



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

SERGIO HENRIQUE FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO DE TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO COM PORTA
ESTENDIDA (EGFET) PARA QUANTIFICAÇÃO DA MASSA DE FÓSFORO
REMOVIDA DE PACIENTES RENAIIS CRÔNICOS NAS SESSÕES DE
HEMODIÁLISE**

CAMPINAS

2021

SERGIO HENRIQUE FERNANDES

**DESENVOLVIMENTO DE TRANSISTOR DE EFEITO DE CAMPO COM PORTA
ESTENDIDA (EGFET) PARA QUANTIFICAÇÃO DA MASSA DE FÓSFORO
REMOVIDA DE PACIENTES RENAI CRÔNICOS NAS SESSÕES DE
HEMODIÁLISE**

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, na Área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Orientador: LEANDRO TIAGO MANERA

Coorientador: HELDER JOSÉ CERAGIOLI

"Este exemplar corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Sergio Henrique Fernandes; orientado pelo Prof. Dr. Leandro Tiago Manera; e coorientado pelo Pesquisador Dr. Helder José Ceragioli;"

CAMPINAS

2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

F391d Fernandes, Sergio Henrique, 1966-
Desenvolvimento de transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET) para quantificação da massa de fósforo removida de pacientes renais crônicos nas sessões de hemodiálise / Sergio Henrique Fernandes. – Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Leandro Tiago Manera.
Coorientador: Helder José Ceragioli.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Transistores de efeito de campo. 2. Óxido de alumínio. 3. Hemodiálise. 4. Fosfatos. 5. Filmes finos. I. Manera, Leandro Tiago, 1977-. II. Ceragioli, Helder José. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Development of extended gate field effect transistor (EGFET) for quantification of phosphorus mass removed from chronic kidney patients in hemodialysis sessions

Palavras-chave em inglês:

Field effect transistor

Aluminum oxide

Hemodialysis

Phosphates

Thin films

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:

Leandro Tiago Manera [Orientador]

José Alexandre Diniz

Hudson Giovanni Zanin

Ricardo Cotrin Teixeira

Roberto Ribeiro Neli

Data de defesa: 29-01-2021

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-5954-4649>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/7983547445195555>



COMISSÃO JULGADORA – TESE DE DOUTORADO

Candidato: Sergio Henrique Fernandes RA: 960494

Data da Defesa: 29 de janeiro de 2021

Título da Tese: Desenvolvimento de Transistor de Efeito de Campo com Porta Estendida (EGFET) para Quantificação da Massa de Fósforo Removida de Pacientes Renais Crônicos nas Sessões de Hemodiálise

Prof. Dr. Leandro Tiago Manera

Prof. Dr. José Alexandre Diniz

Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin

Prof. Dr. Ricardo Cotrin Teixeira

Prof. Dr. Roberto Ribeiro Neli

A ata de defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no SIGA (Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese) e na Secretaria de Pós-graduação da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.



Dedico esse trabalho a Albany de
Castro Fernandes (in memoriam),
minha mãe.

*“No limite do eterno a vida é a
persistência da memória.”*



AGRADECIMENTOS

Primeiramente ao Prof. Dr. Leandro Tiago Manera por ter dado essa oportunidade em me orientar, pelo todo apoio fornecido na realização deste trabalho e pela confiança a mim atribuída;

Ao Pesquisador Dr. Helder José Ceragioli pela coorientação, pela disposição, pela disposição à ajuda, e contribuição na realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. José Alexandre Diniz, pela ajuda, pela contribuição na realização deste trabalho e pela dedicação;

Ao Prof. Dr. Rodrigo Bueno de Oliveira pela ajuda na realização deste trabalho;

Aos meus amigos de sala de estudo, por nossas discussões científicas, pelo amalgama de amizade criado e aos momentos de descontração;

A todos os funcionários do Centro de Componentes Semicondutores (CCS), que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho;

Ao Prof. Dr. Stanislav Mochkalev, Diretor do Centro de Componentes Semicondutores (CCS);

Ao Pesquisador Dr. Andrey Alaferdov;

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM);

A Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação (FEEC), Departamento de Semicondutores, Instrumentação e Fotônica (DSIF), Centro de Componentes Semicondutores (CCS);

Ao Assistente de Pesquisa Rafael Merlo do Laboratório de Pesquisas Fotovoltáicas (LPF/IFGW);

A Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR) Campi Campo Mourão, pela concessão do afastamento para a realização desse doutorado;

Ao Prof. Dr. Roberto Ribeiro Neli, e ao Prof. Dr. Fabiano Fruett pelo programa Dinter entre a UTFPR Campi Campo Mourão e a UNICAMP;

Ao diretor da UTFPR Campi Campo Mourão Prof. Dr. Heron Oliveira dos Santos Lima, pelo apoio e suporte aos professores e ao programa Dinter;

Ao Chefe do Departamento, Coordenador e Professores do Departamento Acadêmico de Física (DAFIS) da UTFPR Campi Campo Mourão, pelo apoio e suporte.



RESUMO

O trabalho a ser apresentado é o resultado da pesquisa sobre o transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET) que contribuiu para a avaliação do processo de hemodiálise no tratamento para pacientes renais crônicos. Trata-se de uma inovação, que permitirá ao médico nefrologista o controle do nível de fósforo no organismo do paciente renal crônico, e portanto um passo a mais na ciência médica com a contribuição do dispositivo EGFET fabricado. Substâncias em excesso como o fósforo são prejudiciais ao organismo, e o controle do nível sérico no paciente renal crônico, durante a hemodiálise, representa um desafio aos nefrologistas. O nível de fósforo no sangue acima do normal (hiperfosfatemia) está associado a casos de óbitos de pacientes renais crônicos. A partir desse problema então, foi desenvolvido um transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET) para ser utilizado na quantificação da massa de fósforo no dialisato total final extraída durante o processo de hemodiálise. Inicialmente para a fabricação do EGFET foi projetado e caracterizado capacitores metal-óxido-semicondutor (capacitor MOS) e dispositivo eletrólito-isolante-semicondutor (EIS) para as medidas de pH e para as medidas da concentração de fosfato em solução. Na fabricação dos capacitores MOS e dos dispositivos EIS, utilizou-se filmes finos de óxido de alumínio (Al_2O_3) depositado sobre uma estrutura composta de uma camada fina de óxido de silício (SiO_2) sobre o substrato de silício. Foram realizadas a caracterização estrutural do filme de Al_2O_3 , e a caracterização elétrica do capacitor MOS, que apresentou erros aproximados das curvas simuladas entre 4 e 7%, e do dispositivo EIS, que apresentou uma sensibilidade máxima de 182 mV/pH para as medidas de pH, e uma sensibilidade máxima de 347 mV/(mg/dL) para as medidas da concentração de fosfato em solução. O dispositivo EIS foi conectado à porta (*gate*) de um MOSFET comercial para formar o EGFET. Além disso, foi fabricado um eletrodo de referência contendo uma membrana íon-seletiva a base de poli álcool vinílico com inserção de ionóforo para o íon fosfato, para ser utilizado no EGFET. Os resultados obtidos das curvas da corrente de saturação I_{DS} e das curvas de V_{GS} em função da concentração de fosfato medida no intervalo de zero a 7 mg/dL no dialisato total final (DTF), e sensibilidade de 97 mV/(mg/dL), mostraram que o EGFET fabricado é uma solução inovadora nas medidas da concentração de fosfato no DTF em tempo real, e com a contribuição da quantificação da massa de fósforo que é removida do paciente renal crônico durante a sessão de hemodiálise. Isso permitirá ao médico nefrologista o controle do nível de fósforo no organismo do paciente renal crônico, e assim, evitando a hiperfosfatemia. Um circuito condicionador do sinal de resposta do EGFET



foi fabricado a fim de possibilitar a leitura das medidas da concentração de fosfato no DTF que são realizadas em tempo real. Com o circuito condicionador do sinal do EGFET foi obtida uma sensibilidade de 694 mV/(mg/dL), com uma margem de erro de 6%, e com leitura mínima na medida da concentração de fosfato de 0,4 mg/dL. Para comprovação do experimento, foi realizado teste do EGFET em amostra do DTF fornecida pelo Departamento de Clínica Médica (Nefrologia) da Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Estadual de Campinas, e o resultado obtido foi comparado com o realizado em laboratório, e que o resultado obtido com o EGFET apresentou inicialmente uma margem de erro de aproximadamente 15%. Essa diferença foi reduzida para aproximadamente 4,4% ajustando a tensão no eletrodo de referência do EGFET. Portanto, a metodologia proposta, o dispositivo sensor fabricado e o circuito obtido, possibilitaram uma solução inovadora na análise em tempo real da concentração do íon fosfato em pacientes nas sessões de hemodiálise.

PALAVRAS-CAHVES: Transistor de efeito de campo, óxido de alumínio, hemodiálise, fosfato, filmes finos.



ABSTRACT

The work to be presented is the result of research on the extended gate field effect transistor (EGFET) that contributed to the evaluation of the hemodialysis process in the treatment for chronic renal patients. It is an innovation that will allow the nephrologist to control the level of phosphorus in the body of the chronic kidney patient and therefore a further step in medical science with the contribution of the manufactured EGFET device. Excessive substances such as phosphorus are harmful to the body, and the control of serum levels in chronic renal patients during hemodialysis represents a challenge for nephrologists. The level of phosphorus in the blood above normal (hyperphosphatemia) is associated with cases of death in chronic renal patients. From this problem, an extended field effect transistor (EGFET) was developed to be used in the quantification of the phosphorus mass in the final total dialysate extracted during the hemodialysis process. Initially for the manufacture of EGFET, metal-oxide-semiconductor capacitors (MOS capacitors) and electrolyte-insulating-semiconductor (EIS) devices were designed and characterized for pH measurements and for measurements of phosphate concentration in solution. In the manufacture of MOS capacitors and EIS devices, thin films of aluminum oxide (Al_2O_3) deposited on a structure composed of a thin layer of silicon oxide (SiO_2) on the silicon substrate were used. The structural characterization of the Al_2O_3 film was carried out, and the electrical characterization of the MOS capacitor, which showed approximate errors of the simulated curves between 4 and 7%, and the EIS device, which showed a maximum sensitivity of 182 mV/pH for the measurements of pH, and a maximum sensitivity of 347 mV/(mg/dL) for measurements of phosphate concentration in solution. EIS device was connected to the gate of a commercial MOSFET to form the EGFET. In addition, a reference electrode was manufactured containing an ion-selective membrane based on polyvinyl alcohol with ionophore insertion for the phosphate ion, to be used in EGFET. The results obtained from the curves of the I_{DS} saturation current and the V_{GS} curves as a function of the phosphate concentration measured in the range of zero to 7 mg/dL in the final total dialysate (FTD), and sensitivity of 97 mV/(mg/dL), showed that EGFET manufactured is an innovative solution in the measurement of phosphate concentration in FTD in real time, and with the contribution of quantification of the phosphorus mass that is removed from the chronic renal patient during the hemodialysis session. This will allow the nephrologist to control the level of phosphorus in the body of the chronic kidney patient, and thus avoid hyperphosphatemia. A conditioner circuit of the EGFET response signal was manufactured and connected to an Arduino, in order to allow the



reading of the phosphate concentration measurements in the FTD that are performed in real time, in which in this conditioner circuit of the EGFET signal was obtained a sensitivity of 694 mV/(mg/dL), with a margin of error of 6%, and with a minimum reading in the measurement of the phosphate concentration of 0,4 mg/dL. To prove the experiment, an EGFET test was performed on a FTD sample provided by the Department of Clinical Medicine (Nephrology) at the Faculty of Medical Sciences of the State University of Campinas, and the result obtained was compared with that performed in the laboratory, and that the result obtained with EGFET presented an error margin of approximately 15%. This difference was reduced to approximately 4.4% by adjusting the voltage at the EGFET reference electrode. Therefore, the proposed methodology, the sensor device manufactured and the circuit obtained, allowed an innovative solution in the real-time analysis of the concentration of phosphate ion in patients in hemodialysis sessions.

KEY-WORDS: Field effect transistor, aluminum oxide, hemodialysis, phosphate, thin films.



LISTA DE FIGURAS

Figura-1: Ilustra a diferença entre o MOSFET e o ISFET e apresenta um diagrama eletrônico comum para ambos os dispositivos.	22
Figura-2: Ilustra o dispositivo EGFET, composto por um MOSFET conectado a um sensor	23
Figura-3: Ilustração do ciclo de filtragem do sangue através do dialisador	28
Figura-4: Ilustração da localização das glândulas paratireóides	29
Figura-5: Ilustração do ponto de coleta das amostras do dialisato total final para dosagem de fósforo	30
Figura-6: Ilustração de um capacitor MOS.....	33
Figura-7: Comparação qualitativa entre um capacitor MOS e o capacitor de placas paralelas em função da tensão aplicada.....	34
Figura-8: Estrutura de Bandas do Capacitor MOS ideal	35
Figura-9: Diagrama de bandas de energia e de cargas espaciais para um capacitor MOS.....	36
Figura-10: Estrutura do dispositivo eletrólito isolante semiconductor (EIS)	40
Figura-11: Curva capacitância por tensão do dispositivo EIS	41
Figura-12: Curva da tensão de banda plana tensão do dispositivo EIS em função da variação de pH.....	42
Figura-13: Representação de um MOSFET de canal N	45
Figura-14: Simbologia da representação das classes de MOSFETs	46
Figura-15: Circuito de polarização de um MOSFET de canal N (a), e de um MOSFET de canal P (b).....	48
Figura-16: Transistor MOS operando na região de corte	48
Figura-17: Transistor MOS operando na região de triodo.....	49
Figura-18: Transistor MOS operando na região de saturação	50
Figura-19: Principais curvas características de um transistor MOS tipo enriquecimento: (a) Curva I_{DS} versus V_{DS} , (b) curva I_{DS} versus V_{GS} de um MOSFET canal N, (c) curva I_{DS} versus V_{DS} , e (d) curva I_{DS} versus V_{GS} de um MOSFET canal P	51
Figura-20: Esquema da estrutura de um ISFET	52
Figura-21: Modelo dos sítios de ligação.....	53
Figura-22: Macro modelo do ISFET	56
Figura-23: Modelo esquemático da interface óxido/eletrólito e a camada de Helmholtz, e a distribuição de potencial entre o eletrodo de referência, eletrólito e o material isolante de porta.....	56



Figura-24: Representação de um EGFET	60
Figura-25: Célula unitária da alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), estrutura de coríndon com átomos de alumínio e oxigênio formando uma rede cristalina hexagonal compacta, com átomos de alumínio nas posições octaédricas	65
Figura-26: Estrutura de plano compacto da alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)	65
Figura-27: Célula unitária da alumina gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), estrutura de espinélio com átomos de alumínio em sítios tetraédricos com número de coordenação igual a 4, e octaédricos com número de coordenação igual a 6	66
Figura-28: Modelo para conexão de unidades bases da alumina amorfo	67
Figura-29: Processo por <i>sputtering</i>	69
Figura-30: Esquema básico de uma câmara para o processo de <i>sputtering</i> reativo	69
Figura-31: Processo de deposição de Al_2O_3 por ALD. (a) Introdução do TMA na câmara; (b) reação do TMA com grupos hidroxilas na superfície do substrato; (c) superfície passivada com TMA; (d) introdução do vapor de água; (e) oxigênio combina com o alumínio liberando grupos metil; (f) grupos hidroxilas passivam a superfície para iniciar um novo ciclo	71
Figura-32: Curvas de energia potencial para adsorção física e adsorção química	73
Figura-33: Formação dos sítios de ativos de Lewis na estrutura superficial da alumina	77
Figura-34: Mecanismo de adsorção química de fosfato pelo óxido de alumínio	77
Figura-35: Representação da estrutura molecular resultante da adsorção química do íon fosfato no óxido de alumínio	78
Figura-36: Representação esquemática dos componentes envolvidos na resposta do ISE de membrana polimérica	79
Figura-37: Esquema de polimerização para obtenção de uma membrana catiônica	80
Figura-38: Etapas para obtenção de uma membrana aniônica	81
Figura-39: Fórmula estrutural do PVA	82
Figura-40: Estrutura molecular do composto orgânico dietilenotriamina	83
Figura-41: Ilustração de um capacitor MOS	84
Figura-42: Medida da resistividade da lâmina	85
Figura-43: Oxidação seca da lâmina	86
Figura-44: Amostra com óxido de alumínio depositado	87
Figura-45: Deposição do eletrodo superior	88
Figura-46: Camada de fotorresiste aplicada sobre o eletrodo superior	88
Figura-47: Máscara para fotogração da delimitação do eletrodo superior	89



Figura-48: Incidência da luz ultravioleta sobre a máscara.....	89
Figura-49: Amostra com excesso de fotorresiste removido.....	89
Figura-50: Amostra após a corrosão do alumínio que não foi protegido pelo fotorresiste ...	90
Figura-51: Amostra após a remoção do restante de fotorresiste	90
Figura-52: Deposição do eletrodo inferior.....	90
Figura-53: Representação de um dispositivo EIS	92
Figura-54: Deposição do fotorresiste SU8-2005 sobre o óxido de alumínio.....	92
Figura-55: Fotografação sobre o fotorresiste SU8-2005 com luz ultravioleta.....	93
Figura-56: Dispositivo EIS finalizado	93
Figura-57: Máscara utilizada para a fotografação do fotorresiste SU8 no dispositivo EIS, onde as áreas de abertura no fotorresiste tem um diâmetro de 4 mm.....	94
Figura-58: Foto do dispositivo EIS concluído	94
Figura-59: Circuito elétrico que compõem o dispositivo EGFET fabricado.....	95
Figura-60: Estrutura molecular do glutaraldeído	96
Figura-61: (a) Ilustração do eletrodo de referência, (b) fotografia do eletrodo de referência utilizado no dispositivo EIS do EGFET fabricado.....	97
Figura-62: Resultado da espectroscopia <i>Raman</i> da camada de óxido de alumínio no substrato de silício usando um comprimento de onda de 325 nm.....	99
Figura-63: Resultado da espectroscopia <i>Raman</i> da camada de óxido de alumínio no substrato de silício usando um comprimento de onda de 514 nm.....	100
Figura-64: Imagem ilustrativa do equipamento utilizado na espectrometria dispersiva de energia.....	100
Figura-65: Espectro EDS de filme de Al ₂ O ₃ depositado por <i>sputtering</i> reativo sobre Si ...	101
Figura-66: Representação esquemática do princípio de funcionamento da medida por AFM.....	102
Figura-67: Imagem de uma haste de silício, mostrando em detalhe a região da ponta.....	103
Figura-68: Imagem de AFM de filme de Al ₂ O ₃ obtido por <i>sputtering</i> reativo, (a) topologia 2D com área de 2 μm ² ; (b) topologia 2D com área de 1 μm ² ; (c) topologia 3D com área de 2 μm ² ; e (d) topologia 3D com área de 1 μm ²	104
Figura-69: Geometria de um difratômetro de raios X	105
Figura-70: Resultado do difratograma de raios-X do filme de óxido de alumínio obtido por <i>sputtering</i> reativo	106



Figura-71: Difratoograma do filme de alumínio, onde as linhas verticais correspondem à localização dos picos da estrutura cristalográfica do alumínio (JCPDS-ICDD 2003 N° 89-2769)	107
Figura-72: Resultado do difratograma de raios-X do filme de óxido de alumínio obtido por ALD	108
Figura-73: Esquema de um equipamento de XPS do grupo de Física de Superfícies da Unicamp	109
Figura-74: Representação esquemática do processo XPS, onde, as três linhas de baixo, E_1 , E_2 e E_3 , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as três linhas de cima, E_4 , E_5 e E_6 , representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada.....	109
Figura-75: Espectro exploratório de XPS de uma amostra formada por um substrato de silício contendo uma camada de Al_2O_3	111
Figura-76: Curva capacitância por tensão medida e simulada dos capacitores MOS (a), (b), (c), e (d).....	114
Figura-77: Curva capacitância por tensão do capacitor MOS em função do tempo de recozimento	115
Figura-78: Curva capacitância por tensão do capacitor MOS em função da frequência do sinal AC.....	115
Figura-79: Foto do dispositivo EIS na estação de testes para a caracterização elétrica.....	117
Figura-80: Curva capacitância normalizada por tensão em função do pH das medidas realizadas no dispositivo EIS (a), (b), (c), e (d).....	119
Figura-81: Curva V_{FB} em função do pH utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EIS (a), (b), (c), e (d).....	120
Figura-82: Indicação das áreas do dispositivo EIS que foram afetadas pelo contato com soluções tampão menores que pH 4 e maiores que pH 10.....	121
Figura-83: Curva capacitância normalizada por tensão em função da concentração de fosfato em solução das medidas realizadas nos dispositivos EIS (a), (b), (c), e (d)	122
Figura-84: Curva V_{FB} em função da concentração de fosfato utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EIS (a), (b), (c), e (d).....	123
Figura-85: Curvas, (a) I_{DS} por V_{DS} , e (b) I_{DS} por V_{GS} do MOSFET modelo IRF540 utilizado no EGFET	124



Figura-86: Esquemático do EGFET utilizado na caracterização elétrica das medidas de pH.....	125
Figura-87: Curvas I_{DS} por V_{DS} em função do pH das medidas realizadas no EGFET	126
Figura-88: Curvas I_{DS} em função do pH das medidas realizadas no EGFET.....	127
Figura-89: Curvas I_{DS} por V_{GS} em função do pH das medidas realizadas no EGFET	127
Figura-90: Curva V_{GS} em função do pH utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EGFET	128
Figura-91: Esquemático do EGFET utilizado na caracterização elétrica das medidas da concentração de fosfato.....	129
Figura-92: Curvas I_{DS} por V_{DS} em função da concentração de fosfato em água deionizada, das medidas realizadas no EGFET	130
Figura-93: Curvas I_{DS} em função da concentração de fosfato em água deionizada, realizadas no EGFET	131
Figura-94: Curvas I_{DS} por V_{GS} em função da concentração de fosfato em água deionizada, das medidas realizadas no EGFET	131
Figura-95: Curva V_{GS} em função da concentração de fosfato em água deionizada utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EGFET	132
Figura-96: Curvas I_{DS} por V_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, das medidas realizadas no EGFET	133
Figura-97: Curvas I_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, realizadas no EGFET	134
Figura-98: Curvas I_{DS} por V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, das medidas realizadas no EGFET	134
Figura-99: Curva V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EGFET	135
Figura-100: Curvas I_{DS} por V_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, das medidas realizadas no EGFET, após um período de 45 a 60 minutos	136
Figura-101: Curvas I_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, realizadas no EGFET, após um período de 45 a 60 minutos.....	136
Figura-102: Curvas I_{DS} por V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, das medidas realizadas no EGFET, após um período de 45 a 60 minutos	137



Figura-103: Curva V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EGFET, nas medidas realizadas após um período de 45 a 60 minutos	137
Figura-104: Ponto de drenagem da máquina de hemodiálise	138
Figura-105: (a) Curvas I_{DS} por V_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF das amostras (A) e (B), (b) curva I_{DS} por V_{DS} ajustada para a amostra (A)	139
Figura-106: Circuito condicionador do sinal de saída do EGFET	140
Figura-107: Ilustração da placa de circuito impresso do circuito condicionador do sinal de saída do EGFET.....	141
Figura-108: Circuito do sistema de aquisição e de leitura das medidas da concentração de fosfato em tempo real.....	141
Figura-109: Gráfico das medidas da concentração de fosfato no DTF em tempo real em função da tensão de saída (V_{OUT}) do circuito condicionador do sinal de saída do EGFET...	142
Figura-110: Ilustração da célula a ser utilizada na implementação do dispositivo EIS para a realização das medidas da concentração de fosfato no DTF em tempo real pelo EGFET ..	143
Figura-111: Ilustração das conexões da célula do dispositivo EIS no sistema de medidas	143
Figura-112: Bomba de infusão volumétrica para medida e controle do fluxo de solução ..	143
Figura-113: Ilustração da implementação da bomba de infusão volumétrica e do dispositivo final no processo de hemodiálise.....	144
Figura-114: Imagem do circuito condicionador do EGFET em funcionamento	144



LISTA DE TABELAS

Tabela-1: Sensibilidade de cada um dos principais óxidos empregados em ISFET	59
Tabela-2: Densidade, fase e número de coordenação para aluminas	68
Tabela-3: comparação das propriedades dos filmes produzidos por ALD em relação aos produzidos por sputtering reativo	72
Tabela-4: Condições de deposição dos óxidos de alumínio por <i>sputtering</i> reativo	87
Tabela-5: Condições de deposição de alumínio para a obtenção do eletrodo superior	88
Tabela-6: Condições de deposição de alumínio para a obtenção do eletrodo inferior	91
Tabela-7: Resultados da elipsimetria dos filmes de Al ₂ O ₃	98
Tabela-8: Emissão de energia de raios-X, de filme de Al ₂ O ₃ depositado por <i>sputtering</i> reativo sobre Si.....	101
Tabela-9: Análise de dados da imagem de AFM	104
Tabela-10: Energia de ligação dos elementos químicos da análise da amostra por XPS.....	111
Tabela-11: Resultados dos parâmetros extraídos das medidas do capacitor MOS	112
Tabela-12: Parâmetros dos dispositivos EIS	118
Tabela-13: Parâmetros dos dispositivos EIS utilizado no EGFET.....	124
Tabela-14: Parâmetros do resultado da análise laboratorial da amostra do DTF.....	138



LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

MOSFET	Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo Metal-Óxido-Semicondutor);
ISFET	Ion Sensitive Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo Sensível à Íons
EGFET	Extended Gate Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo com Porta Estendida);
ALD	Atomic Layer Deposition (Deposição por Camadas Atômicas);
PVA	Poli Álcool Vinílico
EOT	Espessura equivalente ao óxido de silício;
AFM	Atomic Force Microscopy (Microscopia de Força Atômica);
CCS	Centro de Componentes Semicondutores;
DRX	Difração de Raios-X;
DSIF	Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica;
DTF	Dialisato total final;
MOS	Metal-Óxido-Semicondutor;
PTH	Hormônio da paratireóide;
TCE	Tricloroetileno;
RCA	Radio Corporation of America;
EDS	Espectrometria dispersiva de energia;
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X;
pH	Potencial hidrogênionico;
V_{DF}	Volume do dialisato final;
V_{UF}	Volume do ultrafiltrado;
V_{DS}	Tensão de fonte e dreno;
I_{DS}	Corrente de fonte e dreno;
V_{GS}	Tensão de fonte e porta;
V_G	Tensão de porta;
V_T	Tensão de Limiar;
V_{FB}	Tensão de banda plana;
μ	Mobilidade;
η	Índice de refração;



L	Comprimento do canal;
W	Largura do canal;
Q_{EF}/q	Densidade de carga efetiva no óxido;
C_{OX}	Capacitância do óxido;
t_{OX}	Espessura do óxido;
κ_{OX}	Constante dielétrica relativa do óxido;
ϵ_{OX}	Permissividade elétrica do óxido;
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo;
ϵ_{Si}	Permissividade elétrica do silício
ϕ_{MS}	Diferença de potencial entre as funções trabalho do metal e a do silício;
ϕ_{FM}	Potencial de Fermi;
C_P	Concentração de fósforo;
$N_{A/D}$	concentração de dopantes do substrato;
AC	Sinal senoidal;
q	Carga elétrica;
e	Carga elétrica elementar;
T	Temperatura;
k	Constante de Boltzmann;
C_{FB}	Capacitância de banda plana;
n	Concentração de portadores;
A	Área de superfície;
Φ_M	Função trabalho do metal;
Φ	Função trabalho
ϕ	Potencial
χ_{Si}	Afinidade eletrônica do silício;
E_{FM}	Nível de energia de Fermi;
E_V	Nível de energia da banda de valência;
E_C	Nível de energia da banda de condução;
EIS	Eletrólito-Isolante-Semicondutor;
V_{REF}	Tensão de referência;
E_{REF}	Tensão do eletrodo de referência;
β	Parâmetro adimensional;



SUMÁRIO

CAPÍTULO 1	22
1. INTRODUÇÃO	22
1.1. OBJETIVO	25
1.2. PROCEDIMENTOS INICIAIS	25
1.3. JUSTIFICATIVA	26
1.4. APRESENTAÇÃO DA TESE	32
CAPÍTULO 2	33
2. DISPOSITIVO MOS	33
2.1. CAPACITOR MOS	33
2.2. DISPOSITIVO EIS	40
2.3. MOSFET	44
2.3.1. FUNCIONAMENTO DO MOSFET.	46
2.3.2. OPERAÇÃO DO MOSFET	48
2.3.3. CURVAS CARACTERÍSTICAS DO MOSFET	51
2.4. ISFET	52
2.4.1. TEORIA DE MODELO DOS SÍTIOS DE LIGAÇÃO	53
2.4.2. OPERAÇÃO DO ISFET	54
2.4.3. SENSIBILIDADE DO ISFET	58
2.4.4. SELETIVIDADE DO ISFET	59
2.5. EGFET.....	60
2.6. FILMES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO	63
2.7. FILMES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO OBTIDOS POR SPUTTERING REATIVO.....	68
2.8. FILMES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO OBTIDOS POR ALD	70
2.9. PROCESSO DE ADSORÇÃO	72
2.10. ADSORÇÃO DO ÍON FOSFATO NO ÓXIDO DE ALUMÍNIO.....	75
2.11. MEMBRANA POLIMÉRICA ÍON-SELETIVA	78
2.12. MEMBRANAS ÍON SELETIVAS DE POLI ÁLCCOL VINÍLICO.....	81
CAPÍTULO 3	84
3. MATERIAIS E MÉTODOS	84
3.1. FABRICAÇÃO DO CAPACITOR MOS	84
3.2. FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO EIS	91
3.3. FABRICAÇÃO DO EGFET	95



3.4. FABRICAÇÃO DA MEMBRANA POLIMÉRICA ÍON-SELETIVA.....	95
CAPÍTULO 4	98
4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL	98
4.1. ELIPIOMETRIA	98
4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN	99
4.3. ESPECTROMETRIA DISPERSIVA DE ENERGIA	100
4.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA	102
4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	105
4.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X	108
CAPÍTULO 5	112
5. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA	112
5.1. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS CAPACITORES MOS.....	112
5.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS DISPOSITIVOS EIS.....	117
5.2.1. MEDIDAS DE pH	117
5.2.2. MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO.....	121
5.3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO EGFET	123
5.3.1. MEDIDAS DE pH	125
5.3.2. MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO.....	128
5.3.3. MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO NO DTF	132
5.3.4. CALIBRAÇÃO E TESTES DO EGFET	138
5.3.5. CIRCUITO CONDICIONADOR DO SINAL DO EGFET.....	140
CAPÍTULO 6	146
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS	146
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	149
8. ANEXOS	167
8.1. DATASHEET MOSFET IRF540.....	167
8.2. CÓDIGO DO PROGRAMA SILVACO UTILIZADO NAS SIMULAÇÕES DO CAPACITOR MOS	170
8.3. CÓDIGO UTILIZADO NO ARDUINO PARA A AQUISIÇÃO DO SINAL DE SAÍDA DO CIRCUITO CONDICIONADOR DO EGFET.....	172
9. PRODUÇÃO CIENTÍFICA	173

CAPÍTULO 1

Este capítulo apresenta uma breve introdução sobre o desenvolvimento de um transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET- *Extended Gate Field Effect Transistor*). Como um dispositivo existente pode ser modificado e usado na ideia inovadora de medir a concentração de fosfato em tempo real, e com a contribuição de quantificar a massa de fósforo removida dos pacientes renais crônicos no processo de hemodiálise, e a justificativa (motivação) do estudo do assunto apresentado.

