour définir le point de polarisation optimal à partir de la caractéristique de transfert  $I_{ds} = f(V_{gs})$  dont est extraite la transconductance. En effet la tension au maximum de cette transconductance ( $G_m$ ) en milieu acide définit le point de polarisation optimal du  $V_{gs}$ . Cette méthode a permis d'améliorer la reproductibilité de la sensibilité, cette dernière étant égale environ à  $6 \mu A/pH$ . Ce protocole de mesure a été validé par la suite dans une campagne de mesure permettant de suivre le pH de l'eau durant 16 heures puis 5 jours.

La dernière phase de ce travail a consisté à développer un système autonome de mesures des transistors SGFET organisés en matrice (3x3 et 7x7). Ce système permet une caractérisation individuelle, distincte et rapide pour chaque SGFET constituant la matrice d'une part et l'enregistrement pour une analyse ultérieure d'autre part. L'utilisation de ce système nous a permis d'obtenir des sensibilités comprises entre  $590 \text{ mV} / \text{pH}$  à  $715 \text{ mV} / \text{pH}$ , c'est-à-dire 10 fois plus élevées que le potentiel de Nernst. L'aspect matriciel du capteur permet ici d'utiliser principalement le caractère redondant, comme par exemple la possibilité de ne pas prendre en compte un transistor ayant des caractéristiques anormales, signe d'un vieillissement prématuré ou d'un dysfonctionnement.

**Résumé :**

La mesure du pH par des dispositifs microélectronique intégrés a été développée avec l'apparition des dispositifs de type ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor). Ces dispositifs sont limités par la loi de Nernst à des sensibilités de 60mV/pH. Le développement des micro-technologies a permis depuis, la réalisation de capteurs de type SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistor). Ces structures réalisé par micro-usinage de surface et procédés MOS classique permettent d'atteindre des sensibilités bien plus élevées.

Après un rappel des différentes méthodes de mesure du pH et leurs principes de bases, le document décrit les procédés de fabrication microélectronique des capteurs SGFET. Puis ce travail présente la conception et la mise en œuvre d'un système automatique de mesure du pH. Ce système est basé sur des capteurs SGFET disposés sous forme de matrices. Ce document expose tout d'abords les différentes options de polarisations des capteurs puis dans une seconde partie développe l'architecture du système de mesure ainsi que des premiers résultats matriciels.

Ainsi le protocole de mesure présentant le plus d'avantages s'avère ici être l'échantillonnage durant quelque secondes du courant de drain a tension de grille et de drain constante. Cette méthode a ainsi permis d'atteindre une reproductibilité dans la sensibilité au pH et une fiabilité dans le temps qui a même pu aboutir sur des mesures de l'ordre de 150 Heures.

La conception d'un système d'adressage et de mesure automatisé a quand a lui permis de profiter de l'aspect matriciel des capteurs pour opérer un traitement statistique des mesures et ainsi s'approcher d'un système pleinement opérationnel.

**Abstracts :**

PH measurement by integrated microelectronic devices has been developed with the advent of devices like ISFET (Ion Sensitive Field Effect Transistor). These devices are limited by Nernst law at 60mV/pH of sensitivities. With the development of micro-technology, the production of sensors type like SGFET (Suspended Gate Field Effect Transistor) became possible. These structures realized by surface micromachining and conventional MOS processes can achieve much higher sensitivity.

After a review of different methods of measuring pH and their basic principles, the document describes the manufacturing processes of microelectronics sensors SGFET. Then this work deals with the design and implementation of an automated measurement of pH system. This system is based on sensors SGFET arranged in a matrix. This manuscript presents firstly the various options of sensors bias and in a second part, it develops the system architecture. Finally first results on matrix are presented.

Thus the best measurement protocol to ensure reliability and good sensitivity here is a few seconds duration sampling of the drain current with a constant gate and drain voltage. This method has achieved reproducibility in the pH sensitivity and reliability over time that could even lead to measures of the order of 150 hours.

The design of an addressing and automated measurement system has allowed to take advantage of this matrix aspect by making statistical treatment of measurements and thus approach a fully operational system.