1. INTRODUÇÃO

O estudo e o desenvolvimento de sensores químicos, atualmente tem se intensificado com diversas aplicações nos campos industrial, ambiental e biomédico [1]-[7]. Muitos trabalhos destacam-se pela constante procura de aperfeiçoamento e inovação nessa ampla área de atuação, incluindo o transistor de efeito de campo sensível a íons (ISFET) (acrônimo de *Ion-Sensitive Field Effect Transistor*), [8]-[11]. Esta tecnologia permite a produção em massa dos dispositivos, tornando-os de baixo custo [5], [8], [10]-[14]. No campo dos sensores de estado sólido, destacam-se aqueles construídos com tecnologia microeletrônica [15]. O ISFET é um dos mais investigados sensores químicos baseado no transistor de efeito de campo com estrutura metal-óxido-semicondutor (MOSFET) (acrônimo de *Metal-Oxide-Semiconductor Field Effect Transistor*), inventado em 1970 [16], em que sua principal característica é a ausência do contato metálico da porta como em um transistor de efeito de campo convencional. A Figura 1 ilustra essa diferença e apresenta uma configuração elétrica comum para ambos os dispositivos.

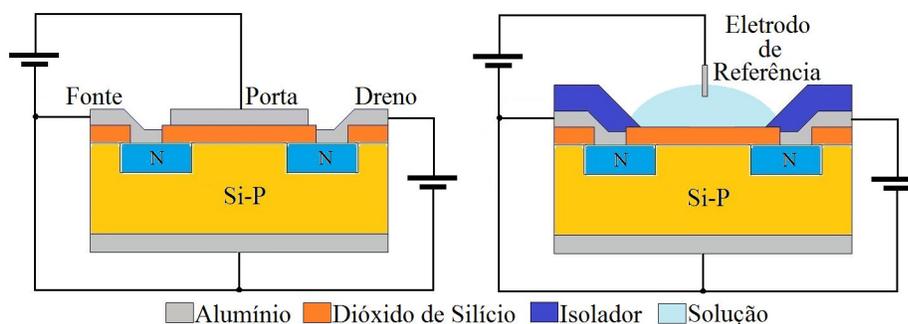


Figura-1: Ilustra a diferença entre o MOSFET e o ISFET e apresenta uma configuração elétrica comum para ambos os dispositivos.

Assim, na Figura 1 podemos notar as regiões de fonte e dreno e os contatos de

porta, fonte, dreno e substrato para o transistor convencional, e a substituição do contato de porta pelo eletrodo de referência no ISFET.

Uma das principais aplicações do ISFET consiste na medida do pH de um eletrólito [16], uma vez que a tensão de limiar do mesmo varia linearmente com o pH da solução. Juntamente com outros sensores, o ISFET possui uma ampla gama de aplicações em sistemas de sensores e atuadores, sistemas de realimentação, medidas dinâmicas, dentre outras [17]. O ISFET pode apresentar diferentes materiais como dielétrico de porta de acordo com a aplicação do dispositivo. Sua sensibilidade depende do material dessa camada de porta em contato com o eletrólito. Dentre os materiais mais utilizados se destacam o óxido de silício (SiO_2), o nitreto de silício (Si_3N_4), o óxido de alumínio (Al_2O_3), o óxido de tântalo (Ta_2O_5) e a estrutura $\text{Si/SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$ [18]-[21]. O ISFET trabalha com o auxílio de um eletrodo de referência, como mostrado na Figura 2. Um eletrodo de referência deve promover um potencial fixo que não varia [22], apresentar estabilidade, reprodutibilidade, reversibilidades termodinâmica e química, dentre outras características [23]. Dentre os eletrodos de referência mais comuns estão o de calomelano (Hg/HgCl) e o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Além destes eletrodos comerciais, pseudoeletrodos podem ser utilizados em substituição aos eletrodos de referência comerciais pela sua maior compatibilidade com a integração em circuitos integrados [6], [20], [24].

Mais recentemente surgiu um novo dispositivo similar ao ISFET, o transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET - *Extended Gate Field Effect Transistor*) [25]. Nesse dispositivo, um sensor liga-se eletricamente ao terminal de um transistor de efeito de campo (MOSFET), como ilustra a Figura 2. Garantindo ao EGFET flexibilidade, uma vez que o eletrodo de referência pode ser substituído outro, e os transistores usados são acessíveis e reutilizáveis, tornando-se um ótimo sensor.

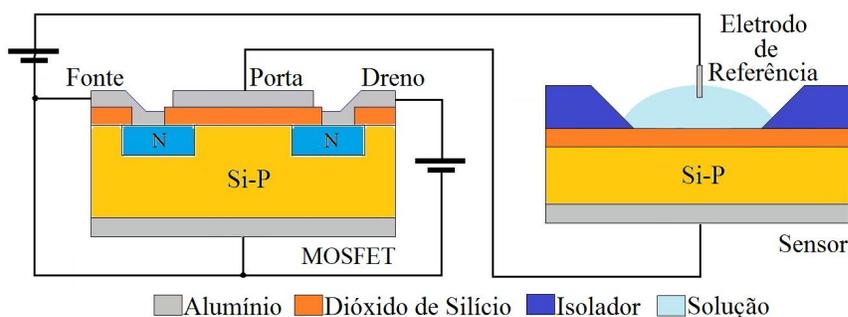


Figura-2: Ilustra o dispositivo EGFET, composto por um MOSFET conectado a um sensor.

Quando o sensor é colocado em contato com a solução, os íons presentes na solução interagem com a superfície sensível do sensor sendo adsorvidas. O potencial gerado pelos íons adsorvidos modula a tensão na porta do transistor e, desta maneira, pode-se determinar a concentração dos íons presentes na solução de acordo com a magnitude da resposta do transistor [26].

Nessa pesquisa, inicialmente foram construídos capacitores MOS (Metal-Óxido-Semicondutor) e dispositivos EIS (Eletrólito-Isolantes-Semicondutor) para avaliar e analisar o óxido mais viável para ser utilizado nas medidas da concentração de fosfato. No primeiro caso foi utilizado um filme composto de duas camadas, sendo uma de óxido de silício (SiO_2) e outra de óxido de alumínio (Al_2O_3), ou seja, obtendo um dielétrico formado por $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ depositado sobre substrato de silício (Si), e assim, obtendo-se a estrutura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$. O SiO_2 foi obtido por oxidação seca em forno térmico convencional e o Al_2O_3 foi obtido de duas maneiras, por evaporação catódica (*sputtering*) e por ALD (*Atomic Layer Deposition*). Também foi desenvolvida uma membrana íon-seletiva composta por poli álcool vinílico (PVA) com adição de dietilenotriamina, para se comportar como ionóforo do íon fosfato, e ser utilizada no eletrodo de referência. Os filmes foram caracterizados estruturalmente através de elipsometria (medida da espessura e índice de refração), espectroscopia *Raman* (análise de ligações químicas), microscopia de força atômica (medida de rugosidade de superfície) e difração de raios-X (análise da estrutura cristalina). A caracterização elétrica foi realizada com os capacitores MOS, com os dispositivos EIS e com o EGFET. Dos capacitores MOS foram obtidas as medidas capacitância versus tensão, para a extração dos valores de espessura da camada de óxido equivalente (EOT), constante dielétrica e densidade de carga efetiva. Do gráfico da corrente versus tensão, foi obtida a corrente de fuga pelo dielétrico. Dos dispositivos EIS foram obtidas as medidas capacitância versus tensão para soluções tampão de diferentes pH, e também foram obtidas as medidas capacitância versus tensão para soluções com diferentes concentrações de fosfato. Para a caracterização elétrica do EGFET foram realizadas medidas de pH e medidas da concentração de fosfato em solução. Para as medidas de pH, foram obtidas curva de corrente de fonte e dreno (I_{DS}) versus a tensão de fonte e dreno (V_{DS}), e curva I_{DS} versus V_{GS} utilizando soluções tampão de pH 4, 7 e 10. Para as medidas da concentração de fosfato em solução, foram obtidas curva de corrente de fonte e dreno (I_{DS}) versus a tensão de fonte e dreno (V_{DS}), e curva I_{DS} versus V_{GS} utilizando soluções com concentração de fosfato no DTF entre zero e 7 mg/dL. Na caracterização elétrica do EGFET, foi utilizando um eletrodo de referência composto por um fio de cobre inserido em

uma membrana íon-seletiva formada pelo poli álcool vinílico (PVA) com adição de dietilenotriamina (ionóforo para o íon fosfato). O ionóforo é composto por uma molécula que se liga ao íon primário, que nesse caso é o íon fosfato. Todas as caracterizações elétricas foram realizadas utilizando um analisador de parâmetros de semicondutores do laboratório do CCSNano (Centro de Componentes Semicondutores).

1.1. OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho foi o desenvolvimento de um transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET - *Extended Gate Field Effect Transistor*), com a aplicação inédita de ser capaz de medir em tempo real a concentração de íon fosfato em líquido pós-hemodiálise (líquido esse drenado da máquina de hemodiálise chamado de dialisato total final).

Como parte integrante do objetivo, foi desenvolvido um dispositivo EIS (Eletrólito-Isolante-Semicondutor) sensível ao íon fosfato para ser conectado à porta do EGFET, e como eletrodo de referência do dispositivo EIS, foi desenvolvido um eletrodo íon-seletivo para o fosfato.

Também é objetivo deste trabalho, o projeto de circuitos eletrônicos para o condicionamento do sinal de saída para o dispositivo EGFET de baixo custo. Este dispositivo pode ser conectado à máquina de hemodiálise e permitir a leitura da medida da concentração de fosfato no dialisato total final, em tempo real, e assim, possibilitar ao médico nefrologista quantificar a massa de fósforo que é removida do paciente renal crônico durante a sessão de hemodiálise.

Esses desenvolvimentos pretendem contribuir para a ciência médica a fim de minimizar os efeitos danosos que o nível elevado de fósforo no sangue (hiperfosfatemia) trazem ao paciente renal crônico, como a calcificação de veias e artérias.

1.2. PROCEDIMENTOS INICIAS

Para o desenvolvimento do EGFET, foram avaliados e selecionados materiais a base de óxidos isolantes para compor o dielétrico de porta do EGFET que apresentassem afinidade eletrônica com o íon fosfato. O óxido de alumínio (Al_2O_3) foi o material selecionado, e estudado para ser utilizado na porta estendida do EGFET. Para essa primeira análise de avaliação, inicialmente foram fabricados capacitores MOS, permitindo através de caracterização elétrica, e com auxílio de programas como CXVNEW (programa desenvolvido

no Centro de Componentes Semicondutores – CCS da UNICAMP) e Silvaco, analisar diferentes parâmetros do óxido como: constante dielétrica (ϵ_{OX}), cargas efetivas (Q_{EF}/q), espessura do óxido equivalente (EOT), tensão de banda (V_{FB}), tensão de limiar (V_T), e função trabalho do metal-silício (Φ_{MS}).

Para avaliar o comportamento do Al_2O_3 em relação as medidas de pH e da afinidade eletrônica do Al_2O_3 com o fosfato em solução, foram também fabricados dispositivos Eletrólito-Isolante-Semicondutor (EIS), e com os resultados da caracterização elétrica como capacitância por tensão em função do pH e da concentração de fosfato, pôde-se avaliar o desempenho do dispositivo EIS. O Al_2O_3 também foi avaliado pela caracterização estrutural, elipsometria, microscopia Raman, microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), onde nesse último pôde-se avaliar a adsorção do fosfato na superfície do Al_2O_3 . Além disso, foi necessário desenvolver uma membrana íon-seletiva a base de poli álcool vinílico (PVA) para ser utilizada junto ao eletrodo de referência do EGFET, com o objetivo de maximizar a seletividade em relação as medidas da concentração de fosfato em solução do dialisato total final, diminuindo assim a interferência de outros íons. Também foram dimensionadas e parametrizadas as características do EGFET para que o mesmo pudesse medir a concentração de fosfato no dialisato total final na faixa pretendida de zero a 7 mg/dL. Ainda, a fim de permitir a portabilidade do EGFET, foi elaborado e desenvolvido um circuito condicionador do sinal de saída do EGFET, e sendo este conectado a um Arduino, possibilitou a leitura da medida da concentração de fosfato no DTF drenado da máquina de hemodiálise em tempo real.

Esse trabalho de pesquisa inédito, contou com a colaboração do Departamento de Clínica Médica (Nefrologia) da Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Estadual de Campinas, que forneceu as amostras do DTF para a realização dos testes com o EGFET. Os resultados obtidos desses testes com o EGFET sobre o DTF, foram comparados com os resultados das análises químicas feitas em laboratório nas amostras do DTF.

1.3. JUSTIFICATIVA

A importância da realização desse trabalho, é que o controle do nível sérico de fósforo do paciente renal crônico representa um desafio para o médico nefrologista, e atualmente a quantificação da massa de fósforo que é removida do paciente renal crônico na sessão de hemodiálise, não é realizada em todas as sessões de hemodiálise, e quando é feita,

se faz através de análise laboratorial de amostra do dialisato total final. E esta análise é grande importância o monitoramento do nível de fósforo do paciente por parte do médico. Pois o nível elevado de fósforo (hiperfosfatemia) promove, a deposição de cristais de fosfato de cálcio em tecidos moles, particularmente nas paredes de vasos. Evidência epidemiológica demonstra associação entre níveis elevados de fósforo e aumento de mortalidade [32].

O elemento fósforo constitui 1% do peso corporal total e é o sexto elemento mais prevalente no organismo, principalmente na forma de fosfato, sendo 85% no esqueleto, 15% no intracelular e 0,1% no fluido extracelular [27]. O íon fosfato é um ânion predominantemente intracelular e é encontrado na forma inorgânica ou como componente de numerosos compostos. Além de ser essencial para integridade do esqueleto, o fósforo também participa de inúmeras reações bioquímicas, incluindo transmissão de impulsos nervosos, metabolismo energético e atividades enzimáticas [27], [28].

O rim exerce um papel fundamental na regulação da homeostase do fósforo. A maior parte do fósforo inorgânico no plasma (90 a 95%) é filtrável nos glomérulos (células de filtração do rim). Aproximadamente 80 a 90% da carga filtrada são reabsorvidas nos túbulos renais e o remanescente excretado na urina. A manutenção de níveis séricos adequados de fósforo é um desafio constante para os profissionais da saúde ligados à nefrologia tanto quanto para os pacientes. Retenção de fósforo e hiperfosfatemia (nível de fósforo no sangue acima do normal) são comumente presentes nos pacientes renais crônicos e são fatores envolvidos na calcificação extra óssea [29]-[32]. Níveis elevados de fósforo também são associados à maior mortalidade nos pacientes em diálise [33]. Logo o processo de hemodiálise remove o fósforo por difusão e convecção, mas em geral de forma insuficiente para manter um balanço neutro do nível sérico de fósforo [34], [35]. A limitação para a remoção do excesso de fósforo durante o procedimento dialítico se deve principalmente à sua cinética entre os compartimentos intracelular e extracelular.

Na hemodiálise, o sangue, carregado de toxinas é desviado do paciente para um aparelho, um dialisador, que por difusão, retira as toxinas, que em seguida é devolvido ao paciente [36]. O líquido pós-diálise contendo toxinas retiradas do sangue é drenado e descartado (dialisato total final).

A Figura 3 mostra a representação da remoção das toxinas do sangue através do dialisador em um ciclo.

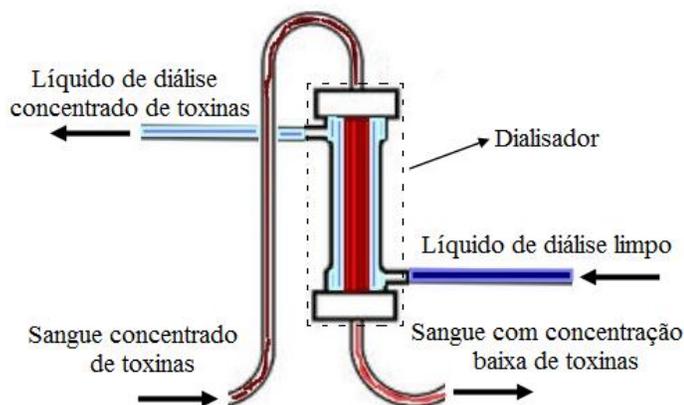


Figura-3: Ilustração do ciclo de filtragem do sangue através do dialisador.

O ciclo de filtragem do sangue que ocorre no dialisador, como mostrado na Figura 3, é um processo de difusão entre o sangue e o dialisato, ou seja, a concentração de toxinas sendo maior no sangue do que no dialisato, é difundida para o dialisato, que será drenado da máquina de hemodiálise.

A remoção de fósforo ocorre principalmente entre 60 a 90 minutos da sessão de hemodiálise, decaindo a seguir [37]. Isto se deve ao fato de o fósforo estar presente em grande quantidade no compartimento intracelular e, à medida que o fósforo é removido do sangue para o dialisato, há uma transferência de fósforo do intracelular para o compartimento sanguíneo, no entanto de forma mais lenta do que sua remoção pela diálise [38].

O principal fator determinante da quantidade de fósforo removido é o seu nível sérico no início da hemodiálise [39]. No entanto, outros fatores podem influenciar a sua remoção, como fatores hormonais e o estado de remodelação óssea. A remodelação óssea, estimulada pelo hormônio da paratireóide (PTH), também afeta a remoção de fósforo. Níveis mais elevados do hormônio da paratireóide (PTH) estão associados com maior remoção de fósforo [40].

A Figura 4 mostra a localização das glândulas paratireóides no corpo humano.

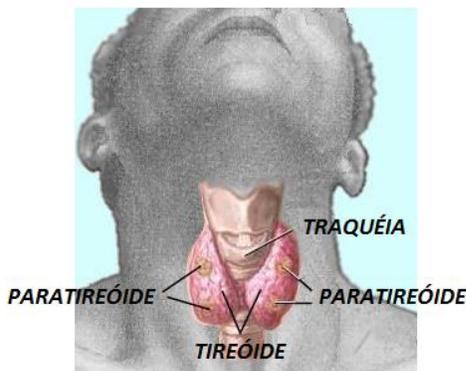


Figura-4: Ilustração da localização das glândulas paratireóides.

O hormônio produzido pelas paratireóides, Figura 4, é responsável pelo controle dos níveis sanguíneos de cálcio, fósforo e vitamina D.

O hormônio da paratireóide (PTH) age retirando cálcio dos ossos, aumentando a eliminação renal de fósforo e estimulando a produção renal de vitamina D ativada. A falta de vitamina D ativada e o excesso de fósforo no sangue que ocorrem na insuficiência renal estimulam a produção de PTH. O problema é que, com rins doentes, por mais que haja PTH, não há como produzir vitamina D ou excretar fósforo na urina. A única ação que o PTH consegue exercer é retirar o cálcio do osso. Ou seja, a remodelação óssea influencia na remoção de fósforo durante a diálise.

Dessa forma percebe-se que a remodelação óssea deve ser levada em consideração nos futuros modelos de cálculo da cinética do fósforo, assim como na escolha da solução do dialisato mais apropriada para cada paciente em tratamento hemodialítico. A remoção de fósforo durante a diálise afeta o equilíbrio do metabolismo mineral. Por hipótese o metabolismo mineral e ósseo pode, por sua vez, afetar a cinética do íon durante a diálise [41].

O método comumente empregado para a determinação da quantidade de fosfato removido de pacientes renais crônicos é através de análise química da solução do dialisato total final. Amostras do dialisato total final (dialisato final + ultrafiltrado) para dosagem de fósforo são coletadas após drenagem no início e no final da sessão de hemodiálise. A Figura 5 ilustra o ponto de coleta após drenagem.

A determinação da remoção de fósforo durante a hemodiálise [42] segue essa fórmula:

$$M_p = \frac{C_p}{10} \times (V_{DF} + V_{UF}) \quad (1)$$

Onde,

M_P representa a massa de fósforo removida em mg;

C_P representa a concentração de fósforo em mg/dL;

V_{DF} representa o volume do dialisato final em L;

V_{UF} representa o volume do ultrafiltrado em L.

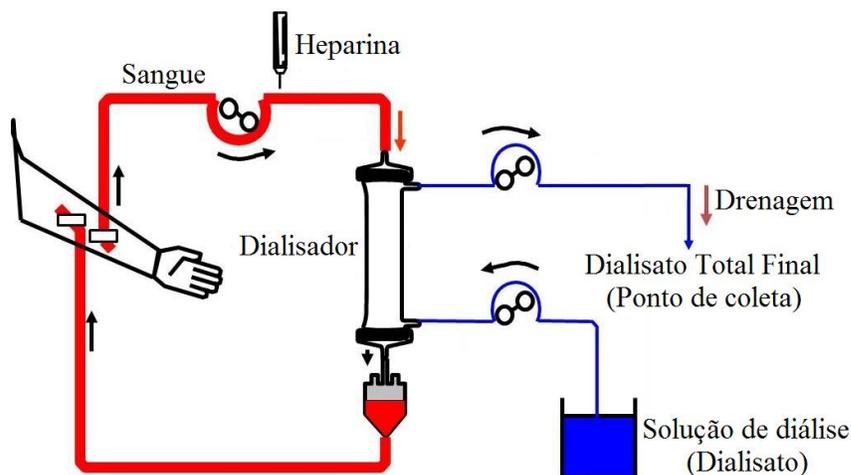


Figura-5: Ilustração do ponto de coleta das amostras do dialisato total final para dosagem de fósforo.

Na Figura 5 notamos dois circuitos de fluidos, o do sangue que é circuito fechado, e do dialisato que é um circuito aberto, onde nesse há renovação do dialisato que alimenta o dialisador, e que o sangue e o dialisato se movimentam em sentidos opostos no dialisador. O líquido que é descartado (drenado) da máquina de hemodiálise é chamado de dialisato total final (DTF).

Esse processo de avaliação da massa extraída de fósforo durante a hemodiálise geralmente só é realizado em pesquisas clínicas, contudo o médico precisa quantificar a massa de fósforo removida através do líquido pós-diálise drenado do paciente para se conhecer a concentração do íon fósforo no sangue do paciente após a sessão de hemodiálise. Sendo essa análise necessária, pois a medida da depuração da ureia calculada pela ureia sérica pode não refletir a remoção total de outros solutos com diferentes pesos moleculares e cinéticas, tal como o fósforo [39]. A cinética da ureia é bicompartimental e apresenta uma remoção constante no curso da sessão de hemodiálise, enquanto o fósforo tem um comportamento multicompartimental [39].

Níveis elevados do fósforo no sangue podem acarretar danos consideráveis ao organismo humano. Quando em excesso, o íon fósforo sanguíneo liga-se ao cálcio circulante,

formando o fosfato de cálcio, uma substância insolúvel que se precipita nos vasos sanguíneos [33]. Os níveis de fósforo nos pacientes com insuficiência renal fora de diálise, deve ficar entre 2,7 e 4,6 mg/dl, e nos pacientes em diálise os valores devem estar entre de 3,5 e 5,5 mg/dl [43]. O resultado final é a calcificação destes vasos, obstruindo o fluxo de sangue. Uma das principais causas de morte em pacientes com insuficiência renal são as doenças cardiovasculares como infarto e acidente vascular cerebral [33]. Sendo este tipo de análise da concentração de fósforo no líquido pós-hemodiálise (dialisato total final) essencial para o paciente renal crônico.

1.4. APRESENTAÇÃO DA TESE

A tese está dividida em seis capítulos, e a seguir é feita a descrição de cada um deles.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO: Traz uma introdução sobre o dispositivo utilizado no projeto de pesquisa, e relata o objetivo e a justificativa do tema realizado no estudo do doutorado.

CAPÍTULO 2 – DISPOSITIVO MOS: Descreve a teoria e conceitos envolvidos neste tipo de dispositivo.

CAPÍTULO 3 – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL: Descreve de forma detalhada toda a fabricação do capacitor MOS, dispositivo EIS, e do dispositivo EGFET, além de detalhar as formas de obtenção do óxido de porta e a membrana seletiva.

CAPÍTULO 4 – CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL: Descreve as técnicas utilizadas na caracterização estrutural dos filmes de Al_2O_3 , e da membrana seletiva, que consiste nas análises por elipsometria, espectroscopia Raman, espectroscopia de raios-x por dispersão em energia (EDS), microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X, e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

CAPÍTULO 5 – CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA: Para caracterização elétrica dos dispositivos MOS são apresentados os resultados das medidas capacitância por tensão tanto para os capacitores MOS, para os dispositivos EIS, e para o dispositivo EGFET. Também são apresentadas as curvas de sensibilidade tanto para o dispositivo EGFET em relação ao pH e a concentração de fosfato em solução. Além disso são apresentadas as curvas I_{DS} versus V_{DS} , e curvas I_{DS} versus V_{GS} tanto para o EGFET.

CAPÍTULO 6 – CONCLUSÃO: Apresenta as conclusões dos resultados da caracterização estrutural dos filmes e da caracterização elétrica dos dispositivos obtidos, e finalmente, apresenta as perspectivas deste trabalho.

CAPÍTULO 2

2. DISPOSITIVOS MOS

Este capítulo descreve a teoria e conceitos envolvidos nos dispositivos MOS, como capacitor MOS, dispositivo EIS, MOSFET, ISFET, e EGFET, e também descreve sobre o processo de adsorção do íon fosfato no óxido de alumínio.

2.1. CAPACITOR MOS

Um capacitor MOS é fabricado a partir de uma lâmina semicondutora (substrato de silício tipo N ou tipo P) em que uma de suas superfícies é depositada ou crescida uma camada fina de material óxido isolante. Utilizando-se material metálico condutor, são formados dois eletrodos, sendo o primeiro sobre a camada de óxido e o segundo sob substrato, como ilustra a Figura 6.

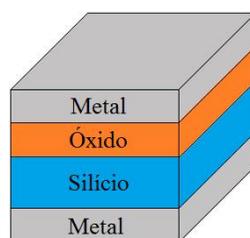


Figura-6: Ilustração de um capacitor MOS.

O capacitor MOS é a estrutura básica para o estudo dos dispositivos MOSFET, e esta estrutura difere do capacitor de placas paralelas pela troca de uma das placas metálicas por material semicondutor, onde este tipo de estrutura insere na capacitância total do dispositivo uma capacitância adicional, a do semicondutor, a qual encontra-se em série com a capacitância convencional do elemento isolante. A capacitância total do dispositivo varia com a aplicação de tensão de polarização à porta, e podemos analisar o seu comportamento através da curva capacitância em função da tensão de polarização [44]-[46]. O capacitor MOS é uma estrutura de fácil fabricação e cuja caracterização elétrica é bastante conhecida no que se refere à extração de parâmetros elétricos e de processo, usados para a calibração de processos de fabricação e compreensão do comportamento elétrico de estruturas MOS submetidas a condições distintas de operação [44]. A capacitância versus tensão (CxV) é um método comum de determinação de alguns parâmetros importantes do MOSFET [44]. A Figura 7 mostra qualitativamente a diferença entre a capacitância de um capacitor MOS tipo P ideal e

de um capacitor de placas paralelas em função da tensão aplicada. Um capacitor é considerado ideal quando não há presença de cargas no óxido ou na interface óxido silício, as funções trabalho do semiconductor e do metal são idênticas, e a distribuição de dopantes no substrato (semiconductor) é uniforme [44], [47]-[49].

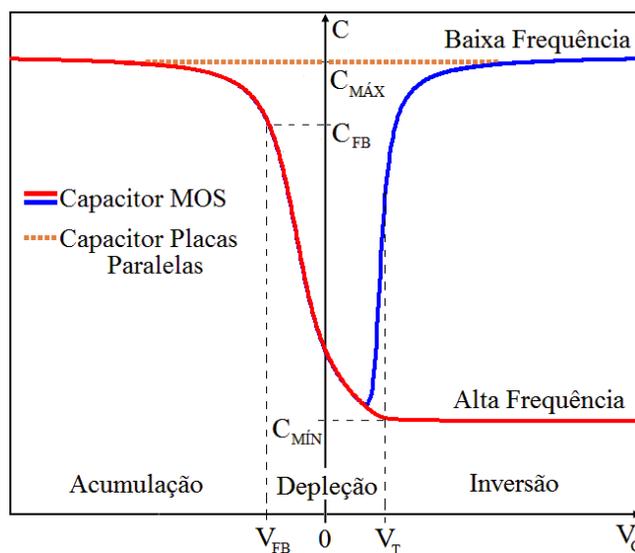


Figura-7: Comparação qualitativa entre um capacitor MOS e o capacitor de placas paralelas em função da tensão aplicada.

O comportamento qualitativo da curva capacitância pela tensão de dispositivos MOS como ilustrado na Figura 7 pode ser explicado por três regimes físicos distintos que dependem da tensão aplicada no capacitor MOS [44], [47]-[49], sendo a tensão de banda plana representada por V_{FB} e a tensão de limiar representada por V_T . Considerando que o substrato seja do tipo P e aplicando-se uma tensão negativa no contato metálico (V_G), as lacunas no substrato (portadores majoritários) são atraídas em direção a interface óxido-semiconductor causando aumento da concentração de lacunas próximo à interface. Este regime é chamado de acumulação. Neste caso, toda a carga negativa no contato metálico e as cargas positivas no substrato estão separadas apenas pelo isolante. Logo, a capacitância total do dispositivo MOS é aproximadamente igual a de um capacitor de placas paralelas de mesma espessura. Aumentando V_G , uma menor quantidade de lacunas acumula-se na interface resultando em uma diminuição discreta da capacitância total. Porém, quando V_G for positivo as lacunas são repelidas enquanto os elétrons (portadores minoritários) são atraídos em direção a interface. Neste regime, os processos de repulsão das lacunas e atração de elétrons diminuem a quantidade total de cargas móveis (elétrons e lacunas) na região próxima à

interface, criando uma camada de depleção (esvaziamento de cargas móveis). O semiconductor ainda é predominantemente tipo P, mas as lacunas começam a migrar para regiões do substrato mais distantes da interface. Portanto, a carga líquida total (positiva e negativa) armazenada no capacitor MOS estarão separadas pela combinação da camada isolante e de depleção, aumentando assim a espessura efetiva do capacitor e diminuindo sua capacitância total. Aumentando-se ainda mais a tensão V_G , ocorre um deslocamento ainda maior das lacunas para regiões distantes da interface enquanto uma quantidade cada vez maior de elétrons se acumula na região da interface. No limite em que a densidade de elétrons for maior que a densidade de lacunas nesta região ocorre a inversão de papéis entre os portadores majoritários e minoritários. Este regime de operação é chamado de inversão. Novamente, as cargas armazenadas nas extremidades do capacitor estão separadas somente pela camada de isolante. Logo, a capacitância total do dispositivo torna-se aproximadamente igual à de um capacitor de placas paralelas [44]-[46].

Cada um dos materiais do capacitor MOS possui uma estrutura de bandas, como representa a Figura 8 [44].

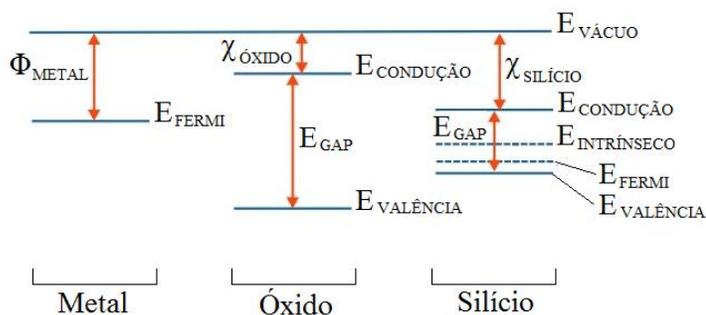


Figura-8: Estrutura de Bandas do Capacitor MOS ideal.

A função trabalho (Φ) é definida como a diferença entre as energias de vácuo ($E_{VÁCUO}$) e de Fermi (E_{FERMI}) para um sistema. A função trabalho localiza o estado com energia de vácuo em relação ao estado com a energia de Fermi para a amostra em análise, ou seja, a função trabalho no caso do metal (Φ_{METAL}), corresponde à menor energia que, se fornecida a um elétron com energia de Fermi, é capaz de extraí-lo do material. Por exemplo a função trabalho do alumínio vale 4,1eV. A afinidade eletrônica está relacionada com a quantidade de energia liberada quando um elétron é adicionado a um átomo neutro no estado gasoso. No caso do silício por exemplo, essa afinidade eletrônica ($\chi_{SILÍCIO}$) corresponde à energia que um elétron que se encontra no nível de condução precisa para ser emitido do

material. Nível de energia de Fermi (E_{FERMI}) é o nível de energia potencial no qual a probabilidade de se encontrar um elétron é de 50% que corresponde ao nível médio energético dos elétrons do material. Para substrato tipo P, o nível de Fermi está abaixo do nível intrínseco, e para o substrato tipo N, o nível de Fermi está acima do nível intrínseco [44]-[46].

Para cada um dos materiais utilizados na construção de um capacitor MOS tem-se uma determinada estrutura de bandas. Juntas, elas formam a estrutura de bandas do capacitor MOS. A Figura 9 ilustra a estrutura de bandas de energia e o diagrama de carga espacial do capacitor MOS (utilizando substrato de silício dopado uniformemente com impurezas do tipo P) em seus diferentes regimes de operação, acumulação, depleção e inversão que dependem da tensão aplicada no metal ou na porta (V_G) do capacitor MOS, e sendo W_d a largura da camada de depleção. Através dos diagramas é possível observar que para uma dada tensão aplicada na porta do capacitor MOS, tem-se um deslocamento entre os níveis de Fermi do metal e do semiconductor igual a V_G [44]-[46].

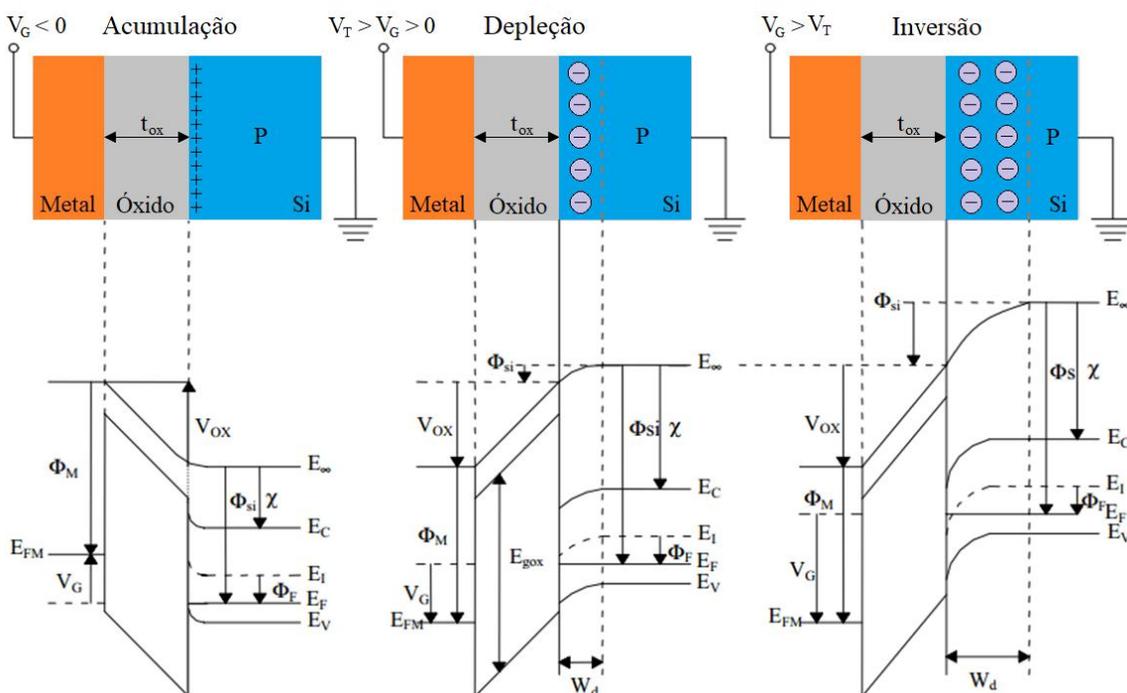


Figura-9: Diagrama de bandas de energia e de cargas espaciais para um capacitor MOS.

Podemos observar que a variação da tensão aplicada à porta do capacitor (V_G) ocasiona o deslocamento entre os níveis de Fermi do metal e do semiconductor no valor igual

ao V_G . Para V_G igual a zero, como o potencial da função trabalho do metal (Φ_M) é diferente do potencial da função trabalho do semiconductor (Φ_{Si}), a diferença de potencial da função trabalho entre metal e semiconductor (Φ_{MS}) é diferente de zero havendo uma diferença de potencial no óxido (V_{OX}) e no potencial de superfície do silício (V_{Si}). Devido ao nível de Fermi do metal ser maior que o nível de Fermi do silício, ocorrerá migração de elétrons do metal para o silício, tornando o metal mais positivo que o silício. Essa migração só é encerrada ao atingir-se o equilíbrio térmico, quando os níveis de Fermi do metal e do silício assumem valores iguais. O potencial resultante desta migração divide-se parte no óxido (V_{OX}) e parte no silício (V_{Si}) [44]-[46].

Através da curva capacitância por tensão de uma estrutura MOS é possível determinar parâmetros como: espessura da camada do óxido ($t_{\text{óxido}}$), a concentração de dopantes do substrato ($N_{A/D}$), a tensão de limiar (V_T), a tensão de banda plana (V_{FB}). Um conceito importante a ser definido é a tensão de banda plana (V_{FB}). Esta consiste na tensão aplicada à porta do capacitor MOS que resulta em todas as faixas de energia ficarem planas, isto é, V_{FB} é igual à diferença do potencial da função trabalho entre o metal e o semiconductor quando o isolante está livre de cargas. Ou ainda, a tensão de banda plana é definida como sendo a tensão que aplicado à porta, faz com que o potencial de superfície seja nulo, resultando em nenhuma carga no silício. A tensão de banda plana (V_{FB}) é a tensão que anula os efeitos das não-idealidades dos materiais componentes da estrutura MOS.

Na região de acumulação o capacitor MOS apresenta apenas capacitância em relação a camada de óxido [44].

$$C_{\text{óxido}} = \frac{\epsilon_{\text{óxido}} A}{t_{\text{óxido}}} = \frac{\kappa_{\text{óxido}} \epsilon_0 A}{t_{\text{óxido}}} = C_{\text{máxima}} \quad (2)$$

Na região de depleção o capacitor MOS consiste de dois capacitores em série, sendo uma capacitância relacionada à camada de óxido e a outra capacitância relacionada à camada de depleção.

$$C = \frac{C_{\text{óxido}} \times C_{\text{depleção}}}{C_{\text{óxido}} + C_{\text{depleção}}} = \frac{\left(\frac{\epsilon_{\text{óxido}}}{t_{\text{óxido}}} \times \frac{\epsilon_{\text{silício}}}{W_{\text{depleção}}} \right) A}{\frac{\epsilon_{\text{óxido}}}{t_{\text{óxido}}} + \frac{\epsilon_{\text{silício}}}{W_{\text{depleção}}}} \quad (3)$$

Quando a estrutura MOS está sujeita a um sinal AC (sinal senoidal), a camada de depleção ($W_{\text{depleção}}$) expande e se contrai de acordo com a frequência do sinal AC. Em resposta ao sinal AC em baixa frequência, a carga devido a inversão aumenta e diminui na frequência do sinal AC. Essa camada de inversão se comporta como eletrodo de baixo do capacitor. Nesta situação o capacitor MOS reverte ao capacitor devido somente ao óxido. Este comportamento da capacitância por tensão é chamado de comportamento quase-estático, porque a carga de inversão pode responder ao sinal AC como se a frequência fosse infinitamente baixa, o que corresponde a uma situação de quase estático. Para frequências altas a região de depleção ($W_{\text{depleção}}$) se expande e se contrai suavemente ao redor da região de depleção máxima. Esta variação na largura da região de depleção envolve apenas o movimento de portadores de cargas majoritários em excesso. Em consequência, uma carga AC aparece no fundo da região de depleção.

Na região de inversão surge uma camada de lacunas na interface óxido-silício. A largura máxima da camada de depleção ($W_{\text{depleção}}$) é dada por [44]:

$$W_{\text{depleção}} = \left(\frac{C_{\text{máxima}}}{C_{\text{mínima}}} - 1 \right) \frac{\kappa_{\text{silício}} \varepsilon_0 A}{C_{\text{máxima}}} \quad (4)$$

Onde ($C_{\text{mínima}}$) corresponde à capacitância na região de inversão, e ($\kappa_{\text{silício}}$) corresponde a constante dielétrica do silício que vale 11,9.

$$C_{\text{mínima}_{\text{silício}}} = \frac{1}{A} \left(\frac{1}{\frac{1}{C_{\text{mínima}}} - \frac{1}{C_{\text{máxima}}}} \right) \quad (5)$$

A concentração de dopantes do substrato de silício pode ser encontrada pelo cálculo recursivo da seguinte forma [44]:

$$N_{A/D}(n+1) = \frac{4\varepsilon_0 \kappa_{\text{silício}} kT}{q^2 W_{\text{depleção}}^2} \ln \left[\frac{N_{A/D}(n)}{n_{\text{intrínsecos}}} \right] \quad (6)$$

Onde q representa a carga elementar $1,6 \times 10^{-19} \text{C}$ e sendo $n_{\text{intrínsecos}}$ igual a $1,45 \times 10^{10} \text{cm}^{-3}$. A capacitância de banda plana (C_{FB}) é determinada pela seguinte equação [44]:

$$C_{FB} = \frac{\kappa_{\text{silício}} \epsilon_0 A}{t_{\text{óxido}} + \left(\frac{\kappa_{\text{óxido}}}{\kappa_{\text{silício}}} \right) \sqrt{\frac{\kappa_{\text{silício}} \epsilon_0}{q N_{A/D}} \left(\frac{kT}{q} \right)}} \quad (7)$$

Onde k (constante de Boltzmann) é uma constante e vale $8,62 \times 10^{-5} \text{ eV/K}$. E a tensão de limiar (V_T) é dada por [44]:

$$V_T = V_{FB} \pm 2 \left(\frac{kT}{q} \right) \ln \left(\frac{N_{A/D}}{n_{\text{intrínsecos}}} \right) \pm \left(\frac{1}{C_{\text{máxima}}} \right) \sqrt{4q \epsilon_{\text{silício}} N_{A/D} \left(\frac{kT}{q} \right) \ln \left(\frac{N_{A/D}}{n_{\text{intrínsecos}}} \right)} \quad (8)$$

As cargas efetivas de interface (q_{efetivas}/q) são encontradas da seguinte forma:

$$\frac{q_{\text{efetivas}}}{q} = (V_{FB} - \phi_{MS}) \frac{C_{\text{máxima}}}{qA} \quad (9)$$

Onde (ϕ_{MS}) corresponde a diferença de potencial entre as funções trabalho do metal e a do silício, e sendo dado por:

$$\begin{aligned} \phi_{MS} &= -0,6 - \phi_{\text{Fermi}} \\ \left\{ \begin{array}{l} \phi_{\text{Fermi}} > 0 \rightarrow \text{tipo P} \\ \phi_{\text{Fermi}} < 0 \rightarrow \text{tipo N} \end{array} \right. \end{aligned} \quad (10)$$

Onde o potencial de Fermi (ϕ_{Fermi}) é dado por:

$$\phi_{\text{Fermi}} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{N_{A/D}}{n_{\text{intrínsecos}}} \right) \quad (11)$$

Os conceitos abordados nesse tópico serão utilizados nas análises da caracterização elétrica realizadas nos capacitores MOS e dos dispositivos EIS construídos, pois a diferença entre eles, é a ausência do eletrodo superior no dispositivo EIS, que é substituída por um eletrólito.

2.2. DISPOSITIVO EIS

O dispositivo eletrólito isolante semiconductor (EIS), possui uma estrutura semelhante ao capacitor MOS [50], a diferença é a ausência do eletrodo metálico sobre o óxido, permitindo que o óxido entre em contato com a solução a ser analisada denominada eletrólito. Para confinar e delimitar a região de contato do eletrólito (solução ionizada) com o óxido, é depositado um filme espesso de um isolante polimérico com uma abertura, permitindo assim que a solução entre em contato com o óxido [51], [53]. A escolha deste dispositivo EIS está relacionada à facilidade com a qual esta estrutura pode ser obtida em laboratório, permitindo a caracterização do óxido de porta sem a necessidade de todas as etapas de litografia que envolve a obtenção de um ISFET. Além disso, os resultados da tecnologia através da caracterização do EIS podem ser diretamente transferidos para a fabricação do ISFET utilizando a tecnologia de micro fabricação, de baixo custo [52]. A Figura 10 representa um dispositivo eletrólito isolante semiconductor (EIS).

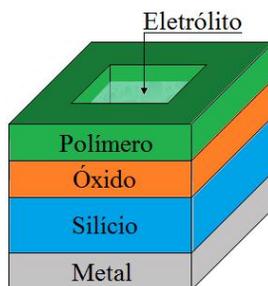


Figura-10: Estrutura do dispositivo eletrólito isolante semiconductor (EIS).

O funcionamento do dispositivo EIS é similar ao do capacitor MOS. Da mesma maneira que o capacitor MOS, o dispositivo EIS pode ser estudado através da curva capacitância por tensão, essa curva varia com o tipo do substrato semiconductor, a espessura do isolante, as cargas na interface e a tensão aplicada. A partir desta curva é possível obter a capacitância máxima, a capacitância mínima e a tensão de banda plana (V_{FB}). As cargas na superfície vão influenciar na medida da capacitância pela tensão. No dispositivo EIS deve-se levar em consideração a interação do eletrólito com a superfície do dispositivo, criando assim o potencial de interface eletrólito/óxido ($\phi_{\text{eletrólito}}$) [50].

Os principais parâmetros para determinar as características analíticas do dispositivo EIS são:

- Sensibilidade: que é a capacidade de a tensão de saída do sensor variar devido à mudança do pH ou da concentração do analito em uma solução eletrolítica.

- Seletividade: que é a capacidade de o sensor detectar um determinado íon, com uma mínima interferência de outros íons presentes no eletrólito.
- Estabilidade: que é a não variação da resposta do sensor por um longo tempo onde a concentração é constante.
- Histerese: é quando ocorre uma diferença entre a medida, para um dado valor do mensurado quando esta foi atingida por valores crescentes, e a medida quando atingida por valores decrescentes do mensurado, por exemplo quando o sensor é testado em valores crescentes e decrescentes de concentrações formando um ciclo pH 4, 7, e 10.
- Tempo de resposta: que é determinada pelas ligações feitas na superfície do EIS.

A caracterização elétrica da estrutura do dispositivo EIS é feita pela medida capacitância pela tensão, como mostra a Figura (11). A sensibilidade do dispositivo EIS vai depender da variação da tensão de banda plana (V_{FB}), em resposta à variação das concentrações das soluções utilizadas. Com os valores de V_{FB} é possível gerar a curva V_{FB} pelo pH, e a partir dela determinar a sensibilidade do dispositivo [50], como mostra a Figura 11.

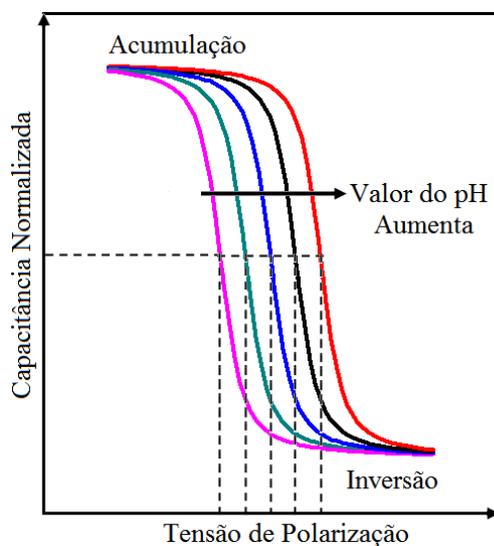


Figura-11: Curva capacitância por tensão do dispositivo EIS.

A partir dos valores de V_{FB} para cada solução de pH é possível determinar a sensibilidade do dispositivo utilizando a curva tensão de banda plana em função do pH, como mostra a Figura 12 [50].

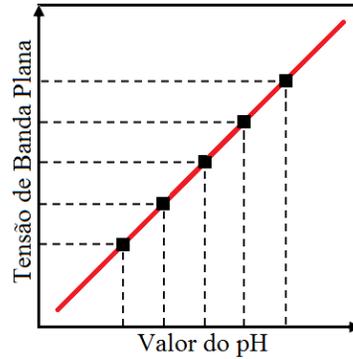


Figura-12: Curva da tensão de banda plana tensão do dispositivo EIS em função da variação de pH.

Isto é, das medidas da capacitância por tensão, os valores da tensão de banda plana (V_{FB}) são extraídas para cada solução de pH, gerando a relação de V_{FB} por pH, e assim possibilitando o cálculo da sensibilidade do dispositivo. O mesmo método é usado para medir diferentes concentrações de íons em solução.

A variação do potencial eletrólito/óxido acontece devido à concentração de íons H^+ presentes no eletrólito, que em contato com a superfície do isolante gera um potencial na interface [50]. A superfície de qualquer metal oxidado contém grupos hidróxidos, no caso do óxido de silício, são grupos SiOH. Dependendo do valor do pH da solução ocorre a interação com os grupos hidroxilas da superfície. O óxido pode receber prótons da solução ou doá-los para a mesma. Dessa maneira a escolha de um óxido que possua uma grande capacidade de formar ligações de hidrogênio, como é o caso do óxido de alumínio, é importante para o desenvolvimento do dispositivo. Com a relação à dependência da concentração e das reações do eletrólito com a interface, é possível calcular a tensão de banda plana (V_{FB}) [50], ou seja, as cargas na superfície vão influenciar na medida da capacitância pela tensão, então no dispositivo EIS deve-se levar em consideração a interação do eletrólito com a superfície do dispositivo, criando assim o potencial de interface eletrólito/isolante ($\phi_{\text{eletrólito}}$), como mostra a equação abaixo [50].

$$V_{FB} = V_{\text{referência}} - \phi_{\text{eletrólito}} + \phi_{\text{solução}} - \phi_{\text{silício}} - \frac{q_{\text{óxido}} + q_{\text{interface}}}{C_{\text{óxido}}} \quad (12)$$

Onde na equação, $V_{\text{referência}}$ é o potencial do eletrodo de referência, $\phi_{\text{solução}}$ é o potencial de dipolo da superfície da solução, $\phi_{\text{silício}}$ é o potencial do silício, $q_{\text{óxido}}$ representa as cargas na superfície do óxido, $q_{\text{interface}}$ as cargas de interface, sendo todos os termos constantes

exceto $\phi_{\text{eletrólito}}$, que está relacionado com a concentração da solução testada. Isto é, existe uma dependência do potencial de interface eletrólito/isolante com a concentração de um certo íon, que pode ser explicado pelo modelo de ligação superficial [54], [55]. Por exemplo, nesse modelo a dependência do potencial de superfície do dispositivo EIS em relação ao pH é descrita como:

$$\frac{d\phi_{\text{eletrólito}}}{dpH} = -2,3 \frac{kT\beta}{q(1+\beta)} \quad (13)$$

Onde $(d\phi_{\text{eletrólito}}/dpH)$ é a taxa de variação do potencial elétrico por mudança de pH [17], (k) é a constante de Boltzmann, (T) é a temperatura absoluta do sistema, (q) a carga elétrica elementar, e (β) é o parâmetro adimensional que indica a sensibilidade química da camada sensível do dispositivo, que está relacionada com a capacidade da superfície do óxido de aceitar ou doar íons (H^+) [56]. E, (β) é dado por:

$$\beta = \frac{2q^2 A \sqrt{K_A K_B}}{kTC_{\text{eletrólito}}} \quad (14)$$

Onde (A) é a área de superfície da camada sensível do dispositivo, (K_A) é a constante de equilíbrio de ionização ácida, (K_B) é a constante de equilíbrio de dissociação básica, e $(C_{\text{eletrólito}})$ é a capacitância na interface com o óxido do dispositivo, que é determinada pela concentração de íons da solução. As constantes (K_A) e (K_B) podem ser determinadas respectivamente por:

$$\begin{aligned} K_A &= \frac{[H_3O^+][A^-]}{[HA]} \\ K_B &= \frac{[BH^+][OH^-]}{[B]} \end{aligned} \quad (15)$$

Onde $[H_3O^+]$ é a concentração em mol/L do íon hidrônio, $[A^-]$ a concentração em mol/L da base conjugada, $[BH^+]$ a concentração em mol/L do íon formado a partir do recebimento do próton (H^+), $[OH^-]$ a concentração em mol/L da base conjugada.

2.3. MOSFET

O nome do dispositivo origina-se de seu princípio de operação. O MOSFET ou transistor de efeito de campo de semicondutor, óxido e metal, ou ainda transistor MOS, é de longe, o tipo mais comum de transistores de efeito de campo em circuitos tanto digitais quanto analógicos. E este tipo de transistor tem como grande vantagem a alta velocidade de comutação e boa eficiência em baixa tensão. O primeiro MOSFET foi fabricado em 1960 por Kahng e Atala [57], e as primeiras descrições de MOSFETs orgânicos vem da década de 1970 [58], [59]. Seu controle é baseado no campo elétrico estabelecido pela tensão aplicada no terminal de porta G (*gate*), ou seja, o controle de corrente no canal é feito por meio de um capacitor.

Nestes dispositivos a corrente está associada ao transporte por condução de um único tipo de portadores de carga, os minoritários nessa região do semicondutor. Quando uma tensão é aplicada à porta uma camada de cargas é induzida no semicondutor, criando um canal condutor entre fonte S (*source*) e dreno D (*drain*), resultando numa corrente que varia de acordo com a amplitude da tensão da porta. E existe também uma conexão com substrato do dispositivo B (*bulk*) para a polarização do substrato em relação à porta do dispositivo. No MOSFET normalmente o material semicondutor é o silício, os contatos metálicos são de alumínio e o isolante é óxido de silício (SiO_2). No entanto, quer a natureza do óxido quer a dos contatos metálicos podem ser alterados para melhorar a resposta destes dispositivos em aplicações determinadas.

E a indústria de semicondutores vem utilizando óxidos alternativos ao óxido de silício (SiO_2) para a substituição do mesmo como dielétrico de porta em transistores de efeito de campo [61]-[63]. Isto é devido à necessidade constante do aumento do desempenho dos circuitos integrados, o que reflete diretamente na redução da constante de escala dos mesmos. Desta forma, a consequência direta da necessidade de circuitos com maior velocidade e capacidade de memória é a necessidade da obtenção de dispositivos cada vez menores. Entretanto, a redução na escala destes dispositivos implica na necessidade de obtenção de filmes de dióxido de silício cada vez mais finos, uma vez que para produzir a corrente de dreno para o funcionamento dos mesmos é necessário um alto valor de capacitância por unidade de área, e a capacitância é inversamente proporcional à espessura do dielétrico. O grande problema encontrado então, é que apesar de possuir alta resistividade (10^{15} ohms.cm), alto campo elétrico de ruptura (10^7 V/cm), alto *band gap* (9 eV) e baixa densidade de defeitos na interface (10^{10} eV⁻¹.cm⁻²), filmes ultrafinos de dióxido de silício passam a apresentar

também alta corrente de fuga, quando a corrente de tunelamento se torna significativa [61]-[63]. Por este motivo, materiais alternativos, que possuem um valor de constante dielétrica maior do que o valor apresentado pelo óxido de silício de 3,9 [60-62], vem sendo pesquisados. Estes materiais, que possuem alto valor de constante dielétrica, visam permitir a utilização de uma camada mais espessa do que aquela que seria utilizada no caso do dióxido de silício, mas com a mesma capacitância do filme ultrafino do óxido de silício. Dentre os vários filmes estudados estão a alumina (Al_2O_3) com constante dielétrica igual a 9,6, a zircônia (ZrO_2) com constante dielétrica igual a 25, óxido de háfnio (HfO_2) também com constante dielétrica igual a 20.

O nMOSFET é formado por duas regiões (tipo N) mais dopadas em relação ao substrato, denominadas fonte e dreno, ambas num substrato tipo P, chamado MOSFET de canal N ou simplesmente de transistor NMOS. Pode ser formado também por regiões de fonte e dreno tipo P em um substrato tipo N, chamado MOSFET de canal P ou transistor PMOS, ou seja, este último transistor é complementar ao primeiro [44]. A Figura 13 apresenta um esquema da estrutura planar do MOSFET de canal N.

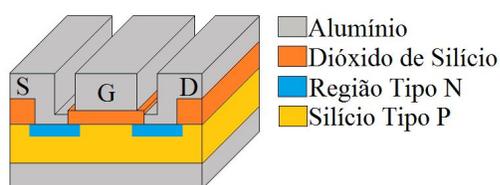


Figura-13: Representação de um MOSFET de canal N.

O MOSFET também é conhecido como transistor unipolar porque a condução de corrente acontece por apenas um tipo de portador (elétron ou lacuna), dependendo do tipo do MOSFET, de canal N ou de canal P, sendo o canal N o mais comum por apresentar menor perda e maior velocidade de comutação devido a mobilidade (μ_n) dos elétrons. Os transistores MOS, podem ser de dois tipos, diferindo em relação ao portador de carga majoritário [44]. Os tipos de MOSFETs são:

- MOSFET de canal N ou transistor NMOS, substrato tipo P;
- MOSFET de canal P ou transistor PMOS, substrato tipo N;

A Figura 14 apresenta os símbolos de representação de cada um dos tipos de MOSFETs mencionados.

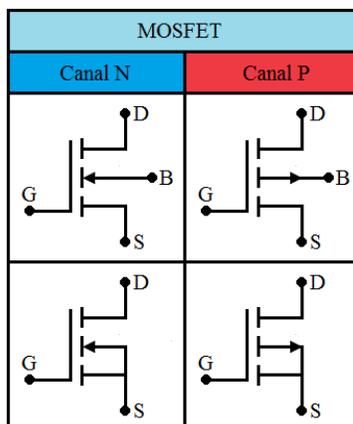


Figura-14: Simbologia da representação dos tipos de MOSFETs.

No transistor MOS existem duas regiões distintas tipo N ou tipo P, onde a partir de certas condições da tensão aplicada à porta (G) do transistor formará um canal de condução entre a região de fonte (S) e a região de dreno (D), que nesse caso temos um MOSFET de enriquecimento. Por definição, transistor MOS de enriquecimento é um transistor normalmente cortado (sem condução), ou seja, se a tensão entre a porta e a fonte (V_{GS}) for nula, a corrente de fonte e dreno (I_{DS}) será nula, mesmo com tensão de fonte e dreno (V_{DS}) não nula [44]. Esta definição se aplica tanto ao transistor NMOS como ao transistor PMOS. O transistor NMOS de enriquecimento apresenta uma tensão de limiar (V_T) positivo, e o transistor PMOS de enriquecimento apresenta uma tensão de limiar (V_T) negativo. Tensão de limiar (*threshold*) ou simplesmente V_T , refere-se ao valor mínimo da tensão (V_{GS}) que deve ser aplicada à porta de um MOSFET para que se forme o canal de condução entre fonte e dreno [44].

2.3.1. FUNCIONAMENTO DE UM MOSFET

De modo geral, um MOSFET possui uma estrutura de um capacitor MOS, que foi apresentado no item 2.1. Dessa maneira, o princípio de funcionamento do MOSFET baseia-se no controle capacitivo das cargas no substrato. Esse funcionamento pode ser explicado por regimes físicos distintos que dependem da tensão aplicada no dispositivo. Pode-se resumir o modo de funcionamento de um transistor MOS de canal N do seguinte modo: se for aplicada uma tensão elétrica entre fonte e dreno (V_{DS}), e tensão aplicada à porta (V_{GS}) menor que zero, não haverá corrente entre fonte e dreno (I_{DS}), pois, a junção dreno-substrato se comportará como um diodo reversamente polarizado. Entretanto, aplicando-se uma tensão de V_{GS} maior que a tensão de banda plana (V_{FB}), como definida para o capacitor MOS, este induzirá na

superfície do silício tipo P cargas negativas. Inicialmente haverá formação de uma região de depleção logo abaixo da interface do óxido com o substrato, decorrente da repulsão das lacunas por efeito do campo elétrico. À medida que a tensão V_{GS} for aumentada, maior será a região de depleção e maior será a intensidade do campo elétrico nessa região. Porém, a corrente I_{DS} é desprezível. Quando V_{GS} atingir o valor da tensão de limiar (V_T), formará uma camada de elétrons livres que permitirá o fluxo de corrente elétrica I_{DS} . De modo análogo, para um transistor MOS de canal P deve-se aplicar uma tensão elétrica negativa na porta do dispositivo, de modo a induzir a formação de uma camada de lacunas que permitirá o fluxo de corrente I_{DS} . Enquanto no MOSFET de canal N a corrente I_{DS} flui no sentido do dreno para a fonte, no MOSFET de canal P a corrente flui da fonte para o dreno. Sendo V_{FB} a tensão que deve ser aplicada à porta de um MOSFET para que o mesmo atinja o equilíbrio termodinâmico, e V_T se refere ao valor mínimo da tensão que deve ser aplicada à porta de um MOSFET para que se forme o canal. A tensão de limiar (V_T) do transistor MOS é dada por [44]:

$$V_T = V_{FB} + 2\phi_{Fermi} + \frac{1}{C_{\text{óxido}}} \sqrt{2q\epsilon_{\text{silício}} N_A (2\phi_{Fermi} + V_{DS})} \quad (16)$$

Ou ainda:

$$V_T = \frac{\Phi_{\text{metal}} - \Phi_{\text{silício}}}{q} - \frac{q_{\text{silício}} + q_{\text{óxido}} + q_{\text{depleção}}}{C_{\text{óxido}}} + 2\phi_{Fermi} \quad (17)$$

Onde Φ_{metal} e $\Phi_{\text{silício}}$ representam as funções trabalhos do metal e do silício respectivamente, (q) representa a carga elétrica elementar do elétron, $q_{\text{silício}}$, $q_{\text{óxido}}$, $q_{\text{depleção}}$ representam cargas na superfície do silício, cargas na interface óxido-silício e cargas na região de depleção respectivamente, $C_{\text{óxido}}$ a capacitância no óxido e ϕ_{Fermi} o potencial de Fermi para o silício. Para analisarmos o funcionamento de um MOSFET primeiro é preciso polarizar o transistor. A Figura 15a mostra a polarização de um MOSFET de canal N, e a Figura 15b mostra a polarização de um MOSFET de canal P.

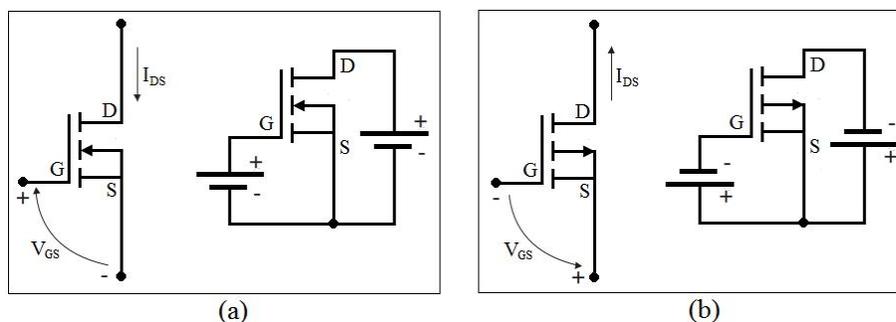


Figura-15: Circuito de polarização de um MOSFET de canal N (a), e de um MOSFET de canal P (b).

A análise do funcionamento de um MOSFET pode ainda ser dividido em diferentes regiões, e isto dependerá da maneira como as tensões são aplicadas sobre o dispositivo.

2.3.2. OPERAÇÃO DO MOSFET

A operação de um MOSFET pode ser dividida em três diferentes regiões, dependendo das tensões aplicadas sobre seus terminais. Para o MOSFET de canal N tipo enriquecimento, temos:

Região de corte: quando $V_{GS} < V_T$, o transistor permanece desligado, e não há corrente elétrica entre fonte e dreno ($I_{DS} = 0$). Enquanto I_{DS} deve idealmente ser zero devido à chave estar desligada, há uma fraca corrente invertida. Ou seja, Para $V_{GS} < V_T$, a densidade de cargas no canal é nula ou muito pequena. Desta forma a corrente I_{DS} será nula ou muito pequena (desprezível em escala linear). Nestas condições, o transistor está em região de corte, ou ainda, em região sub limiar [44], Figura 16.

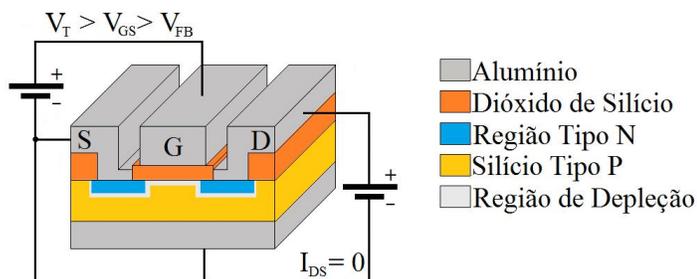


Figura-16: Transistor MOS operando na região de corte.

Região de triodo ou região linear: quando $V_{GS} > V_T$ e $(V_{GS} - V_T) > V_{DS}$, o transistor é ligado, e o canal que é criado permite o fluxo de corrente entre fonte e dreno. A tensão V_{GS} ,

em um primeiro momento, faz as lacunas livres da região do substrato sob a porta serem repelidas, deixando uma região de depleção. A tensão positiva sob a porta atrai elétrons das regiões N^+ da fonte e do dreno para a região do canal. Quando elétrons suficientes estiverem sob a porta, o canal estará formado ligando a fonte ao dreno [44], Figura 17.

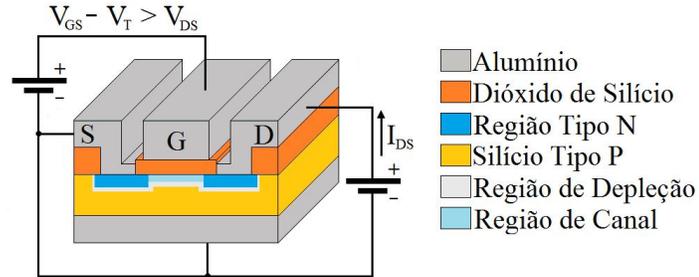


Figura-17: Transistor MOS operando na região de triodo.

O valor mínimo de V_{GS} para se formar o canal tem que ser no mínimo igual a V_T . Nestas condições, a corrente I_{DS} é diretamente proporcional à tensão V_{DS} . Como a densidade de cargas no canal é diretamente proporcional à tensão V_{GS} , a corrente I_{DS} também segue esta mesma relação com a tensão V_{GS} . Na região de triodo o MOSFET opera como um resistor, controlado pela tensão na porta, onde I_{DS} é dado por [44]:

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu C_{\text{óxido}} \frac{W_{\text{canal}}}{L_{\text{canal}}} [2(V_{GS} - V_T)V_{DS} - V_{DS}^2] \quad (18)$$

Onde μ representa a mobilidade dos portadores, L_{canal} se refere ao comprimento do canal, e W_{canal} se refere a largura do canal. Aumentando V_{GS} em módulo, aumenta a largura do canal acarretando uma resistência do canal mais baixa.

Região de saturação: quando $V_{GS} > V_T$ e $V_{DS} \geq (V_{GS} - V_T)$, o transistor fica ligado, e um canal que é criado permite o fluxo de corrente entre fonte e dreno (I_{DS}). Como V_{DS} é maior do que V_{GS} , uma parte do canal é desligado, criando um estrangulamento no canal chamado de *pinch-off* [44]. Figura 18.

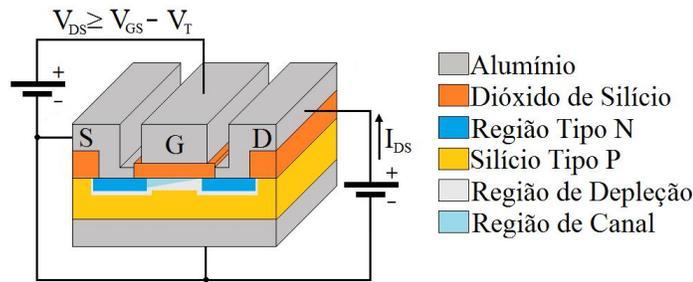


Figura-18: Transistor MOS operando na região de saturação.

Agora, a corrente I_{DS} fica aproximadamente constante. A tensão V_{DS} a partir da qual a corrente satura, é chamada de tensão de saturação ($V_{DSsaturação}$). Esta tensão apresenta uma dependência com a tensão V_{GS} aplicada, e I_{DS} é relativamente independente de V_{DS} , e sendo controlada somente por V_{GS} , de tal forma que [44]:

$$I_{DSsaturação} = \frac{1}{2} \mu C_{\text{óxido}} \frac{W_{\text{canal}}}{L_{\text{canal}}} [2(V_{GS} - V_T)V_{DSsaturação} - V_{DSsaturação}^2] \quad (19)$$

E a tensão de fonte e dreno na região de saturação é dada por:

$$V_{DSsaturação} = V_{GS} - V_T \quad (20)$$

Então dessa forma, temos que:

$$I_{DSsaturação} = \frac{1}{2} \mu C_{\text{óxido}} \frac{W_{\text{canal}}}{L_{\text{canal}}} (V_{GS} - V_T)^2 \quad (21)$$

Para $V_{DS} > V_{DSsaturação}$, a corrente I_{DS} não varia mais. Fisicamente, o ponto de saturação corresponde à situação em que a densidade de carga de inversão no canal torna-se nula, ou seja, ocorre a constrição do canal (*pinch-off*). No ponto de constrição do canal ocorre uma inversão do campo elétrico no óxido. Nessa condição o transistor atinge o máximo valor de I_{DS} . Para valores maiores de V_{DS} , praticamente nenhum aumento de I_{DS} existirá. Os portadores minoritários atravessam a região que separa o final da camada de inversão da região de dreno, em razão do elevado campo elétrico, o qual pode levar os portadores à sua velocidade limite no substrato (silício). Isso quer dizer que, na região de saturação do transistor, o aumento de V_{DS} é proporcional ao aumento da resistência entre fonte e dreno (R_{DS}), resultando em uma corrente praticamente constante.

Para o transistor PMOS as equações são idênticas, e que V_T é negativo e as inequações são inversas. Em circuitos digitais, os MOSFETs são usados somente em modos de corte e de triodo. O modo de saturação é usado em aplicações de circuitos analógicos.

2.3.3. CURVAS CARACTERÍSTICAS DO MOSFET

As duas principais curvas características de um transistor NMOS e de um transistor PMOS, estão apresentadas na Figura 19. A curva de corrente de fonte e dreno (I_{DS}) medida em função da tensão de fonte e dreno (V_{DS}), parametrizada para tensões de porta (V_{GS}) constantes, maior que a tensão de limiar (V_T), e a curva I_{DS} medida em função de V_{GS} , parametrizada para V_{DS} .

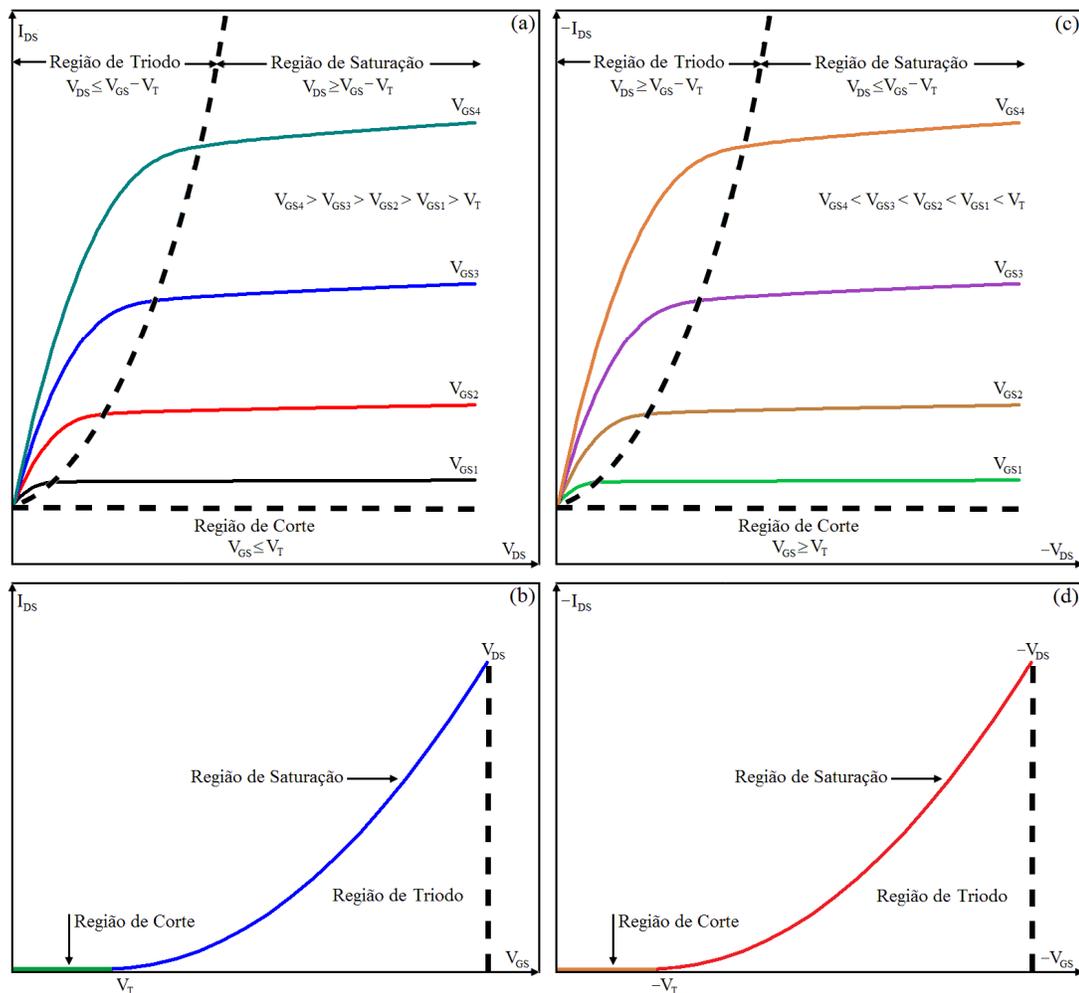


Figura-19: Principais curvas características de um transistor MOS tipo enriquecimento: (a) Curva I_{DS} versus V_{DS} , (b) curva I_{DS} versus V_{GS} de um MOSFET canal N, (c) curva I_{DS} versus V_{DS} , e (d) curva I_{DS} versus V_{GS} de um MOSFET canal P.

De acordo com a Figura 19b, a tensão de limiar de um transistor MOS, é obtida através da curva I_{DS} versus V_{GS} , no caso do transistor NMOS. Partindo da equação da corrente I_{DS} do transistor NMOS na região de triodo, e isolando o termo V_{DS} , temos que:

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu C_{\text{óxido}} \frac{W_{\text{canal}}}{L_{\text{canal}}} V_{DS} [2(V_{GS} - V_T) - V_{DS}] \quad (22)$$

Assim, a tensão de limiar será encontrada no gráfico, quando a reta de extrapolação da curva I_{DS} versus V_{GS} interceptar o eixo V_{GS} para I_{DS} nulo, ou seja:

$$\frac{1}{2} \mu C_{\text{óxido}} \frac{W_{\text{canal}}}{L_{\text{canal}}} V_{DS} [2(V_{GS} - V_T) - V_{DS}] = 0 \quad (23)$$

Disto resulta que:

$$V_T = V_{GS} - \frac{V_{DS}}{2} \quad (24)$$

Assim, considerando valores pequenos de V_{DS} , menores ou iguais a 100 mV, o valor da tensão V_{GS} obtida a partir da extrapolação linear da curva I_{DS} versus V_{GS} até atingir I_{DS} nulo será aproximadamente igual a V_T .

2.4. ISFET

O funcionamento do ISFET é similar ao do MOSFET, sendo as diferenças entre eles que, no ISFET o eletrodo sobre o óxido de porta é substituído por uma camada isolante sensível aos íons, um eletrodo de referência e uma solução caracterizada por um pH ou um analito específico (eletrólito) [17], como representado na Figura 20.

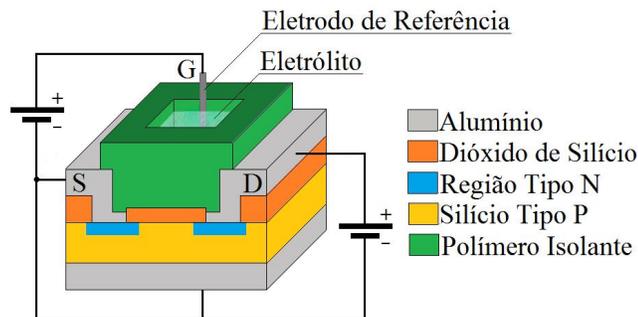


Figura-20: Esquema da estrutura de um ISFET.

Diferentemente do MOSFET, a tensão de porta do ISFET é a tensão aplicada ao eletrodo de referência ($V_{\text{referência}}$). A sua tensão de limiar contém termos adicionais correspondentes ao contato do eletrólito com o óxido de porta de um lado, e o eletrólito com o eletrodo de referência, do outro. Este último termo corresponde ao potencial do eletrodo de referência relativo ao vácuo ($V_{\text{referência}}$) e contém a função trabalho do metal (Φ_{metal}). O potencial de interface entre o óxido de porta e o eletrólito é determinada pelo potencial dipolo da solução ($\phi_{\text{solução}}$) e o potencial de superfície ($\phi_{\text{eletrólito}}$), resultante da reação química entre os grupos hidroxilas sobre a superfície do óxido e a solução eletrolítica [5], [15]-[17]. O processo que envolve estas reações pode ser melhor descrito através da teoria de modelo dos sítios de ligação.

2.4.1. TEORIA DE MODELO DOS SÍTIOS DE LIGAÇÃO

O funcionamento de um ISFET tem sido descrito frequentemente pelo modelo de ligação de sítios (*site-binding-model*) [64], [65]. Este modelo é baseado nos fundamentos da termodinâmica para a descrição de reações de equilíbrio de grupos em uma superfície e na teoria de *Gouy-Chapman-Stern* referente à distribuição de íons na interface de um eletrólito sólido [66]. A teoria dos sítios de ligação afirma que a superfície de qualquer óxido apresenta grupos hidroxila (OH^-) que podem doar ou aceitar um próton de uma solução, deixando o grupo negativamente ou positivamente carregado [67]. No caso do dióxido de silício (SiO_2), este grupo é o SiOH como apresentado na Figura 21.

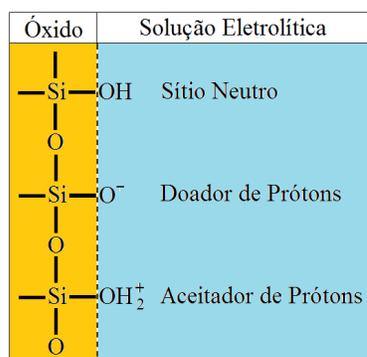
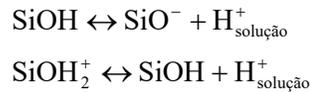


Figura-21: Modelo dos sítios de ligação.

Esta figura indica que para manter o equilíbrio termodinâmico ocorrem reações entre a solução eletrolítica e os grupos hidroxila formados na interface entre a solução e o SiO_2 , ou seja:



Onde H^+ representa os prótons na solução. As equações acima descrevem o processo no qual os sítios interagem com os prótons da solução formando ou quebrando ligações covalentes, dependendo do estado do equilíbrio químico. A medida em que os prótons da solução se depositam sobre a superfície do óxido, uma densidade de carga na interface óxido/eletrólito é formada. A equação para a tensão de limiar do ISFET é dada por [68]:

$$V_T = V_{\text{referência}} - \phi_{\text{eletrólito}} + \phi_{\text{solução}} - \frac{\Phi_{\text{silício}}}{q} - \frac{q_{\text{silício}} + q_{\text{óxido}} + q_{\text{depleção}}}{C_{\text{óxido}}} + 2\phi_{\text{Fermi}} \quad (25)$$

A resposta do ISFET ao pH de um eletrólito pode ser explicada pelo parâmetro $\phi_{\text{eletrólito}}$ da equação 25, uma vez que todos os demais parâmetros da equação permanecem constantes. A dependência da tensão de limiar do ISFET ao pH pode ser relacionada com a do seu homólogo MOSFET, da seguinte maneira:

$$V_{T_{\text{ISFET}}} = V_{\text{referência}} - \phi_{\text{eletrólito}} + \phi_{\text{solução}} - \frac{\Phi_{\text{metal}}}{q} + V_{T_{\text{MOSFET}}} \quad (26)$$

Na equação anterior, todos termos que representam os potenciais químicos podem ser agrupados em um único potencial denotado aqui por ($V_{\text{químico}}$). Assim, temos que:

$$V_{T_{\text{ISFET}}} = V_{\text{químico}} + V_{T_{\text{MOSFET}}} \quad (27)$$

2.4.2. OPERAÇÃO DO ISFET

Assim como o MOSFET, o ISFET pode ser configurado para operar em três regimes de operação [5], [15]-[17]. Assim, dependendo do seu ponto de operação, a resposta da corrente de fonte e dreno do dispositivo ao pH pode variar, o que motiva o estudo e análise nestes diferentes regimes. Considerando o ISFET de canal N tipo enriquecimento, temos:

Região de corte: quando $(V_{\text{referência}} - V_S) < V_{T_{\text{ISFET}}}$, o transistor permanece desligado, e não há corrente elétrica entre fonte e dreno.

Região de triodo ou região linear: quando $(V_{\text{referência}} - V_S) > V_{T_{\text{ISFET}}}$ e $(V_{\text{referência}} - V_S - V_{T_{\text{ISFET}}}) > V_{DS}$, o transistor é ligado, e o canal que é criado permite o fluxo de corrente entre fonte e dreno. Onde I_{DS} é dado por:

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu_n C_{\text{óxido}} \frac{W_{\text{canal}}}{L_{\text{canal}}} [2(V_{\text{referência}} - V_S - V_{T_{\text{ISFET}}})V_{DS} - V_{DS}^2] \quad (28)$$

Região de saturação: quando $(V_{\text{referência}} - V_S) > V_{T_{\text{ISFET}}}$ e $V_{DS} \geq (V_{\text{referência}} - V_S - V_{T_{\text{ISFET}}})$, como V_{DS} é maior do que V_{GS} , uma parte do canal é desligado, criando um estrangulamento no canal (*pinch-off*). Nessa situação, a corrente I_{DS} fica constante e corresponde a tensão V_{DS} de saturação:

$$I_{DS\text{saturação}} = \frac{1}{2} \mu_n C_{\text{óxido}} \frac{W_{\text{canal}}}{L_{\text{canal}}} (V_{\text{referência}} - V_S - V_{T_{\text{ISFET}}})^2 \quad (29)$$

A Figura (22) apresenta um circuito elétrico equivalente para um macro modelo considerando o ISFET como dois estágios completamente desacoplados [69], um estágio eletrônico correspondente ao comportamento do MOSFET, e um estágio eletroquímico correspondente à interface óxido/eletrolito, em que $\phi_{\text{químico}}$ é o potencial químico diretamente relacionado ao pH do eletrólito C_{Gouy} e C_{Helm} as capacitâncias químicas do modelo Gouy-Chapman-Stern [70], [71].

$$C_{\text{Helmholtz}} = \frac{\varepsilon_{\text{interno}} \varepsilon_{\text{externo}} A}{(\varepsilon_{\text{externo}} t_{\text{interno}} + \varepsilon_{\text{interno}} t_{\text{externo}})} \quad (30)$$

$$C_{\text{Gouy}} \cong \sqrt{\frac{2q\varepsilon_{\text{eletrolito}} n_{\text{eletrolito}}}{\phi_{\text{térmica}}}} \quad (31)$$

Onde:

$\varepsilon_{\text{interno}}$ é a permissividade elétrica interna do plano de Helmholtz;

$\epsilon_{\text{externo}}$ é a permissividade elétrica externa do plano de Helmholtz;

t_{interno} é a distância entre o plano de Helmholtz interno para a superfície do ISFET;

t_{externo} é a distância entre o plano de Helmholtz externo para a superfície do ISFET;

$\epsilon_{\text{eletrólito}}$ é a permissividade elétrica do eletrólito;

$n_{\text{eletrólito}}$ é a concentração de íons do eletrólito;

$\phi_{\text{térmica}}$ é a tensão térmica.

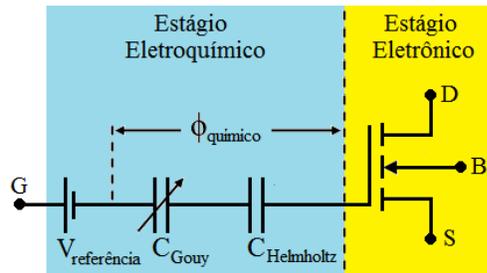


Figura-22: Macro modelo do ISFET [70], [71].

A Figura 23 mostra uma representação esquemática da interface óxido/eletrólito, detalhando a posição das camadas de Helmholtz interna e externa, bem como a camada de difusão, e a distribuição de potencial na interface eletrodo-eletrólito-isolante

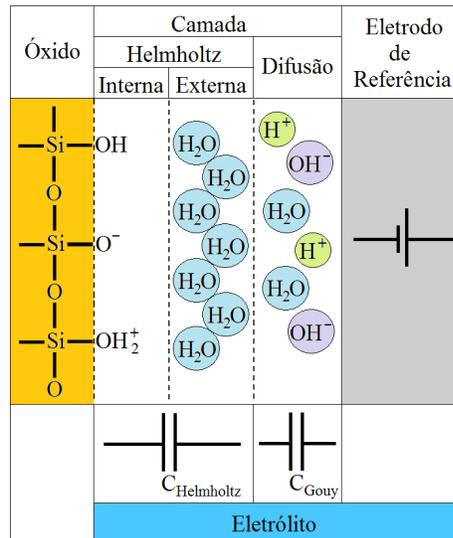


Figura-23: Modelo esquemático da interface óxido/eletrólito e a camada de Helmholtz, e a distribuição de potencial entre o eletrodo de referência, eletrólito e o material isolante de porta [70], [71].

A mudança da diferença de potencial entre o eletrodo de referência e a camada isolante é função do potencial absoluto aplicado ao eletrodo de referência ($V_{\text{referência}}$), do potencial de dipolo da solução ($\phi_{\text{solução}}$), e do potencial de junção do líquido na interface óxido/eletrólito ($\phi_{\text{eletrólito}}$). Entre eles, o último termo é o único termo dependente da concentração de íons e é explicado pela teoria de sítios de ligação [73] e pelas teorias das capacitâncias de dupla camada de Gouy-Chapman-Stern [69], [73].

Neste caso, $\phi_{\text{eletrólito}}$ é um parâmetro químico que depende da concentração de íons da solução ($n_{\text{eletrólito}}$), onde $n_{\text{eletrólito}}$ é dado por:

$$n_{\text{eletrólito}} = 10^{-\text{pH}} \quad (32)$$

E a variação $\phi_{\text{eletrólito}}$ em função do pH é dada por:

$$\frac{\Delta\phi_{\text{eletrólito}}}{\Delta\text{pH}} = -2,3 \frac{kT}{q} \alpha \quad (33)$$

Onde o termo $(2,3kT/q)$, é o potencial de Nernst [74], que relaciona o potencial galvânico de um conjunto de eletrodos e a atividades química da concentração de íons a ser medida. Para uma determinada temperatura, o potencial de Nernst é definido como sendo o máximo valor de sensibilidade do dispositivo ISFET. E o termo α é escrito como:

$$\alpha = \frac{1}{\left(\frac{2,3kTC_{\text{eletrólito}}}{q^2\beta} \right) + 1} \quad (34)$$

Sendo $C_{\text{eletrólito}}$ dado por:

$$C_{\text{eletrólito}} = \frac{C_{\text{Gouy}} \times C_{\text{Helmholtz}}}{C_{\text{Gouy}} + C_{\text{Helmholtz}}} \quad (35)$$

E β , da equação (34), caracteriza a habilidade da superfície do óxido em entregar ou aceitar prótons da solução e da capacitância da dupla camada $C_{\text{eletrólito}}$, que é determinada pela concentração de íons da solução. Como a variação de $\phi_{\text{eletrólito}}$ é diretamente proporcional à variação do pH da solução e os demais parâmetros da equação (33) são constantes, então a tensão de limiar irá variar de acordo com a concentração de íons da solução [75]-[78].

2.4.3. SENSIBILIDADE DO ISFET

Os ISFETs, na literatura, dependendo da sua aplicação, apresentam diferentes materiais na camada sensível aos íons, [80], [84]-[86]. Muitos materiais já foram testados e analisados. A grande maioria dos materiais utilizados como camada sensível são isolantes (óxidos isolantes). As três propriedades que um material isolante deve ter são, a sensibilidade e seletividade ao íon testado, passivação da superfície do silício e evitar hidratação e migração dos íons para a superfície do semicondutor. Apesar da grande diversidade de materiais, é difícil encontrarmos um único material que apresente estas três propriedades ao mesmo tempo, por isso são usadas, muitas vezes, combinações de camadas de materiais (sanduíches de materiais) [87], [88]. O óxido de silício (SiO_2) foi introduzido inicialmente por Bergveld em 1972 [89] foi o primeiro material a ser utilizado como camada sensível e, além de ser utilizado isolado, também pode formar “sanduíches” com outros materiais. O material da camada sensível é sempre identificado como sendo o material da camada acima do SiO_2 [79], [90]-[93]. O nitreto de silício (Si_3N_4) foi introduzido em 1974 [89] é um material interessante por possuir características próximas ao SiO_2 , sendo, na grande maioria das aplicações, utilizado como camada sensível em um sanduíche com uma camada de SiO_2 . O óxido de alumínio (Al_2O_3), por sua vez, foi introduzido em 1979 [89] e é considerado o material que apresenta as melhores características de resposta no que diz respeito a sensibilidade final de um ISFET em relação as variações de pH. Por fim, o óxido de tântalo (Ta_2O_5) também é muito utilizado, pois apresenta alta sensibilidade e baixa histerese [92], [93]. Diante de toda essa gama de materiais, alguns trabalhos na literatura fazem comparações de algumas características para determinar o melhor uso de cada material para cada tipo de aplicação. Dentre estas comparações, os materiais mais frequentemente utilizados são o SiO_2 e Al_2O_3 [84], [87], [91].

A sensibilidade de um ISFET é medida em mV/pH e varia de acordo com o material da camada sensível do mesmo. Grupo de pesquisadores já fizeram um estudo aprofundado com relação a sensibilidade do ISFET de acordo com o material usado [81]-[83].

Para medidas de pH, a variação da tensão de limiar (V_T) deve ser linear com o logaritmo da concentração de íons do eletrólito (pH) a ser analisado. Este comportamento é chamado de resposta de Nernst [94]. De acordo com a literatura [95], o valor de sensibilidade ideal é de 59,15 mV/pH a 25°C. De acordo com pesquisas já realizadas a partir de outros trabalhos [81]-[83], a sensibilidade máxima atingida por cada um dos principais materiais empregados em ISFETs está apresentada na Tabela 1.

Tabela-1: Sensibilidade de cada um dos principais óxidos empregados em ISFET [81]-[83].

Óxido	Sensibilidade (mV/pH)
SiO ₂	25 - 48
Al ₂ O ₃	53 - 57
Si ₃ N ₄	46 - 56
Ta ₂ O ₅	56 - 57
WO ₃	45 - 56
TiO ₂	58 - 64

2.4.4. SELETIVIDADE DO ISFET

Seletividade que é a capacidade de o sensor detectar um determinado íon, com uma mínima interferência de outros íons presentes no eletrólito. Para medidas de pH a seletividade ocorre em função do íon hidrogênio, pois este íon acaba formando uma ponte com o oxigênio do óxido, ou seja, surge uma “competição” do íon hidrogênio com o íon metálico ou semimetálico existente no óxido [96]. Geralmente na literatura encontra-se artigos relacionados a ISFETs para a detecção de um íon específico em que se fez uso de membranas seletivas [97], [98].

Pesquisadores [99] desenvolveram uma nova configuração de ISFET para obter uma sensibilidade maior que o limite de Nernst, em que o ISFET foi construído utilizando óxido de alumínio (Al₂O₃) como membrana sensitiva. A sensibilidade desse dispositivo quando testado em soluções com valores de pH 4, 7 e 10, foi de 130 mV/pH, que está bem acima do limite de Nernst. Em outra pesquisa [100] foi utilizado óxido de titânio (TiO₂) como membrana sensitiva para o desenvolvimento um dispositivo ISFET para medir pH, obtendo uma sensibilidade de 64 mV/pH, uma sensibilidade acima do limite de Nernst.

Outras configurações de ISFETs foram feitas utilizando membranas seletivas para a detecção de íons específicos, como membrana seletiva formada por fosfato de cério (CePO₄) para a detecção de chumbo em água [101], membrana de poli cloreto de vinila (PVC) para detecção do íon amônia (NH₄⁺) [97], e membrana de PVC dopado com ionóforo metil-Salina de alta sensibilidade para detecção do fosfato de hidrogênio [98]. Em outra pesquisa foi desenvolvido um ISFET modificado com nano eletrodos de ouro (Au) para ser utilizado no estudo eletrofisiológico de células [102].

Podemos justificar nessa pesquisa atual a escolha do óxido de alumínio (Al_2O_3) amorfo como camada sensível para ser usado na porta do ISFET, devido ao mesmo possuir, estabilidade química, boa aderência sobre o óxido de silício, alta sensibilidade para medidas de pH acima do limite de Nernst, boa constante dielétrica e principalmente a afinidade eletrônica com o íon fosfato.

Essa afinidade eletrônica do óxido de alumínio (Al_2O_3) é confirmada através de pesquisas relacionadas com a adsorção de íons fosfato em óxido de alumínio [103]-[105].

2.5. EGFET

O transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET – *Extended Gate Field Effect Transistor*), é uma derivação do transistor de efeito de campo sensível à íons (ISFET) [25]. Este tipo de dispositivo consiste de um capacitor com uma membrana seletiva (dispositivo EIS) conectada a um MOSFET comercial, conforme mostra a Figura 24 [111], [112].

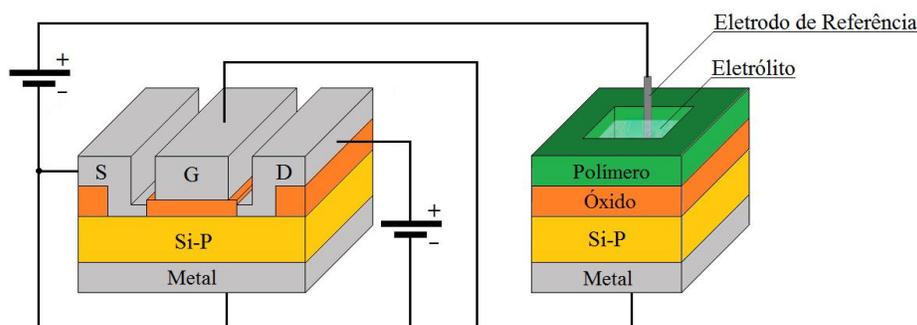


Figura-24: Representação de um EGFET.

O EGFET é resultado de uma modificação na estrutura do ISFET em que a camada quimicamente sensível é fabricada separadamente e conectada a porta do transistor [107]. Esse dispositivo surgiu como alternativa ao problema do encapsulamento apresentados pelo ISFET, isolando a estrutura FET do ambiente químico.

Os sensores do tipo EGFET possuem diversas vantagens inerentes ao seu sistema e composição como facilidade de fabricação, menor influência de iluminação e temperatura de operação, filme sensível descartável, descritos em [108], e vantagem de se utilizar um MOSFET comercial, [106], [109]. Ainda, esse dispositivo oferece vantagens, possibilitando a pesquisa e desenvolvimento de sensores e biossensores, sendo um dos atrativos a simplicidade do sensor, a reutilização do MOSFET, o não encapsulamento do sistema de medida e o baixo

custo de produção, já que não necessita de etapas de produção utilizada na fabricação do MOSFET. O sistema de medida, permite o seu uso variado como sensores e/ou biossensores, de detecção de diversas espécies químicas, necessitando apenas trocar a membrana seletiva, reutilizando inclusive o mesmo MOSFET [113]-[115].

O comportamento da corrente em função da tensão é praticamente o mesmo do MOSFET. A diferença está na tensão de limiar do EGFET que tem a contribuição das tensões que aparecem devido a interface entre o eletrólito e o isolante de um lado, e o eletrólito e o eletrodo de referência do outro [110]-[112], [116]:

$$V_{\text{TEGFET}} = V_{\text{FB}} + 2\phi_{\text{Fermi}} - \frac{q_{\text{depleção}}}{C_{\text{óxido}}} \quad (38)$$

Tensão de banda plana dada por:

$$V_{\text{FB}} = \frac{\Phi_{\text{metal}} - \Phi_{\text{silício}}}{q} - \frac{q_{\text{silício}} + q_{\text{óxido}}}{C_{\text{óxido}}} \quad (39)$$

Nas equações do EGFET, há contribuições de tensões para a tensão de limiar. Uma dessas contribuições é aquela devida à interação entre o eletrólito e o eletrodo de referência, com o aparecimento do potencial do eletrodo de referência ($V_{\text{referência}}$). Uma outra contribuição é o potencial de dipolo da superfície devida à solução ($\phi_{\text{solução}}$). A interação entre o eletrólito e o óxido resulta em um outro potencial, aquele devido a interação na interface (adsorção) entre o eletrólito e o óxido ($\phi_{\text{eletrólito}}$), que resulta da reação química, usualmente governado pela dissociação dos grupos de superfície do óxido.

Dessa forma a variação da tensão de limiar que está incluída no novo valor de V_T do EGFET, passa a ter a contribuição de todas as partes do sistema: eletrodo de referência/eletrólito/óxido e o MOSFET. O valor da variação da tensão de limiar é da seguinte forma:

$$\Delta V_T = V_{\text{referência}} - \phi_{\text{eletrólito}} + \phi_{\text{solução}} - \phi_{\text{silício}} \quad (40)$$

Se todos os termos do potencial, devido a variação da tensão de limiar introduzida pelo EGFET, estiverem incluídos na definição da tensão de limiar do EGFET, o potencial de interface entre o eletrólito e o óxido que varia em função do pH, ou da concentração de um

eletrólito, também estará incluído no novo valor da tensão de limiar do EGFET, da seguinte forma:

$$V_{T_{EGFET}} = V_{T_{MOSFET}} + \Delta V_T \quad (41)$$

Onde o $V_{T_{EGFET}}$ representa o novo valor da tensão de limiar do EGFET, $V_{T_{MOSFET}}$ representa a tensão de limiar do MOSFET e o último termo representa a variação causada pela interação eletrodo de referência/eletrólito/óxido.

$$\Delta V_{T_{EGFET}} = V_{\text{referência}} - \phi_{\text{eletrólito}} + \phi_{\text{solução}} - \phi_{\text{silício}} - \frac{q_{\text{interface}} + q_{\text{óxido}} + q_{\text{depleção}}}{C_{\text{óxido}}} + 2\phi_{\text{Fermi}} \quad (42)$$

Ou ainda:

$$\Delta V_{T_{EGFET}} = V_{\text{FB}} - \frac{q_{\text{depleção}}}{C_{\text{óxido}}} + 2\phi_{\text{Fermi}} \quad (43)$$

A operação do dispositivo EGFET pode ser resultado da combinação da equação acima, e daquelas que descrevem o comportamento do MOSFET. O resultado da expressão para a corrente de fonte e dreno (I_{DS}) do EGFET na região de triodo é escrito como [25]:

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu C_{\text{óxido}} \frac{W_{\text{canal}}}{L_{\text{canal}}} \left\{ \left[2V_{GS} - \left(V_{\text{FB}} - \frac{q_{\text{depleção}}}{C_{\text{óxido}}} + 2\phi_{\text{Fermi}} \right) V_{DS} - V_{DS}^2 \right] \right\} \quad (44)$$

Na região de saturação, temos que:

$$I_{DS} = \frac{1}{2} \mu C_{\text{óxido}} \frac{W_{\text{canal}}}{L_{\text{canal}}} [V_{GS} - (V_{\text{FB}} + 2\phi_{\text{Fermi}})]^2 \quad (45)$$

Essas são as novas relações da corrente de fonte e dreno do EGFET, que levam em consideração a variação do potencial devido a variação do pH, ou da concentração de um eletrólito. Todos os parâmetros nas equações são fixos, a exceção do potencial do eletrólito. Esse potencial depende do pH ou da concentração de um eletrólito, e influencia no comportamento da corrente de fonte e dreno. E este potencial se desenvolve na interface do eletrólito/óxido.

2.6. FILMES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Filmes de óxido de alumínio (Al_2O_3) amorfos (alumina amorfo) tem sido considerado substitutos em potencial para os filmes de dióxido de silício (SiO_2) como dielétrico de porta em transistores de efeito de campo de metal-óxido-semicondutor (MOSFET) [89] principalmente devido a sua constante dielétrica relativa ser aproximadamente igual a 9,6 e a sua banda proibida de 9 eV. Apesar da constante dielétrica do Al_2O_3 ser maior que a do SiO_2 , a espessura física da camada de Al_2O_3 equivalente a 1,5 nm de SiO_2 é de aproximadamente 4 nm. Por outro lado, a banda proibida do Al_2O_3 é similar à do SiO_2 , e cálculos termodinâmicos indicam que o Al_2O_3 é estável sobre o silício (Si) [117]. Essa última é uma característica fundamental para que o Al_2O_3 possa de fato substituir SiO_2 .

O Al_2O_3 amorfo, além de possuir alta constante dielétrica e banda proibida larga, apresenta propriedades interessantes como: boa estabilidade térmica e mecânica, e alta aderência a diversos tipos de materiais. Essas propriedades permitem sua aplicação na camada isolante em transistores de efeito de campo, levando a dispositivos com baixa corrente de fuga, pequena densidade de defeitos na interface e alta aderência a diversos tipos de materiais [132].

Considerando todas essas propriedades relevantes, a utilização do Al_2O_3 como isolante em uma estrutura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ apresenta corrente de fuga uma ordem de grandeza menor que o sistema SiO_2/Si e maior eficiência na modulação da transferência eletrônica entre a fonte e dreno do transistor, devido a maior capacitância do filme de óxido de alumínio [136].

A busca por materiais com maiores constantes dielétricas com a função de isolamento na porta de transistores, proporcionam a utilização de camadas de mesma espessura com aumento da capacitância, já que esta é proporcional a constante dielétrica. A capacitância é responsável pelo controle da corrente no canal de condução. Além disso, o aumento de espessura da camada isolante determina menor probabilidade de tunelamento através desta camada, sem diminuição significativa da capacitância, e assim é possível reduzir a corrente de fuga na porta do dispositivo e possuir um maior controle da corrente através do canal de fonte e dreno [122].

Além do MOSFET, o Al_2O_3 é utilizado como dielétrico em capacitores MOS, em transistor de filme fino TFT (*Thin Film Transistor*), em TFT transparente e flexível (*transparent and flexible TFT*) e FET baseado em grafeno [122]. Estas aplicações foram obtidas utilizando vários métodos de deposição do filme de óxido de alumínio nos respectivos dispositivos estudados.

O transporte elétrico em Al_2O_3 ocorre principalmente devido às vacâncias de oxigênio e aos defeitos intrínsecos da deficiência de oxigênio. Em altas temperaturas o transporte elétrico é consistente com a condução devido ao mecanismo Poole-Frenkel de ionização, oriundo da excitação térmica de elétrons aprisionados em defeitos com níveis internos a banda proibida, localizados entre 1,5 e 1,8 eV abaixo da banda de condução [117].

Estudos feitos com alguns óxidos alternativos depositados sobre o Si demonstraram que tratamentos térmicos em atmosferas oxidantes podem reduzir a densidade de estados eletrônicos de interface e a corrente de fuga até limites aceitáveis, sem diminuir significativamente a constante dielétrica devido a criação de uma camada intermediária com constante dielétrica menor que a do dielétrico alternativo [118-122].

Na natureza existe apenas um óxido de alumínio puro e estável termodinamicamente, de fórmula Al_2O_3 , chamado coríndon ou alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Os outros compostos de mesma composição química, que podem ser obtidos a partir da calcinação de hidróxidos e de alguns outros compostos de alumínio são os polimorfos metaestáveis da alumina alfa [123].

As aluminas de transição não podem ser consideradas como verdadeiros polimorfos, já que as fases obtidas a baixa temperatura podem ainda conter hidroxilas, e também porque nem a alumina alfa e nem outra fase de transição de alta temperatura, podem ser reconvertidas em aluminas de transição de baixas temperaturas [123]-[127].

A alumina alfa é a fase mais estável e comum da alumina. Suas principais propriedades são a alta resistência ao calor e a corrosão e a alta resistência mecânica. A alumina alfa é um dos mais importantes materiais cerâmicos, sua dureza é superada apenas pelo diamante e por compostos sintéticos com estrutura de diamante [123], [125], [128].

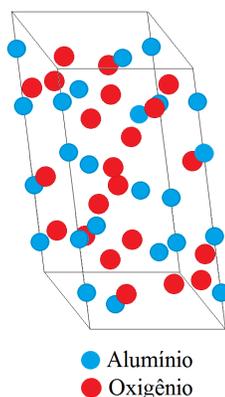


Figura-25: Célula unitária da alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), estrutura de coríndon com átomos de alumínio e oxigênio formando uma rede cristalina hexagonal compacta, com átomos de alumínio nas posições octaédricas.

A estrutura cristalina (estrutura de coríndon) da alumina alfa foi a primeira estrutura a ser investigada por Bragg e por Pauling e Hendricks [123], [125]. Na Figura 25 é possível observar o arranjo atômico da estrutura da alumina, onde cada átomo de alumínio é circundado por seis átomos de oxigênio formando um octaedro distorcido (AlO_6)⁹⁻ [129]. Sua estrutura consiste de planos compactos de íons de oxigênio empilhados, como mostra a Figura 26, formando um arranjo hexagonal compacto de ânions.

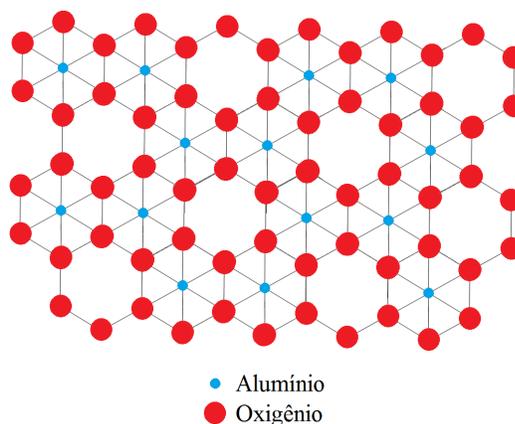


Figura-26: Estrutura de plano compacto da alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$).

Cada íon de alumínio está disposto em um sítio octaédrico e para manter a neutralidade é preciso que apenas $2/3$ destes sítios estejam ocupados [129]. Assim este tipo de estrutura resulta em números de coordenação 6 e 4 para cátions e ânions respectivamente [123]-[127].

Embora seja a fase alfa termodinamicamente a mais estável, as outras fases

também possuem grande importância tecnológica devido a sua elevada área de superfície específica e natureza físico-química de suas superfícies que lhes conferem propriedades interessantes para diversas aplicações como catalisadores, formulações de tintas e vernizes, abrasivos, entre outros [125].

A fase metaestável mais estudada da alumina é a fase gama (γ - Al_2O_3), principal fase utilizada em processos catalíticos, devido a sua elevada área de superfície específica e uma maior estabilidade térmica quando comparada com as fases da alumina de baixa temperatura [123]-[125], [130].

Sua estrutura ainda gera divergências na área acadêmica, porém a estrutura mais aceita e coerente para a fase gama da alumina é a que a descreve como uma estrutura similar à do espinélio cúbico, porém com defeitos, como mostra a Figura 27 [124]-[127], [131].

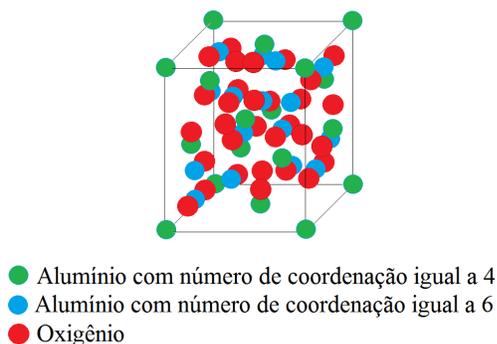


Figura-27: Célula unitária da alumina gama (γ - Al_2O_3), estrutura de espinélio com átomos de alumínio em sítios tetraédricos com número de coordenação igual a 4, e octaédricos com número de coordenação igual a 6.

A estrutura de um espinélio que é representada por um arranjo cúbico de face centrada (CFC) de ânions oxigênio, no qual os cátions alumínio ocupam algumas das posições tetraédricas disponíveis (8 em 64), e também cátions Alumínio ocupando algumas das posições octaédricas disponíveis (16 de 32). Para a alumina gama, a estrutura apresenta alguma distorção tetragonal [125].

Os ânions oxigênio (32 por célula unitária), estão situados aproximadamente num arranjo CFC compacto, que não é perfeito devido a presença de uma certa quantidade de hidroxilas [125]. Os íons de Al^{3+} ocupam tanto posições catiônicas tetraédricas como octaédricas na estrutura cúbica compacta dos oxigênios. Porém para satisfazer a estequiometria do óxido de alumínio, 2/3 dos 24 sítios catiônicos devem ser lacunas.

Quanto a distribuição das lacunas catiônicas sobre as duas sub redes catiônicas, desde que o íon Al^{3+} em circunstâncias normais favoreça coordenação octaédrica,

aproximadamente 75% dos cátions de Al^{3+} devem ocupar sítios octaédricos e as lacunas catiônicas estariam preferencialmente confirmadas nos sítios octaédricos [124].

Se a presença de hidroxilas for levada em consideração, sugere-se que os prótons deveriam residir nas lacunas de cátions presentes na estrutura, propondo assim que a sub rede de oxigênio é sempre completa, faltando uma fração de átomos de alumínio na estrutura, compensada por H^+ , criando-se uma nova fórmula ($H_{3m}Al_{2-m}O_3$), onde [$m= 2n/(n+3)$]; sendo (n) o número de hidratações [123], [124], [131], [132].

Outra fase da alumina muito utilizada é a alumina amorfa, amplamente aplicada em processos catalíticos, como suporte para diferentes catalisadores como vanádio para oxidação seletiva e $TiCl_4$ para polimerização de alcenos [133], [134], pois assim como a alumina gama, também possui uma alta área de superfície específica. Porém, ainda há poucos dados relatados em literatura sobre as propriedades de superfície da alumina amorfa e sua função no comportamento catalítico [134].

Quanto a sua estrutura ainda não há nada em definitivo, porém, estudos com base em modelos computacionais vêm sendo desenvolvidos com o objetivo de se definir a estrutura da alumina amorfa. Alguns estudos [135] propuseram através de análises de amostras de alumina amorfa utilizando difração de raios x e de nêutrons, e a partir de simulações computacionais, o Método de Monte Carlo, a constituição da alumina amorfa por ligações dos oxigênios dos vértices dos tetraedros de $(AlO_4)^{5-}$. Estes resultados foram confirmados por Gutierrez e Johansson [136], que apresentaram um modelo de tetraedros $(AlO_4)^{5-}$ ligeiramente distorcido ligados pelos vértices como representado na Figura 28.

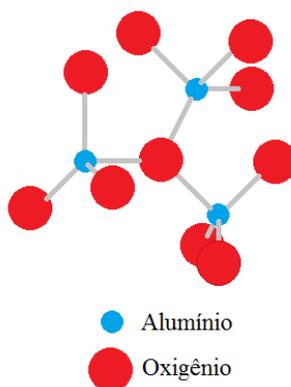


Figura- 28: Modelo para conexão de unidades bases da alumina amorfo.

Também foram encontradas evidências que indicam a existência de fases de

transição de aluminas amorfas devido a variação de densidade e a existência de átomos de alumínio e oxigênios com diferentes coordenadas, como apresentadas na Tabela 2, sendo as variações de densidade, as transições de fase.

Tabela- 2: Densidade, fase e número de coordenação para aluminas.

Fase	Densidade g/cm ³	Número de Coordenação	
		Alumínio	Oxigênio
Alfa	3,98	6 (100%)	4 (100%)
Gama	3,66	4 (30%)	3 (50%)
		6 (70%)	4 (44%) 5 (06%)
Amorfo	3,18	4 (76%)	2 (14%)
		5 (22%)	3 (80%)
		6 (02%)	4 (06%)

2.7. FILMES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO OBTIDOS POR SPUTTERING REATIVO

O processo conhecido como *sputtering* (pulverização catódica) resulta de uma interação entre íons provenientes de um plasma e uma superfície sólida (alvo), como ilustra a Figura 29. Nesta interação, os íons transferem para o alvo durante o impacto uma energia que é propagada por sua rede cristalina capaz de promover a formação de íons energizados, elétrons secundários e a quebra de ligações entre átomos ou partículas da superfície do material. Desta forma, após uma cascata de colisões na fase sólida da superfície, podemos ter como resultado do choque a ejeção de partículas neutras do material formador da superfície sólida [137], [138].

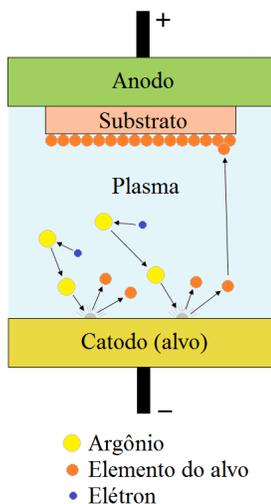


Figura-29: Processo por *sputtering*.

E no processo de *sputtering* reativo, o elemento do alvo (alumínio) quando ejetado reage com gás oxigênio (gás reativo) que é injetado na atmosfera de argônio (gás inerte), e assim formando o óxido de alumínio que é depositado sobre o substrato. E para o processo de *sputtering* reativo seja eficaz e controlado, ele é realizado dentro de uma câmara que proporciona o ambiente propício para o fenômeno [138], como ilustra a Figura 30.

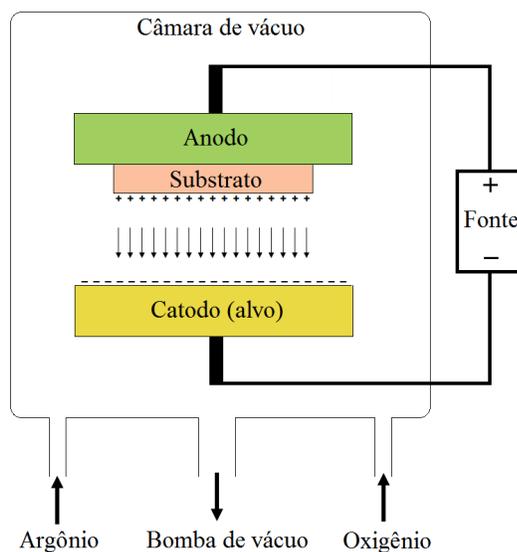


Figura-30: Esquema básico de uma câmara para o processo de *sputtering* reativo.

Conforme ilustrado na Figura 30, uma câmara para o processo de *sputtering* reativo, é formada basicamente por: alvo (no caso alumínio); substrato (no caso silício);

atmosfera inerte formada por gás argônio; gás reativo (no caso oxigênio), para formar o óxido de alumínio. Além destes elementos internos da câmara, são necessárias uma fonte de corrente, que pode ser contínua ou alternada, e uma bomba de vácuo, capazes de garantir a repetitividade do processo. Um parâmetro importante na técnica de deposição por *sputtering* reativo é o tipo de fonte de corrente utilizada, pois influencia a forma como a deposição *sputtering* reativo ocorre, e por isso esta técnica acabou sendo subdividida em função do tipo de corrente utilizada em: *sputtering* DC, *sputtering* RF, e *sputtering* magnetron [138].

2.8. FILMES DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO OBTIDOS POR ALD

O processo de deposição por camadas atômicas (ALD - *Atomic Layer Deposition*) é considerada uma das técnicas mais promissoras em deposição de filmes finos em dispositivos em nano escala [139]. É uma técnica de fase de vapor que produz filmes finos dos mais diversos elementos. O processo geral da técnica ALD consiste no fluxo alternado de pulsos de precursores químicos para dentro da câmara em vácuo na fase de vapor que reagem com o substrato. Como as reações somente depositam um número finito de espécies na superfície, devido ao número limitado de sítios dessa, a reação na superfície é chamada de auto limitante, resultando não mais do que uma monocamada nela [140]. Por isso, os filmes criados por ALD são suaves e em conformidade com o substrato original. Visto que todos os sítios na superfície estão ocupados, os filmes tendem a ser contínuos e sem *pinholes* (buracos), o qual é um fator relevante na deposição de excelentes filmes dielétricos [141]. Em seguida, para remover os precursores que não reagirem com a superfície ou subprodutos da reação dos precursores com a superfície, injeta-se gás inerte na câmara, nitrogênio ou argônio. Na fase seguinte, há novamente o fluxo de alternados pulsos de precursores químicos, reiniciando o ciclo até a espessura do filme desejado ser alcançada [140]. Dessa forma, resumidamente, temos que os benefícios da técnica ALD incluem controle da espessura da camada, pois se deposita a cada ciclo somente uma camada monoatômica [139], e produção de filmes altamente conformados [140]-[142].

Para a deposição de Al_2O_3 por ALD, utilizou-se TMA (*trimethyl aluminum*) ($\text{Al}(\text{CH}_3)_3$) como fonte de alumínio. Nesse processo, o TMA é adsorvido no substrato nos sítios terminais OH^- liberando gás metano (CH_4). Desse modo, forma-se a primeira subcamada de precursores absorvidos no substrato. Após, realiza-se uma purgação para limpar o gás metano e a quantidade de TMA que não reagiu com o substrato. O passo seguinte é a introdução de vapor de água, o qual reage com os grupos metanos presentes no

TMA, trocando esses pelo grupo (OH). Com isso, obtém-se a condição do substrato original e o processo se reinicia até a espessura do filme desejado ser alcançada [139]. A Figura 31 ilustra o processo de deposição do Al_2O_3 por ALD.

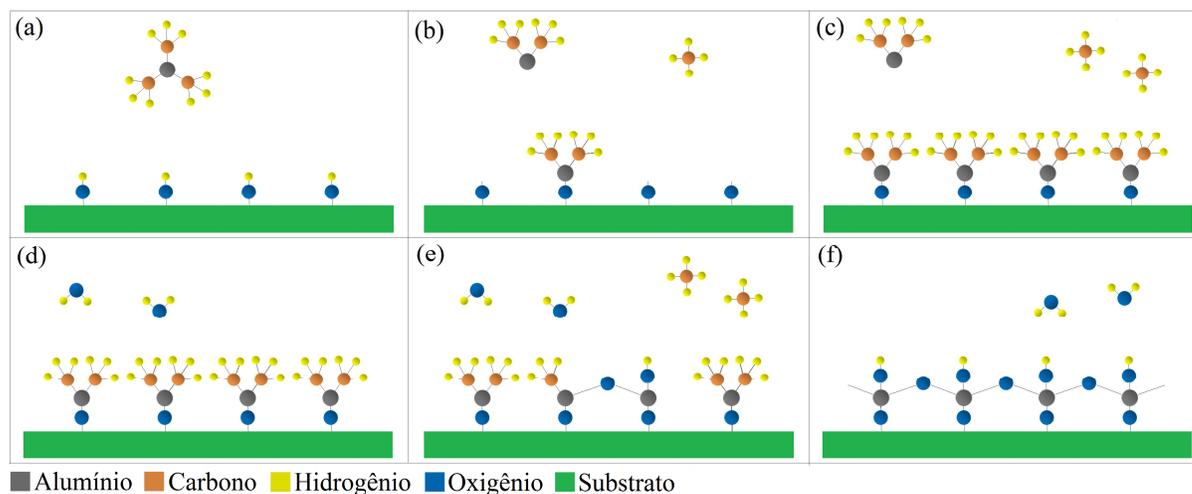


Figura-31: Processo de deposição de Al_2O_3 por ALD. (a) Introdução do TMA na câmara; (b) reação do TMA com grupos hidroxilas na superfície do substrato; (c) superfície passivada com TMA; (d) introdução do vapor de água; (e) oxigênio combina com o alumínio liberando grupos metil; (f) grupos hidroxilas passivam a superfície para iniciar um novo ciclo.

Na técnica de deposição por ALD ocorre o crescimento do filme camada por camada. Dessa forma, filmes produzidos por ALD não apresentam descontinuidades causadas por nucleação. Por isso os filmes produzidos por ALD não apresentam pinholes e são praticamente livres de stress compressível. No entanto, todas as outras técnicas de deposição de filmes finos têm como princípio básico de formação de seus filmes a nucleação. Filmes iniciados por nucleação exibem stress compressível substancial e abundância de pinholes [143].

A Tabela 3 compara as propriedades de filmes finos depositados por ALD com propriedades de filmes finos depositados por *sputtering* reativo.

Tabela-3: comparação das propriedades dos filmes produzidos por ALD em relação aos produzidos por sputtering reativo.

Propriedades	ALD	Sputtering Reativo
Modo de crescimento	Camada por camada	Contínuo
Taxa de crescimento	Crescimento por ciclo e precisamente definido	Variável
Controle da espessura do filme	controlado pela diferença de ciclos	Taxa versus tempo
Crescimento inicial	Contínuo	Nucleação, crescimento de grão
Propriedades do filme	Livre de <i>pinhole</i> , stress negligenciável	Presença de <i>pinholes</i> , stress compressivo

2.9. PROCESSO DE ADSORÇÃO

Vários processos químicos, físicos e biológicos podem acontecer na região de separação entre duas fases, ou ser iniciados nesta interface. O aumento da concentração de uma substância na interface, quando comparada com a concentração desta substância nas fases vizinhas é denominado adsorção. Dependendo dos tipos de fases postas em contato, podem-se obter sistemas do tipo: líquido-líquido, líquido-gás, sólido-líquido, sólido-gás. Dentre os sistemas apresentados, os mais estudados são os sistemas sólido-líquido e sólido-gás, nestes sistemas, o termo fluido é usado para designar o gás ou líquido em contato com o sólido [144].

Dependendo do tipo de interação que existe no processo de adsorção pode-se ter adsorção física e adsorção química. Na adsorção física (fisissorção), a energia envolvida é da ordem de grandeza da energia de vaporização ou condensação. As espécies adsorvidas (adsorvato) são mantidas à superfície por forças fracas do tipo Van der Waals, e pode ocorrer a formação de camadas múltiplas de adsorvato sobre o adsorvente. Devido à baixa energia envolvida no processo de fisissorção este tipo de adsorção geralmente possui cinética rápida, ou seja, atinge o equilíbrio rapidamente, e são estáveis até temperaturas abaixo de 150°C [145].

Na adsorção química (quimissorção) ocorre troca de elétrons entre alguns sítios específicos da superfície e o adsorvato, formando ligações tão fortes quanto as ligações químicas. Uma vez que o adsorvato só pode interagir com alguns sítios específicos do

adsorvente, na quimissorção ocorre apenas a formação de monocamadas, ao contrário do que ocorre na fisissorção.

A energia de ativação para quimissorção é mais alta que a energia de ativação da fisissorção como pode ser visto no diagrama de energia apresentado na Figura 32. A maior energia de ativação necessária para a formação da interação adsorvato-adsorvente durante a quimissorção, faz com que este tipo de adsorção ocorra mais lentamente que a fisissorção [145].

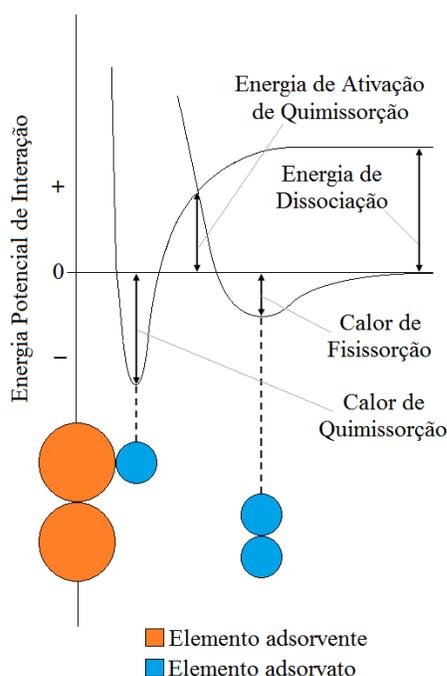


Figura-32: Curvas de energia potencial para adsorção física e adsorção química.

Os estudos de adsorção a partir de soluções geralmente são divididos em dois tipos de casos, um no qual a concentração do adsorvato é baixa, e outro no qual a concentração do adsorvato em solução é alta.

Geralmente os estudos de adsorção sólido-líquido a partir de soluções são realizados em concentrações baixas, uma vez que nestes casos pode-se tratar o sistema de forma muito parecida com um sistema sólido-gás.

Dois modelos são geralmente utilizados para explicar a adsorção nestes sistemas, o modelo de Langmuir admite que ocorra a formação de monocamadas do adsorvato, sobre a superfície do adsorvente. O soluto além desta monocamada é considerado como fazendo parte da solução e não como uma espécie adsorvida [146], [147].

O segundo modelo, conhecido como modelo de Freundlich admite que além da camada diretamente ligada a superfície, ocorra a formação de uma camada interfacial, isto é, formação de multicamadas que persistem por muitos diâmetros moleculares [147].

A quantidade de substância adsorvida na superfície decresce com o aumento da temperatura, já que, em geral os processos de adsorção são exotérmicos. A uma temperatura constante a quantidade adsorvida aumenta com a concentração do adsorvato em solução ou na fase gasosa, e a relação entre a quantidade adsorvida e a concentração é conhecida como a isoterma de adsorção.

No caso em que tem sítios de ligação uniformes, a equação de isoterma, conhecida como isoterma de Langmuir, e pode ser escrita da seguinte forma [148]:

$$\frac{mc}{x} = \frac{abc}{1 + bc} \quad (46)$$

Onde:

(x) representa a massa do material adsorvido;

(m) representa a massa do material adsorvente;

(a) é uma constante que está relacionada com a área do sólido, sendo uma medida da capacidade de adsorção do adsorvente para um dado adsorvato;

(b) é uma constante relacionada com a entalpia de adsorção;

(c) representa a concentração da solução em equilíbrio com o material adsorvido.

Em casos de sítios não-uniformes o sistema pode ser descrito pela Isoterma de Freundlich, que corresponde a uma equação do tipo [148]:

$$\frac{x}{m} = kc^{(1/n)}; \quad n < 1 \quad (47)$$

Onde:

(n) é uma grandeza adimensional e tem valor menor que 1, e está relacionado com a intensidade da adsorção;

(k) representa uma constante que depende da temperatura e do adsorvente.

Os processos de adsorção são comumente estudados por meio de cálculos de isotermas de adsorção e velocidade de adsorção. As velocidades de adsorção são consideradas importantes na avaliação de um material adsorvente. A velocidade de adsorção pode ser calculada considerando-se uma reação de primeira ordem.

2.10. ADSORÇÃO DO ÍON FOSFATO NO ÓXIDO DE ALUMÍNIO

A interação entre óxido de alumínio e íons fosfato têm sido assunto de muito interesse em diversas áreas do conhecimento, como química de materiais [149], química de solos, química ambiental entre outras [150].

A utilização crescente de fertilizantes a base de fosfato a partir do século XIX estimulou os químicos de solo a investigar o papel dos óxidos e hidróxidos de ferro e alumínio na fixação de fosfato, e a influência que estes compostos exercem na troca de fosfato entre os sedimentos e água presente no solo [151].

Tanada [155], estudou a adsorção de fosfato em óxido de alumínio, com objetivo de verificar a possibilidade de se utilizar esta substância no tratamento de água para a remoção de fosfato. O estudo concluiu que o óxido de alumínio conseguiu adsorver seletivamente os íons fosfato em solução, sendo, portanto, possível sua utilização como adsorvente de fosfato. Observou-se que a taxa de adsorção de fosfato é mais rápida que a taxa de adsorção de outros adsorvatos (sulfato, nitrato, carbonato e cloreto), e a quantidade de fosfato adsorvido é dependente do pH, sendo que em pH próximo de 4,5 a adsorção é máxima.

A interação entre hidróxido de alumínio (óxido de alumínio hidratado) e fosfato possui importância na medicina. Hiperfosfatemia é uma doença comum entre pessoas que passam por hemodiálise por longos períodos em função de disfunção renal crônica. O hidróxido de alumínio apresentou-se como um potencial adsorvente para redução dos níveis de fosfato nos pacientes que sofrem de hiperfosfatemia [156], [157].

A grande importância da interação entre óxido de alumínio com fosfato fez com que diversos estudos fossem realizados com o objetivo de entender como esta reação ocorre.

Diversos mecanismos já foram propostos para explicar a interação entre óxido de alumínio com íons fosfato. Guan, Chen e Shang [158], estudaram a adsorção de fosfatos condensados em óxido de alumínio amorfo. O estudo revelou que a adsorção ocorre em dois estágios, adsorção rápida, e adsorção lenta. A adsorção rápida estava de acordo com o modelo de *Freundlich* enquanto que a adsorção lenta segue uma cinética de primeira ordem. A energia de ativação mais baixa apresentada durante o primeiro estágio revelou que, nesta etapa, a adsorção é controlada por um processo de difusão, enquanto que as energias de ativação mais elevadas apresentadas na segunda etapa indicam que neste estágio a adsorção é quimicamente controlada. O estudo revelou que o óxido de alumínio na superfície contribui mais para a adsorção de fosfatos condensados que o restante do sólido [158].

Outro modelo, proposto por Barrow e Bolan [159], [160], considera que a adsorção de fosfato ocorre também em duas etapas, em que na primeira, ocorre interação entre os íons fosfato com a superfície carregada do óxido, gerando um gradiente de difusão. Na segunda etapa, o gradiente de difusão criado, faz com que ocorra uma difusão dos íons fosfato adsorvidos, resultando em uma redistribuição do fosfato adsorvido para o interior das partículas.

De acordo com Novais e Smith [149], o fósforo é adsorvido à fase sólida predominantemente pelo mecanismo de adsorção específica. As forças presentes, nesse processo, são muito superiores, sendo similar às que conduzem à formação de compostos químicos, assim sendo os ânions de fosfato dificilmente serão desorvidos, tornando a adsorção específica praticamente irreversível.

Agora, as atividades adsorventes da alumina são favorecidas devido à sua elevada seletividade, resultante da diversidade de sítios ácidos de Lewis e de Bronsted [152]-[154].

O sítio ácido de Bronsted é caracterizado por sua capacidade de transferir prótons da superfície do sólido para a molécula adsorvida. Na alumina, os grupos hidroxila comportam-se como sítios ácidos promovendo a formação de um íon que interage com a molécula adsorvida. No entanto, é conhecido que um sítio ácido de Lewis é caracterizado por sua habilidade em aceitar um par de elétrons cedido pela molécula adsorvida.

Os íons de alumínio, na estrutura da alumina, são coordenados ou ligados por quatro ou seis átomos de oxigênio. Sob a forte influência de umidade nota-se a formação de hidróxido de alumínio nas superfícies em contato do material. No processo de adsorção, íons de alumínio, que estão coordenados no octaedro da estrutura, perdem íons oxigênio pela remoção da hidroxila, expondo em sua superfície os íons Al^{3+} , O^{2-} e OH^- , que se combinam de maneiras específicas, formando diversos sítios (12). Adicionalmente, a perda de grupos OH^- gera uma deformação estrutural nos arranjos Al^{3+} (sítios ácidos de Lewis). A Figura 33 mostra a formação do sítio ativo da estrutura superficial da alumina.

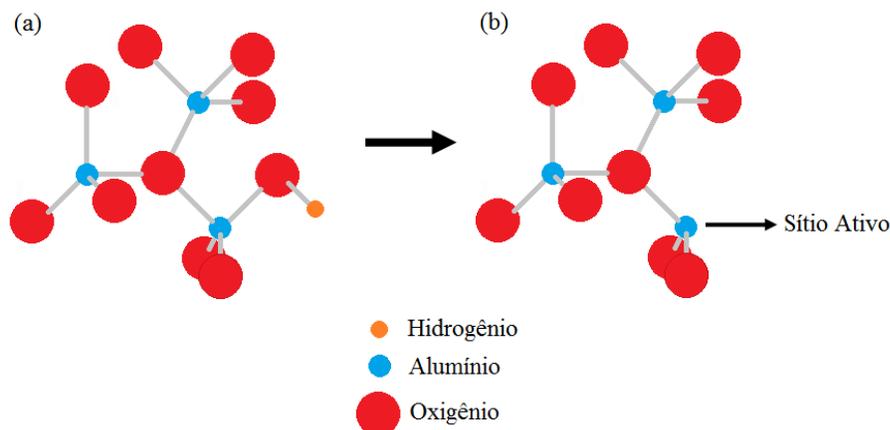


Figura-33: Formação dos sítios de ativos de Lewis na estrutura superficial da alumina.

Na Figura 33a tem-se a representação do íon alumínio coordenado dentro do octaedro, enquanto que na figura 33b é mostrado o esboço da retirada do átomo de oxigênio axial, gerando um sítio ativo.

A alumina com grupo hidroxila apresenta a fórmula mínima AlHO_4 , e no processo de adsorção física do íon fosfato $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$, ou $(\text{H}_2\text{PO}_4)^{2-}$, ocorre uma competição destes íons com o íon hidroxila OH^- presente no óxido por forças de Van der Waals.

Já na adsorção química, as formas iônicas do fosfato predominantemente adsorvidas são $(\text{H}_2\text{PO}_4)^-$ e $(\text{HPO}_4)^{2-}$, as quais por meio de ligação covalente formam os complexos da esfera interna, Figura 34 removendo os grupamentos $(\text{OH})^-$ da superfície do coloide e formando ligações de coordenação simples com o alumínio (Al) presente na superfície do óxido de alumínio (Al_2O_3) [151].

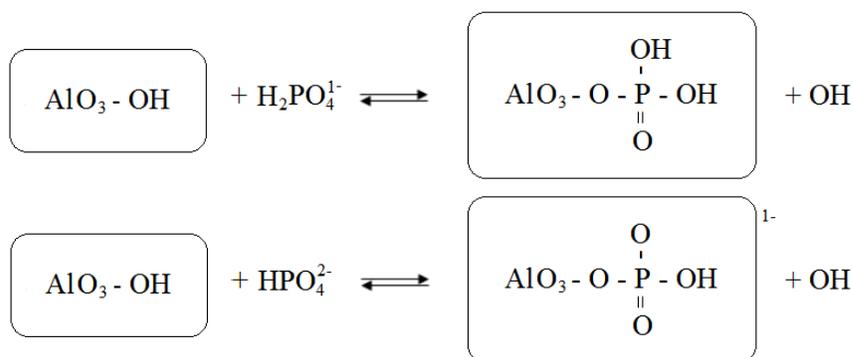


Figura-34: Mecanismo de adsorção química de fosfato pelo óxido de alumínio.

Conforme ilustrado na Figura 34, o mecanismo de adsorção química do fosfato no óxido de alumínio, essa reação de quimissorção é reversível.

A Figura 35 mostra o esboço da estrutura molecular do resultado da adsorção química do íon fosfato (H_2PO_4^-) no óxido de alumínio amorfo.

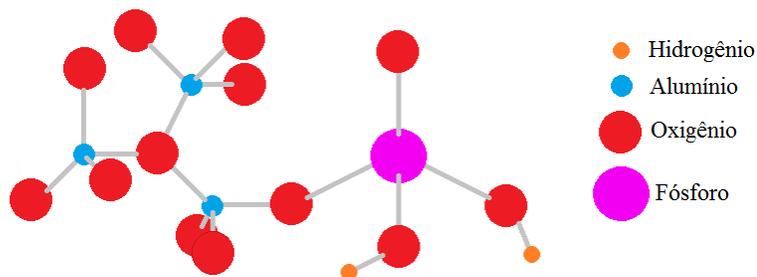


Figura-35: Representação da estrutura molecular resultante da adsorção química do íon fosfato no óxido de alumínio.

Como podemos notar na Figura 35, o sítio ativo no óxido de alumínio (Al^+) relacionado com processo de quimissorção do íon fosfato, se liga ao oxigênio de uma das hidroxilas (OH^-) do fosfato.

2.11. MEMBRANA POLIMÉRICA ÍON-SELETIVA

De um modo geral, uma membrana é uma barreira que separa duas fases e que restringe total ou parcialmente o transporte de uma ou várias espécies químicas presentes nas fases. O fluxo do material através da membrana é favorecido pela variação de força motriz, variação de concentração, pressão, potencial elétrico e temperatura [160]-[163].

Membranas poliméricas apresentam diversas aplicações que estão relacionadas as características inerentes do material utilizado na sua fabricação. Tanto os materiais poliméricos como os procedimentos utilizados na produção das membranas conduzem ao desenvolvimento de materiais com propriedades específicas.

Membrana íon seletiva baseiam-se na formação de potenciais através de membranas semipermeáveis, que devem deixar passar tão seletivamente quanto possível, a espécie iônica interessada (analito). É a parte mais importante no desenvolvimento dos eletrodos íons seletivos. Os componentes-chave da membrana são o ionóforo e o íon lipofílico; o primeiro assegura a seletividade para o íon alvo e o segundo se encarrega do funcionamento do eletrodo íon-seletivo, Figura 36.

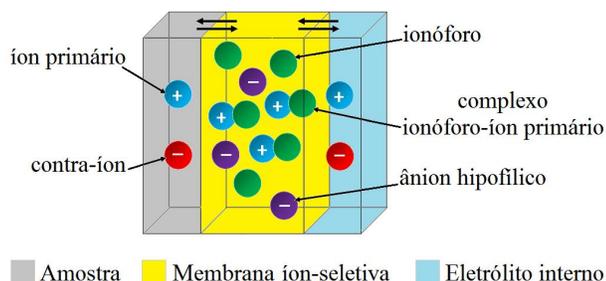


Figura-36: Representação esquemática dos componentes envolvidos na resposta do ISE de membrana polimérica [9].

Notamos na representação esquemática da membrana íon-seletiva, que o íon primário pode se movimentar do eletrólito para a membrana, da membrana para amostra, e também no sentido oposto, ou seja, da amostra para a membrana, e da membrana para o eletrólito. Podemos concluir com isto que, o íon primário se comporta como uma corrente elétrica, quando for aplicada uma tensão nas interfaces eletrólito/amostra.

O ionóforo é o componente mais importante da membrana íon-seletiva. O ionóforo deve ter elevada afinidade pelo analito e baixa afinidade por outras espécies. Este se liga seletivamente ao íon primário, discriminando-o dos íons interferentes. Esta seletividade vem da forte complexação com o íon primário, e da deficiente ou mínima complexação com o íon interferente [164]-[166].

Embora exista atualmente um grande número de ligantes descritos para cátions, a quantidade de ionóforos existentes para ânions é menor. Os ionóforos existentes para ânions mais comuns são os compostos organometálicos que se ligam com o ânion de interesse através de uma ligação de coordenação [169]. Por estes ionóforos conterem metais de transição, eles possuem cargas positivas.

Em geral, há vários fatores que determinam a possibilidade de se empregar um composto como ionóforo. Entre os mais importantes estão a força da interação ionóforo-íon e a lipofilicidade.

Os eletrodos íon-seletivos de membrana polimérica que não possuem íons lipofílicos não trabalham apropriadamente como um ISE [169]. Um pré-requisito para um ISE dar resposta nernstiana é que nenhuma quantidade de íons com carga oposta ao íon primário seja extraída na membrana [169]. Isto significa que a membrana deve ser permeável somente a íons com a mesma carga que o íon primário. Esta característica da membrana é chamada de permeabilidade seletiva, ou também conhecida como exclusão de Donan [167], [168], e

refere-se à repulsão eletrostática de íons carregados com carga diferente ao íon primário. A presença na membrana de íons lipofílicos garante a exclusão de íons com carga oposta ao íon primário, assim como a operação do eletrodo íon-seletivo, mantendo a concentração do íon primário constante na membrana.

Conseqüentemente, está bem estabelecido que o uso de íons lipofílicos, tais como os sais de amônio quaternário para ânions e os derivados de tetrafenilborato para cátions, na preparação das membranas seletivas é necessário.

Para sintetizar membranas íon-seletivas é necessário introduzir grupos funcionais na matriz polimérica. Grupos funcionais aniônicos ou catiônicos são introduzidos no polímero sólido ou em blendas poliméricas e posteriormente dissolvidos em um solvente e processado na forma de filme.

Na obtenção de membrana catiônica, a polimerização dos monômeros é seguida de uma etapa de sulfonação [166], conforme representado na Figura 37.

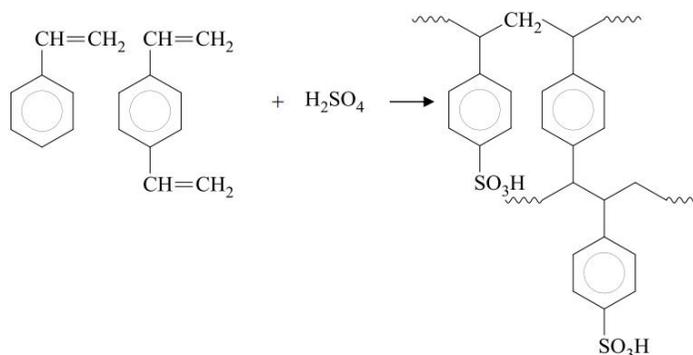


Figura-37: Esquema de polimerização para obtenção de uma membrana catiônica.

Nas membranas aniônicas os grupos funcionais são introduzidos a partir de uma etapa de clorometilação seguida de uma etapa de aminação quaternária [166], conforme a Figura 38.

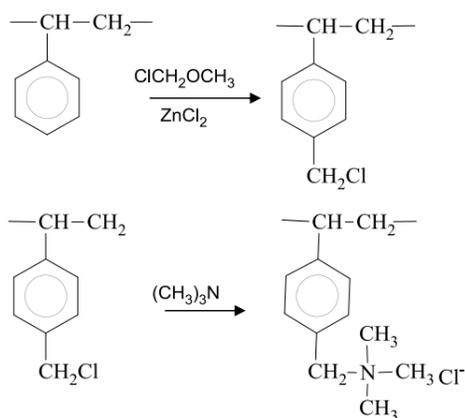
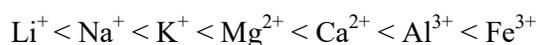


Figura-38: Etapas para obtenção de uma membrana aniônica.

A afinidade da membrana polimérica com vários cátions tem influência importante na eficiência do processo, pois é mais difícil deslocar um íon que tem alta afinidade pela membrana do que um íon que tem baixa afinidade. Os íons que possuem maior afinidade pela membrana, passarão com maior dificuldade através da mesma.

A afinidade das membranas catiônicas com cátions segue a seguinte ordem:



A afinidade das membranas aniônicas com ânions segue a seguinte ordem:



E na síntese de membranas poliméricas íon seletivas, os plastificantes são importantes porque reduzem a viscosidade, proporcionam homogeneidade à membrana e asseguram uma relativa mobilidade dos íons na membrana, assim também estes devem ser compatíveis com todos os componentes da membrana.

A matriz polimérica fornece estabilidade mecânica à membrana. Esta deve ser inerte e não ter interação química com o íon em análise.

2.12. MEMBRANAS ÍON SELETIVAS DE POLI ÁLCOOL VINÍLICO

Industrialmente, o poli álcool vinílico (PVA) é obtido por hidrólise ou alcoólise direta do poli acetato de vinila, e a reação pode ser catalisada por ácido ou base. Sua fórmula estrutural está apresentada na Figura 39.

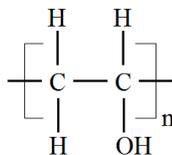


Figura-39: Fórmula estrutural do PVA.

Ao longo dos anos o PVA vem sendo utilizado com filmes adesivos, embalagens de alimentos resistentes ao oxigênio e em membranas para evaporação e dessalinização [170].

O principal interesse em utilizar o PVA como matriz polimérica para utilização em membranas íon seletivas encontra-se no fato dele ser um polímero solúvel em água, dispensando o uso de solventes orgânicos para formação de filmes, apresentar elevada resistência mecânica, excelente material anti-incrustante, elevada resistência a produtos químicos e ainda por ter baixo custo [170]-[173].

Dois fatores podem comprometer a utilização do PVA em membranas íon seletivas: sua elevada afinidade pela água que leva a um grau de inchamento muito elevado, comprometendo a estabilidade dimensional da membrana e a falta de grupos iônicos condutores em sua estrutura. Assim, vários métodos têm sido relatados para preparar membranas com alta condutividade iônica baseadas em PVA [172], [174], [175].

Os métodos mais utilizados a fim de tornar uma membrana de PVA íon seletiva são introduzir grupos sulfônicos (SO_3^-) ou amônio quaternário (NH_3^+) em sua estrutura. Devido a sua hidrofiliçidade, o PVA reage com uma gama de agentes reticulantes para formar géis. A reticulação dos grupos hidroxilas forma uma rede tridimensional capaz de manter a sua estabilidade química, térmica e mecânica, além de proporcionar maior controle sobre absorção de água e dependendo do agente reticulante e até mesmo permitir a inclusão de grupos iônicos carregados negativamente. Diante da versatilidade apresentada pelo PVA, os métodos descritos para sua reticulação são alcançados através de irradiação, tratamento térmico e reticulação química [170], [172], [176]-[179].

Com o objetivo de melhorar a seletividade do dispositivo EIS que compõem o EGFET em relação ao íon fosfato, foi fabricado uma membrana íon-seletiva formada pelo polímero PVA com adição do composto orgânico dietilenotriamina, que se comporta como ionóforo do íon fosfato [180]. A Figura 40 mostra a estrutura molecular do dietilenotriamina.

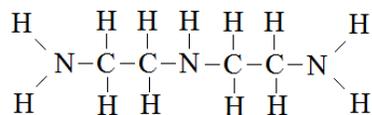


Figura-40: Estrutura molecular do composto orgânico dietilenotriamina.

O composto dietilenotriamina como mostrado na Figura 40, foi escolhido, pois de acordo com a literatura [180] esse composto funciona como ionóforo do íon fosfato, ou seja, molécula de dietilenotriamina consegue interagir com o íon fosfato sem que haja reação química. A reação de interação da molécula dietilenotriamina com o fosfato ocorre por força intermolecular, ou força de Van der Waals. Carey e Riggan [181] estudaram o ionóforo cíclico de poliamina para uso em um eletrodo seletivo de fosfato dibásico.

O polímero PVA além das vantagens já descritas nesse tópico, pode ser reticulado pelo composto orgânico glutaraldeído. A reticulação é um processo pelo qual as cadeias lineares ou ramificadas são interligadas covalentemente, criando assim, ligações cruzadas (*crosslinking*), isso torna as cadeias poliméricas mais rígidas e diminui a sua solubilidade em água, e aumentando a solubilidade em solventes orgânicos, e um aumento na resistência a extremos de pH e temperatura.

A membrana de PVA íon-seletiva foi fabricada para ser utilizada junto ao eletrodo de referência do EGFET, e assim melhorando a seletividade em relação ao íon fosfato durante as medidas da concentração do mesmo.

CAPÍTULO 3

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram fabricados e caracterizados capacitores MOS (metal-óxido-semicondutor) contendo como dielétrico a sobreposição do óxido de alumínio sobre o óxido de silício. Esta etapa é necessária para conhecer a melhor relação entre tempo de recozimento e espessura do óxido, a fim de otimizar o valor da capacitância. Em seguida foram fabricados dispositivo EIS (eletrolito-isolante-semicondutor) para a verificação da sensibilidade do óxido de alumínio em relação ao pH e a seletividade ao íon fosfato.

3.1. FABRICAÇÃO DO CAPACITOR MOS

Os capacitores MOS foram fabricados utilizando lâminas de silício do tipo P e tipo N com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ e com resistividade de 1 a 10 $\Omega \cdot \text{cm}$. Utilizou-se filmes finos de óxido de alumínio amorfo depositado sobre uma estrutura composta de uma camada fina de óxido de silício (camada de passivação) sobre o substrato de silício, formando assim uma estrutura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$. O óxido de alumínio foi obtido de duas maneiras, por pulverização catódica reativa (*sputtering* reativo) e por ALD (*Atomic Layer Deposition*). Utilizou-se o alumínio (Al) como material condutor, para formar dois eletrodos, sendo o primeiro sobre a camada de óxido de alumínio e o segundo sob substrato, como ilustra a Figura 41.

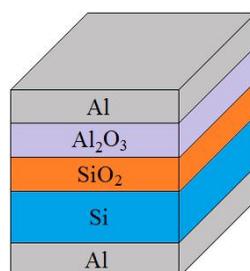


Figura-41: Ilustração de um capacitor MOS.

O processo de fabricação de capacitor MOS consiste basicamente das etapas que estão apresentadas a seguir:

3.1.1. Lâmina de silício tipo N com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$. Caracterização, medida da espessura com relógio comparador e da resistividade da lâmina através da técnica de quatro pontas, Figura 42.

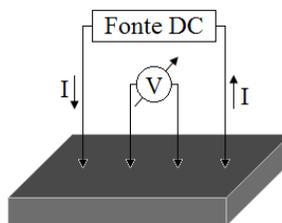


Figura-42: Medida da resistividade da lâmina.

- Espessura: 282 μm
- Resistência de folha: 72 Ω
- Resistividade: 9,20 $\Omega\cdot\text{cm}$
- Concentração de dopantes: 10^{15}cm^{-3}

3.1.2. Limpeza completa da lâmina. A seguir estão apresentadas as etapas do processo de limpeza completa da lâmina [182]:

3.1.2.1. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (4:1) em 80°C por 10 minutos: A lâmina de silício é submersa na solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e água oxigenada (H_2O_2) na proporção de 4:1, respectivamente. Neste passo, as impurezas orgânicas presentes na superfície da lâmina são removidas.

3.1.2.2. $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ (1:10) em temperatura ambiente por 10 segundos: Esta solução promove a retirada do óxido de silício (SiO_2) nativo presente na superfície do silício.

3.1.2.3. $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) (limpeza RCA) em 80°C por 10 minutos: As lâminas são submersas em uma solução de hidróxido de amônia concentrada (NH_4OH), H_2O_2 e água nas proporções de 1:1:5, respectivamente, para a remoção de compostos orgânicos e de alguns metais (Cu, Ag, Zn, Cd) que podem estar adsorvidos sobre a superfície do substrato.

3.1.2.4. $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1:1:5) (limpeza RCA) em 80°C por 10 minutos: Esta solução de ácido clorídrico (HCl), H_2O e água, nas proporções de 1:1:5 respectivamente, promovendo a retirada de qualquer metal remanescente na lâmina e neutralizando possíveis cargas negativas do íon hidroxila (OH^-) provenientes das etapas anteriores de limpeza. A água utilizada é a deionizada de resistividade de 18 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. Entre cada etapa da limpeza a lâmina é submersa em água corrente por 3 minutos. Ao final, as lâminas são secas com um jato de nitrogênio puro.

3.1.3. Oxidação seca para formação de camada fina de dióxido de silício no dispositivo, Figura 43.

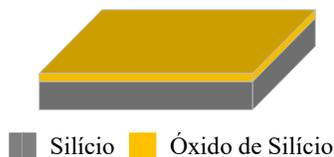


Figura-43: Oxidação seca da lâmina

Esta etapa é realizada para a formação do SiO_2 de maneira isolar o dielétrico principal (Al_2O_3) do substrato de silício, com o objetivo de evitar fuga de cargas do óxido de alumínio. A oxidação seca é feita colocando-se a lâmina de Si no forno convencional a uma temperatura de 1000°C e em ambiente oxidante com cloro. A presença do cloro na mistura na forma de tricloroetileno (TCE) neutraliza os íons alcalinos, como o Na^+ , que são cargas móveis que podem estar presentes no SiO_2 . Estas cargas por sua vez prejudicam o funcionamento e podem até danificar o dispositivo MOS, devido a estas cargas oscilarem de acordo com o campo elétrico aplicado na região de porta do dispositivo MOS. O processo de oxidação seca em ambiente oxidante com cloro ocorre da seguinte forma:

- 3.1.3.1. Utilizando o forno de oxidação com alimentação secundária de O_2 mais TCE, primeiramente executa-se a entrada da lâmina no forno em ambiente de nitrogênio (N_2) com fluxo de 1 litro por minuto, por um tempo maior que 3 minutos. A lâmina permanece neste ambiente por um intervalo de 5 minutos.
- 3.1.3.2. Em seguida é retirado a alimentação principal de N_2 e colocado a alimentação principal O_2 com fluxo de 1 litro por minuto, e a lâmina permanece neste ambiente por um intervalo de 5 minutos, obtendo-se a oxidação seca da lâmina sem cloro.
- 3.1.3.3. Em seguida é retirado a alimentação principal de O_2 e colocado alimentação secundária de O_2 mais 1% de TCE, a lâmina permanece neste ambiente por um intervalo de 30 minutos, obtendo-se a oxidação seca com cloro.
- 3.1.3.4. A seguir a linha secundária de O_2 mais 1% de TCE é retirado e novamente e colocado a linha principal de O_2 com fluxo de 1 litro por minuto, e a lâmina permanece neste ambiente por um intervalo de 5 minutos, fazendo-se a oxidação seca da lâmina sem cloro.

- 3.1.3.5. Em seguida é retirado o O_2 e colocado o N_2 com fluxo de 1 litro por minuto, e a lâmina permanece neste ambiente por um intervalo de 30 minutos, obtendo-se o recozimento do óxido formado.
- 3.1.3.6. Executa-se a retirada da lâmina do forno em ambiente de N_2 com fluxo de 1 litro por minuto, por um tempo maior que 3 minutos, sendo a espessura do óxido obtido de aproximadamente 50 ηm .
- 3.1.4. Após a oxidação seca, a amostra é submetida à limpeza orgânica que visa remover os compostos orgânicos resultantes de etapas anteriores. A limpeza orgânica consiste em submergir a lâmina em acetona durante 10 minutos em temperatura de 80°C , em seguida a lâmina é submersa durante mais 10 minutos em álcool isopropílico em temperatura de 80°C . A seguir a lâmina é submersa em água corrente por 3 minutos, e ao final a lâmina é seca com um jato de nitrogênio puro.
- 3.1.5. Deposição de óxido metálico (Al_2O_3) por pulverização catódica reativa (*sputtering* reativo) sobre a camada de SiO_2 da estrutura anterior, Figura 44. A espessura do filme de Al_2O_3 obtido é apresentado na Tabela 4.



Figura-44: Amostra com óxido de alumínio depositado.

Nessa etapa a estrutura SiO_2/Si recebe deposição de um filme fino de óxido de alumínio (Al_2O_3) por *sputtering* reativo, que irá compor a segunda camada do dielétrico do capacitor MOS. A Tabela 4 mostra os parâmetros utilizados no processo de *sputtering* reativo para a obtenção do óxido de alumínio. Nesse processo de obtenção do Al_2O_3 , utilizou-se fonte DC.

Tabela-4: Condições de deposição dos óxidos de alumínio por *sputtering* reativo.

Pressão (mbar)	Fluxo de Ar (sccm)	Fluxo de O_2 (sccm)	Tempo (min)	Potência (W)	Espessura (ηm)
4×10^{-6}	70	30	5	1000	52

- 3.1.6. Após a deposição do óxido de alumínio, a amostra é submetida novamente a limpeza orgânica como descrita anteriormente no item (3.2.4).

3.1.7. Uma fina camada de alumínio é aplicada sobre a estrutura anterior pelo processo de *sputtering*, Figura 45.

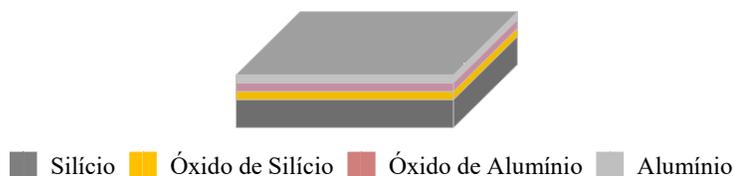


Figura-45: Deposição do eletrodo superior.

Essa etapa do processo consiste na deposição de alumínio (eletrodo superior) por *sputtering* sobre o filme de óxido de alumínio. Na Tabela 5 estão descritas as condições de deposição do alumínio sobre o filme de Al_2O_3 para a obtenção do eletrodo superior do capacitor MOS.

Tabela-5: Condições de deposição de alumínio para a obtenção do eletrodo superior.

Pressão (mbar)	Tempo (min)	Potência (W)	Espessura (ηm)
4×10^{-6}	3	400	300

3.1.8. Processo litográfico. Uma camada de fotorresiste é aplicada sobre a estrutura anterior, Figura 46.

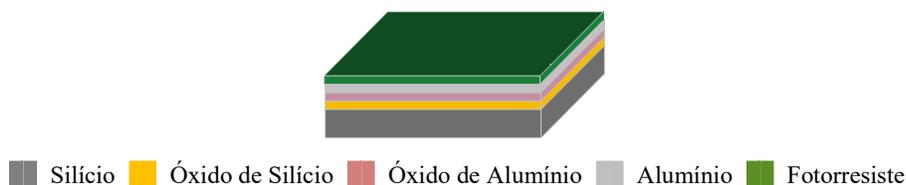


Figura-46: Camada de fotorresiste aplicada sobre o eletrodo superior.

Uma camada fina de fotorresiste é aplicada sobre a camada de alumínio da estrutura anterior para realização da fotogração (litografia) e delimitação da área do eletrodo superior do capacitor MOS. A lâmina (substrato) é colocada em um *spinner* e sobre a lâmina é depositado três gotas de hexametildisilazane (HMDS) que tem como função melhorar a aderência do fotorresiste. O *spinner* é ajustado para uma rotação de 5000 rpm por um intervalo de tempo de 30 segundos. Após esse processo espera-se a secagem da lâmina por 1 minuto. Em seguida foram depositadas oito gotas de fotorresiste positivo AZ1518 (polimetilmetacrilato-PMMA) sobre a lâmina que é colocada a girar no *spinner* a uma rotação

de 5000 rpm por 30 segundos. Após esta etapa a lâmina é levada ao *hot plate* ajustado a uma temperatura de 90°C por um intervalo de tempo de 1 minuto para o processo de cura do fotorresiste.

3.1.9. Uma máscara de litografia é utilizada para delimitar áreas da superfície que receberão luz ultravioleta para fazer a fotogração da delimitação da área do eletrodo superior do capacitor MOS, Figura 47.

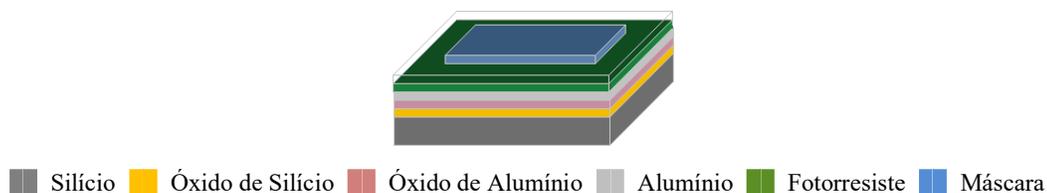


Figura-47: Máscara para fotogração da delimitação do eletrodo superior.

Nessa etapa a lâmina é colocada em contato com a máscara na foto alinhadora (*Karl Suss MJB3*), onde a mesma é ajustada a uma potência de 190 watts e para uma emissão de luz ultravioleta por um intervalo de 20 segundos. Nesse processo é emitida luz ultravioleta que sensibilizará certas áreas do fotorresiste definidas pelas aberturas na máscara, Figura 48.

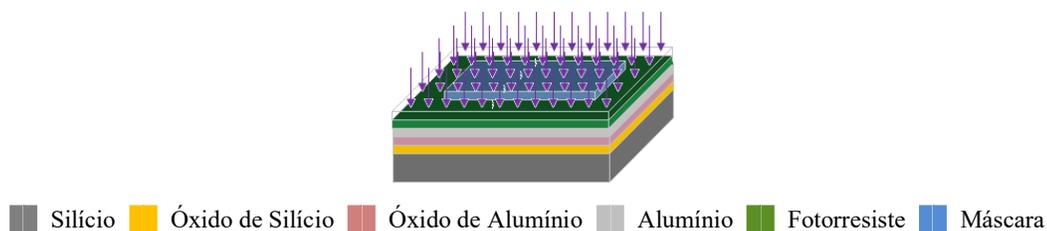


Figura-48: Incidência da luz ultravioleta sobre a máscara.

3.1.10. Remoção da parte do fotorresiste que ficou exposto a luz ultravioleta. A camada de fotorresiste que foi sensibilizado pela luz ultravioleta pode ser removida, Figura 49.

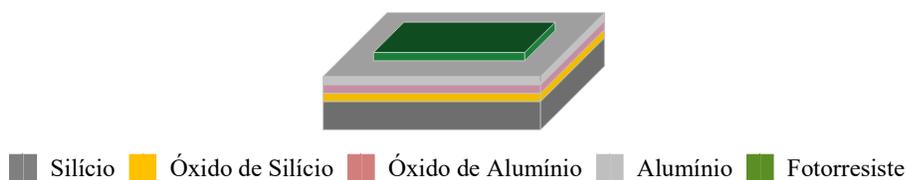
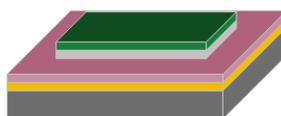


Figura-49: Amostra com excesso de fotorresiste removido.

A lâmina é mergulhada em uma solução reveladora (AZ300 MIF) composta por hidróxido de tetrametilamônio por 20 segundos para a retirada da parte de fotorresiste que foi

sensibilizada pela radiação ultravioleta. Em seguida é lavada com água deionizada e seca com fluxo de nitrogênio puro. Depois de remover a camada de fotorresiste não sensibilizada, temos algumas áreas do metal expostas, e outras que continuam cobertas pelo que restou da camada de fotorresiste. Após esta etapa a lâmina é levada ao *hot plate* ajustado a uma temperatura de 110°C por um intervalo de tempo de 20 minutos para o processo de densificação do fotorresiste antes da corrosão metálica.

3.1.11. Corrosão das áreas da camada de alumínio que não ficou protegida pelo fotorresiste, Figura 50.

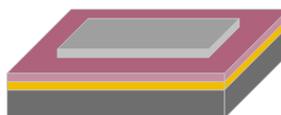


■ Silício ■ Óxido de Silício ■ Óxido de Alumínio ■ Alumínio ■ Fotorresiste

Figura-50: Amostra após a corrosão do alumínio que não foi protegido pelo fotorresiste.

Nessa etapa o alumínio é corroído em temperatura ambiente utilizando-se uma solução mista de ácido fosfórico (H_3PO_4) e ácido nítrico (HNO_3) concentrados na proporção de 95:5. As lâminas são imersas e deixadas na solução até que todo o alumínio seja removido.

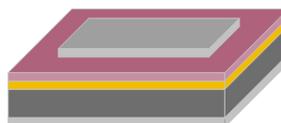
3.1.12. Remoção da camada restante de fotorresiste. Nessa etapa a lâmina é imersa em acetona, que retira o fotorresiste sobre o filme metálico, formando a estrutura $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, Figura 51.



■ Silício ■ Óxido de Silício ■ Óxido de Alumínio ■ Alumínio

Figura-51: Amostra após a remoção do restante de fotorresiste.

3.1.13. Uma fina camada de alumínio é aplicada nas costas da estrutura anterior por *sputtering*, Figura 52.



■ Silício ■ Óxido de Silício ■ Óxido de Alumínio ■ Alumínio

Figura-52: Deposição do eletrodo inferior.

Nessa etapa do processo consiste na deposição de alumínio nas costas da lâmina de silício (eletrodo inferior) através do método *sputtering*. Na Tabela 6 estão descritas as condições de deposição do alumínio para a obtenção dos eletrodos inferiores dos capacitores MOS.

Tabela-6: Condições de deposição de alumínio para a obtenção do eletrodo inferior.

Pressão (mbar)	Tempo (min)	Potência (W)	Espessura (nm)
5×10^{-6}	3	400	300

3.1.14. Recozimento dos capacitores MOS em forno convencional com fluxo controlado de gases de 1 litro por minuto contendo 8% de hidrogênio e 92% de nitrogênio a uma temperatura de 450°C por um intervalo de tempo de 5, 10 e 20 minutos, sendo os intervalos de tempos não acumulativos.

Nesse processo de sinterização dos contatos de alumínio, executa-se o recozimento das estruturas metal-semicondutor e metal-óxido em ambiente com fluxo controlado de gases de 1 litro por minuto contendo 8% de H₂ e 92% de N₂ a uma temperatura de 450°C por um determinado intervalo de tempo. Esta etapa serve para reestruturar as camadas e reduzir os defeitos nas interfaces das estruturas, que podem ter sido gerados durante o processo de deposição. Estes defeitos podem ser cargas superficiais de ligações incompletas nas interfaces. Estas ligações incompletas são saturadas pelo hidrogênio presente no ambiente.

O procedimento de sinterização de contatos de alumínio é realizado da seguinte forma: Primeiramente executa-se a entrada da lâmina no forno de sinterização a uma temperatura de 450°C em ambiente de nitrogênio (N₂) com fluxo de 1 litro por minuto, mais vapor d'água por um tempo maior que 3 minutos. A lâmina permanece neste ambiente por um intervalo determinado. Depois, executa-se a retirada da lâmina do forno em ambiente de N₂ com fluxo de 1 litro por minuto, mais vapor d'água por um tempo maior que 3 minutos.

3.2. FABRICAÇÃO DO DISPOSITIVO EIS

Na fabricação dos dispositivos EIS foram utilizadas lâminas de silício tipo P e tipo N com orientação cristalográfica <100> e com resistividade de 1 a 10 Ω.cm, e segue os mesmos procedimentos iniciais da fabricação do capacitor MOS. As diferenças são, que não

há a metalização sobre o óxido de porta e que sobre o mesmo é depositado um isolante polimérico conhecido como SU8-2005 através do método de fotogração, formando uma estrutura no formato de um poço com parede, como ilustrado na Figura 53, permitindo que a solução entre em contato com o óxido somente naquela região.

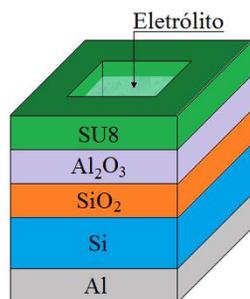


Figura-53: Representação de um dispositivo EIS.

A seguir é explicado o processo de fabricação do dispositivo EIS, considerando que, da etapa (3.1.1) até a etapa (3.1.5), e a etapa (3.1.13) utilizadas na fabricação do capacitor MOS, sejam as mesmas utilizadas no processo de fabricação do dispositivo EIS.

3.2.1. Considerando a estrutura da etapa (3.1.5) do capacitor MOS, e admitindo a realização da deposição do eletrodo inferior, uma camada de fotorresiste negativo SU8-2005 a base de acetato de metoxi propanol é aplicada sobre a camada com óxido de alumínio (Al_2O_3), Figura 54.

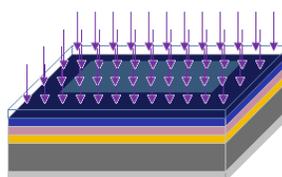


■ Silício ■ Óxido de Silício ■ Óxido de Alumínio ■ Alumínio ■ SU8

Figura-54: Deposição do fotorresiste SU8-2005 sobre o óxido de alumínio.

3.2.2. Processo litográfico. Utilizando-se uma máscara, executa-se a fotogração do local para abertura na camada do fotorresiste negativo SU8-2005. Essa abertura permite que o eletrólito entre em contato direto com a camada de óxido de alumínio do dispositivo, Figura 55. O procedimento deste processo foto litográfico para fotorresiste negativo SU8-2005 é realizado da seguinte forma: Para o SU8-2005 é depositado 1 ml para cada polegada do diâmetro do substrato (lâmina) e ajusta-se o *spinner* para uma rampa de rotação de 100 rpm/s até a rotação de 1000 rpm que é mantido por um intervalo de

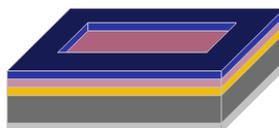
tempo de 30 segundos. Em seguida realiza-se o *pré bake* levando a lâmina no *hot plate* a uma temperatura de 65°C por um intervalo de tempo de 5 minutos, e em seguida realiza-se o *soft bake* a uma temperatura de 95°C por um intervalo de tempo de 15 minutos. Em seguida a lâmina é colocada em contato com a máscara na foto alinhadora (*Karl Suss MJB3*), onde a mesma é ajustada a uma potência de 190 watts e para uma emissão de luz ultravioleta por um intervalo de 3 minutos. Em seguida realiza-se o *post bake* levando a lâmina no *hot plate* a uma temperatura de 65°C por um intervalo de tempo de 1 minuto, e em seguida realiza-se um novo *post bake* com a lâmina no *hot plate* a uma temperatura de 95°C por um intervalo de tempo de 4 minutos.



■ Silício ■ Óxido de Silício ■ Óxido de Alumínio ■ Alumínio ■ SU8 ■ Máscara

Figura-55: Fotogravagem sobre o fotorresiste SU8-2005 com luz ultravioleta.

3.2.3. Em seguida a lâmina é mergulhada em uma solução reveladora (AZ300 MIF) por 20 segundos para a retirada da parte de fotorresiste que não foi sensibilizada pela radiação ultravioleta, Figura 56, que em seguida é lavada com água deionizada e seca com fluxo de nitrogênio puro. Como o polímero SU8-2005 é um fotorresiste negativo, as partes que se deseja remover do fotorresiste não devem ficar expostas à emissão de luz ultravioleta.



■ Silício ■ Óxido de Silício ■ Óxido de Alumínio ■ Alumínio ■ SU8

Figura-56: Dispositivo EIS finalizado.

A espessura da camada de SU8-2005 obtida é de aproximadamente 40 μm . A Figura 57 ilustra a máscara utilizada para a fotogravagem do local para abertura na camada do fotorresiste negativo SU8-2005, e a Figura 58 mostra a imagem do dispositivo EIS concluído.

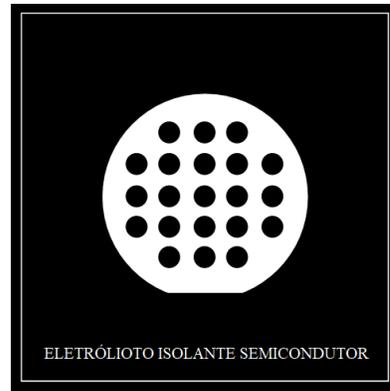


Figura-57: Máscara utilizada para a fotogração do fotorresiste SU8-2005 no dispositivo EIS, onde as áreas de abertura no fotorresiste tem um diâmetro de 4 mm.

Notamos que na Figura 57, a máscara apresenta região de campo claro onde quer que o fotorresiste não seja removido, e campo escuro onde quer que seja removido. Isso é necessário quando o fotorresiste utilizado for negativo, como no caso do fotorresiste SU8-2005.

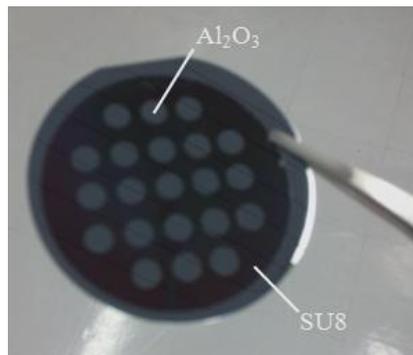


Figura-58: Imagem do dispositivo EIS concluído.

Na Figura 58 temos a imagem do dispositivo EIS concluído, as regiões que ficaram sem o fotorresiste SU8, são aquelas que não foram sensibilizadas pela luz ultravioleta, e as regiões que foram sensibilizadas permaneceram.

3.3. FABRICAÇÃO DO EGFET

O dispositivo EGFET fabricado é composto pelo dispositivo EIS fabricado conectado à porta do MOSFET comercial modelo IRF540 (Datasheet Anexo I). A Figura 59, apresenta o circuito elétrico do dispositivo EGFET.

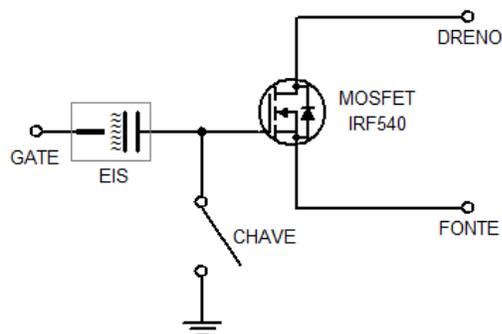


Figura-59: Circuito elétrico que compõem o dispositivo EGFET fabricado.

Devido a flutuações elétricas que a porta do transistor pode sofrer, adota-se uma chave interruptora ligada a porta do transistor e conectado à terra a fim de descarregar o MOSFET entre uma medida e outra, evitando assim possíveis cargas residuais acumuladas.

3.4. FABRICAÇÃO DA MEMBRANA POLIMÉRICA ÍON SELETIVA

Utilizou-se neste trabalho, para a fabricação da membrana íon-seletiva, o polímero poli álcool vinílico (PVA). As membranas foram preparadas a partir da solubilização de 2 g de PVA em 40 ml de água deionizada e 4 ml de álcool isopropílico a aproximadamente 85 °C sob agitação mecânica constante por aproximadamente 20 minutos.

Depois da diminuição da temperatura da mistura de PVA até aproximadamente 45 °C, foram adicionados 75 µl de glutaraldeído 25%, e ácido clorídrico (HCl) concentrado, este último o catalisador, para promover a reticulação do PVA. Essa mistura ficou sob agitação mecânica constante por aproximadamente 10 minutos a uma temperatura de 70 °C.

De modo a eliminar os inconvenientes da membrana de PVA, como a sua solubilidade parcial em água, diferentes métodos para reticulação deste podem ser utilizados, entre eles a irradiação, o tratamento térmico e o químico. A reticulação ocorre quando cadeias poliméricas são interligadas por ligações covalentes por um processo chamado *crosslinking* ou ligação cruzada, onde os grupos hidroxilas formam uma rede tridimensional que confere ao material a estabilidade química, térmica e mecânica, proporcionando maior controle em

relação à absorção de água e dependendo do agente reticulante permite a inclusão de grupos iônicos carregados [183].

A formação de ligações cruzadas no PVA via reticulação química pode ser realizada através da utilização do agente reticulante glutaraldeído, devido à reatividade dos grupos aldeídos presentes em sua estrutura que está representada na Figura 60 [184], [185].

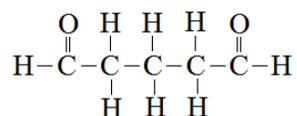


Figura-60: Estrutura molecular do glutaraldeído.

O polímero poli álcool vinílico (PVA) tem se mostrado atrativo para a preparação de membranas, por causa de sua alta permeabilidade de água e boas propriedades para formar filmes. É também conhecido que o PVA é pouco afetado por gorduras, hidrocarbonetos, óleos animal e vegetal, e tem, por outro lado, estabilidade física e química contra solventes orgânicos. O PVA é prontamente solúvel em água a elevadas temperaturas, sendo desnecessário a utilização de um outro solvente. Deste modo, o mesmo tem sido usado como camada de cobertura seletiva para formação de filmes finos de membrana de compósitos para desidratação de solventes orgânicos por evaporação. Quando usado em osmose reversa, entretanto, membranas de PVA são conhecidas pela sua pobre rejeição a sais [186].

E a principal função dessa membrana nesse trabalho é a sua seletividade em relação ao íon fosfato, para que essa finalidade fosse alcançada, foi preciso inserir na matriz polimérica do PVA o composto orgânico dietilenotriamina (Figura 40), para auxiliar o transporte do íon fosfato dentro do polímero [187], [188]. Então, foram adicionados ao PVA 10 µL de dietilenotriamina, que se comporta como ionóforo para o íon fosfato [180]. Depois de adicionado o composto orgânico dietilenotriamina, a mistura ficou sob agitação mecânica constante por aproximadamente 10 minutos a uma temperatura de 50 °C. Em seguida a amostra do polímero (membrana íon-seletiva) foi colocada para resfriamento. Quando a mistura do polímero se encontrava a uma temperatura de aproximadamente 40 °C, foi inserida em uma das extremidades de um tubo plástico com 2 mm de diâmetro interno e aproximadamente 2 cm de comprimento (tubo plástico que compõem o eletrodo de referência do EGFET), e antes que a mistura do PVA ficasse mais rígida, foi inserido na extremidade oposta do tubo um fio de cobre, de tal forma que a extremidade do fio de cobre não

ultrapassasse o limite da membrana, garantindo que a extremidade do fio de cobre ficasse totalmente recoberto pela membrana.

Dessa maneira, o eletrodo de referência utilizado no dispositivo EIS que compõem o EGFET é composto de um tubo plástico contendo no seu interior uma membrana polimérica íon-seletiva formada pelo poli álcool vinílico (PVA) com adição do ionóforo dietilenotriamina, onde nesse polímero foi introduzido um fio de cobre, como ilustra a Figura 61.

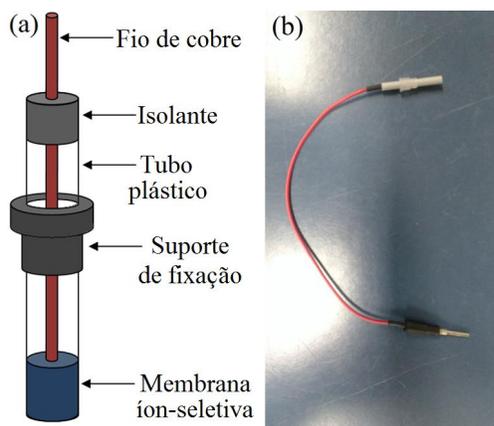


Figura-61: (a) Ilustração do eletrodo de referência, (b) Imagem do eletrodo de referência utilizado no dispositivo EIS do EGFET fabricado.

Na Figura 61 temos o eletrodo de referência que foi fabricado com a membrana íon-seletiva a base de PVA utilizado no EGFET com a finalidade de aumentar a seletividade nas medidas da concentração do íon fosfato.

CAPÍTULO 4

4. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL

Neste capítulo são apresentadas a caracterização estrutural dos filmes de óxido de alumínio (Al_2O_3) obtidos pelo método *sputtering* reativo e por ALD. Os filmes finos de óxido de alumínio depositados sobre as estruturas de SiO_2/Si foram caracterizados estruturalmente pelas técnicas de elipsometria, espectroscopia Raman, espectrometria dispersiva de energia, microscopia de força atômica (AFM), difração de raios-X, e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS).

4.1. ELIPIOMETRIA

A elipsometria é uma técnica que determina a espessura do filme obtido. Nesta análise foi utilizado o equipamento Rudolph modelo Auto-EL Technologies, Inc. O elipsômetro fornece dois parâmetros ψ e Δ , com estes dois parâmetros e com auxílio do software DAFIBM é possível determinar a espessura da camada de óxido e o índice de refração do filme fino obtido [189]. Essa medida foi realizada em vários pontos da lâmina, dessa maneira foi possível estimar os valores médios da espessura e do índice de refração das amostras. A Tabela 7 mostra os resultados da elipsometria para as espessuras e o índice de refração dos filmes de Al_2O_3 obtidos por *sputtering* reativo em função do tempo de deposição.

Tabela-7: Resultados da elipsometria dos filmes de Al_2O_3 .

Tempo de deposição (min)	Espessura (ηm)	Índice de refração
5	56	1,6
10	95	1,6
15	134	1,6
30	265	1,65

A partir da Tabela 7 foi possível obter informações iniciais dos filmes de óxido de alumínio, e também se observa que o aumento da espessura do filme de óxido, praticamente foi linear com o aumento do tempo de deposição. E apesar do aumento do índice refração ser pequeno em relação ao aumento da espessura do filme, isto está de acordo com a literatura [195].

4.2. ESPECTROSCOPIA RAMAN

A espectroscopia *Raman* é uma técnica que consiste em irradiar uma amostra utilizando a radiação de um laser [190]. Durante a irradiação as moléculas da amostra sofrem uma variação na polarizabilidade enquanto elas vibram, o espectro da radiação é espalhado e medido com um espectrômetro apropriado. O comprimento de onda visível de uma pequena fração da radiação, espalhada por certas moléculas, diferem do feixe incidente e os deslocamentos do comprimento de onda dependem da estrutura química das moléculas responsáveis pelo espalhamento.

A teoria do espalhamento *Raman* mostra que o fenômeno resulta no mesmo tipo de alterações vibracionais quantizadas que estão presentes na absorção no infravermelho. Ou seja, essa radiação espalhada por certas moléculas, diferem do feixe incidente, e o deslocamento de comprimento de onda vai depender do tipo da estrutura química que deu origem ao espalhamento. Nesse experimento as análises foram feitas utilizando a espectroscopia *Raman* do óxido de alumínio obtido pelo processo de *sputtering* reativo, em substrato de silício em dois comprimentos de onda, 325 e 514 nm. Como pode ser visto tanto na Figura 62 como na Figura 63, o pico nos deslocamentos refere-se ao silício (520 cm^{-1}).

Primeiramente, executava-se a medida de uma lâmina de silício sem deposição de filme de óxido, com características idênticas à da lâmina com filme de óxido depositado que será utilizada para análise. A análise do substrato de silício sem o filme de óxido é definida como medida de referência (*background*).

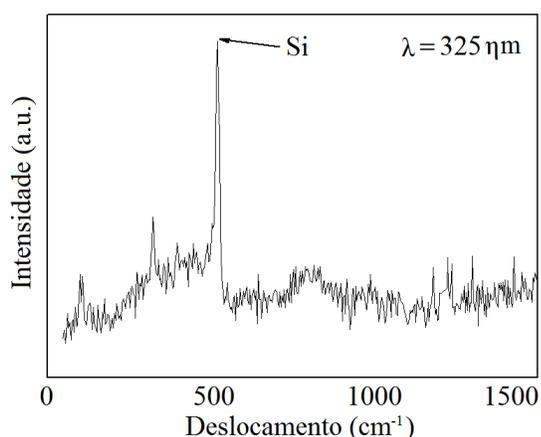


Figura-62: Resultado da espectroscopia *Raman* da camada de óxido de alumínio no substrato de silício usando um comprimento de onda de 325 nm.

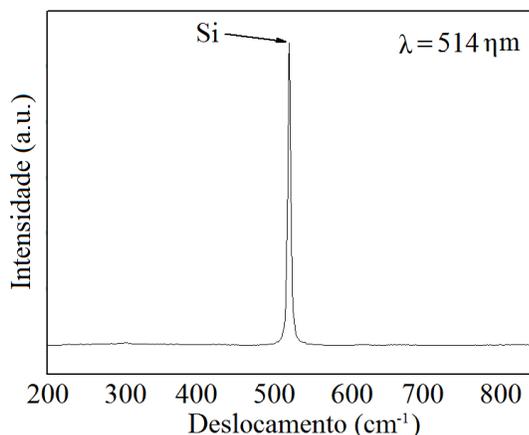


Figura-63: Resultado da espectroscopia *Raman* da camada de óxido de alumínio no substrato de silício usando um comprimento de onda de 514 nm.

Notamos pelos gráficos das Figuras 62, e 63 que nessas análises não foi possível identificar picos relacionados a cristalinidade do óxido de alumínio obtido pelo processo de *sputtering* reativo, que era o objetivo dessa análise.

4.3. ESPECTROMETRIA DISPERSIVA DE ENERGIA

Para a espectroscopia de raio-X por dispersão em energia (EDS) e microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi utilizado o equipamento *FEI NOVA 200 Nano Lab*, este equipamento é composto pelo FIB (*Focus Ion Beam*), MEV e pelo EDS, a Figura 64 traz uma ilustração esquemática. A técnica EDS permite realizar análise dos raios-X gerados pela interação entre o feixe de elétrons do MEV com a amostra [191].

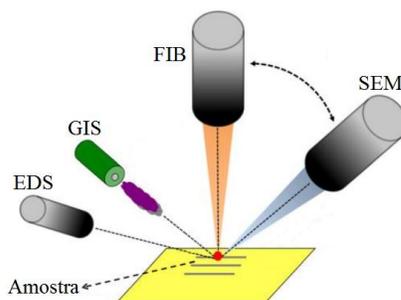


Figura-64: Imagem ilustrativa do equipamento utilizado na espectrometria dispersiva de energia.

Sendo utilizado para caracterizar a composição da amostra. No momento do bombardeamento de elétrons, os elétrons dos átomos presentes na amostra mudam de níveis de energia. Para promover o balanço energético no átomo, fótons de raios-X são emitidos.

Quando o fóton de raios-X incide com o detector de estado sólido é gerado um pulso de carga, que por sua vez é convertido em um pulso de tensão pelo amplificador do equipamento. Esse raio-X é específico de um material, dessa maneira é possível identificar o elemento emissor da radiação. A análise pelo MEV utiliza a energia emitida pelos elétrons da amostra para gerar as imagens. A Figura 65 mostra o espectro da espectrometria dispersiva de energia (EDS) para um filme de óxido de alumínio depositado por *sputtering* reativo sobre o substrato de silício.

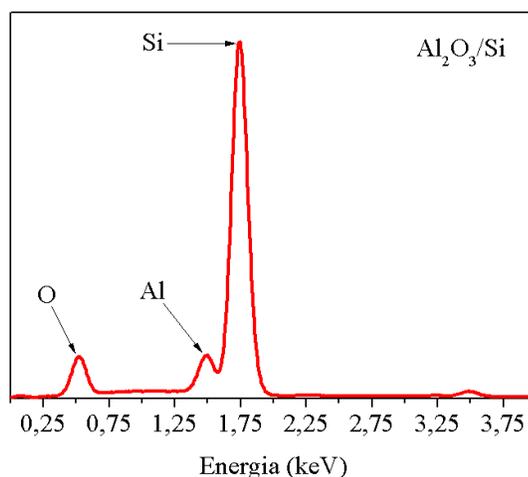


Figura-65: Espectro EDS de filme de Al_2O_3 depositado por *sputtering* reativo sobre Si.

Percebemos na Figura 65, que o espectro EDS obtido do filme de óxido de alumínio, só identificou os elementos químicos relacionados ao Al_2O_3 e ao substrato de Si.

A emissão de energia de raios-X dos elementos químicos da amostra é mostrada na Tabela 8.

Tabela-8: Emissão de energia de raios-X, de filme de Al_2O_3 depositado por *sputtering* reativo sobre Si.

Elemento	Al	O	Si
$K\alpha$ (KeV)	1,487	0,525	1,740

A Tabela 8 mostra a emissão de energia de raios-X da amostra contendo o filme de Al_2O_3 depositado por *sputtering* reativo sobre o substrato de Si. Nessa análise é possível confirmar os picos de transição ($K\alpha$) correspondente aos elementos químicos, alumínio, oxigênio e silício, não sendo identificado nenhum elemento químico contaminante.

4.4. MICROSCOPIA DE FORÇA ATÔMICA

Nas análises com microscopia de força atômica (AFM) as imagens são geradas através da medida das forças de atração ou repulsão entre a superfície da amostra e uma ponta com dimensões atômicas que varre a amostra. Essa varredura é feita por intermédio de um sistema piezoelétrico [192] com deslocamento nas posições x , y e z , com precisão de décimo de angstroms (Å), controlado por um circuito com realimentação. Como as forças envolvidas são da ordem de 10^{-12} N, a solução encontrada para medi-las foi colocar a ponta na extremidade de uma haste com baixa constante de *Hook*. Desta forma, as deflexões na haste causadas pela interação da ponta com a superfície da amostra podem ser medidas utilizando um feixe de laser que é refletido por um espelho montado na parte superior da haste. Esse sistema óptico determina o quanto a haste deflete devido à topografia da amostra. O sinal gerado é medido por fotodiodos e utilizado para controlar os movimentos do sistema de varredura piezoelétrico no qual a haste está montada, através de um sistema de realimentação. Com os dados da deflexão da haste nos eixos x , y e z , reconstrói-se a imagem por meio de software dedicado. Uma ilustração desse processo pode ser vista na Figura 66.

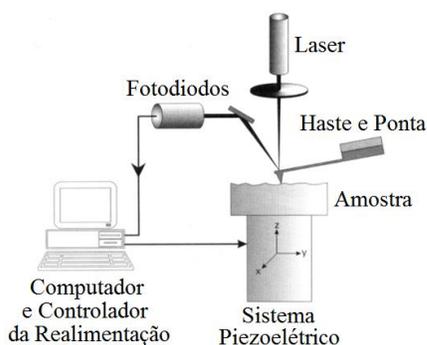


Figura-66: Representação esquemática do princípio de funcionamento da medida por AFM.

As propriedades mecânicas da haste são importantes para controlar o desempenho do microscópio de força atômica. De interesse particular são a constante de Hook e a sua frequência de ressonância. Uma constante de Hook pequena e exigida a fim de facilitar a detecção de pequenas forças; para isso, ela deve ter uma massa muito pequena, o que é atingido utilizando técnicas de micro fabricação. Hastes típicas tem dimensões laterais da ordem de $100 \mu\text{m}$ com espessuras da ordem de $1 \mu\text{m}$ [193]. Materiais relativamente rígidos como nitreto de silício, silício ou óxido de silício, são geralmente usados para a construção da haste, a fim de assegurar altas frequências de ressonância. Constantes de Hook típicas estão

na faixa de 0,1 a 1 Nm^{-1} , enquanto frequências de ressonância estão na faixa de 10 a 100 kHz [194]. Na Figura 67 mostra em detalhe a região da ponta em uma haste de silício [195].

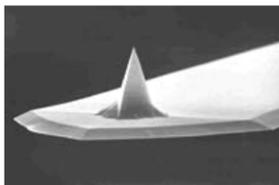


Figura-67: Imagem de uma haste de silício, mostrando em detalhe a região da ponta.

As imagens de AFM podem ser obtidas basicamente através de dois modos, o de contato e o de contato intermitente (*tapping mode*). No modo de contato intermitente, a haste vibra por meio do sistema piezoelétrico próximo a sua frequência de ressonância. A amplitude de oscilação da haste é mantida constante pelo sistema de realimentação. Quando a ponta passa sobre uma elevação na superfície da amostra, a haste tem menos espaço para oscilar e a amplitude de oscilação diminui. Por outro lado, quando a ponta passa sobre uma depressão na superfície da amostra a ponta tem mais espaço para oscilar e a amplitude de oscilação aumenta. Essa amplitude é medida pelo detector e a informação é enviada ao software de controle, que através do sistema de realimentação ajusta a separação entre a ponta e a amostra a fim de manter a amplitude de oscilação da haste e a força entre a ponta e a superfície constantes. Nesse modo, elimina-se basicamente a influência da força lateral (que é bastante significativa no modo de contato), que pode deformar ou até danificar a amostra.

Para a aquisição das imagens AFM foi utilizado o equipamento modelo *INTEGRA Spectra* operando no modo não contato. Foram adquiridas imagens com área de 1 e 2 μm^2 de amostras de filmes de Al_2O_3 com espessura de 95nm obtidos por *sputtering* reativo. Com o auxílio do software de processamento de imagens *Image Analysis*, foi possível obter as imagens tridimensionais e os valores da rugosidade RMS (*Root Mean Square Roughness*).

As imagens obtidas através do software *NOVA* são apresentadas na Figura 68 e os parâmetros extraídos destas imagens são apresentados na Tabela 9.

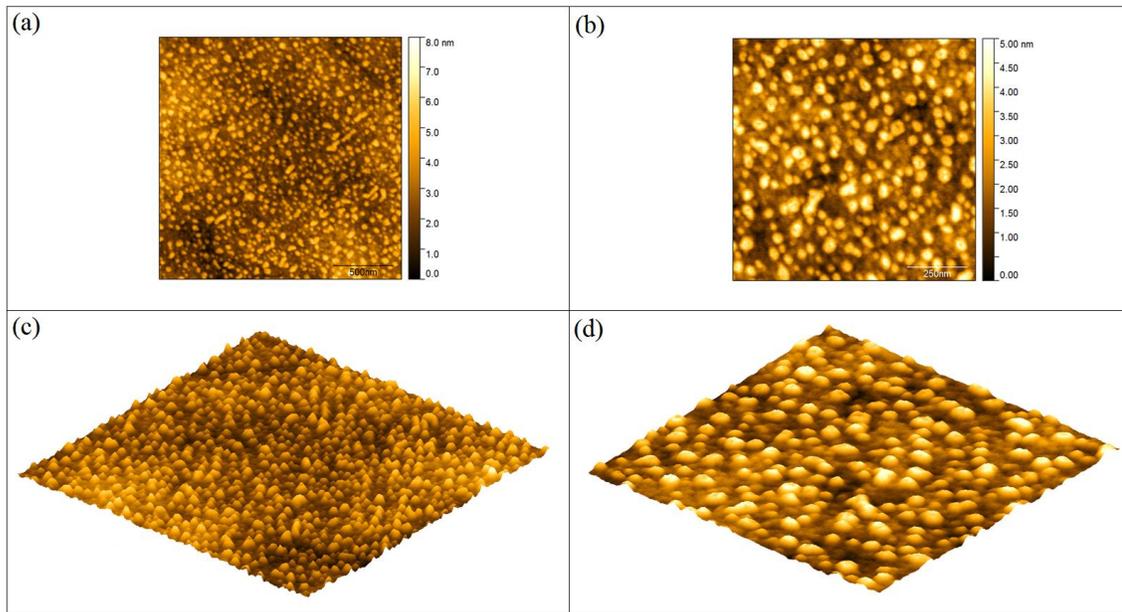
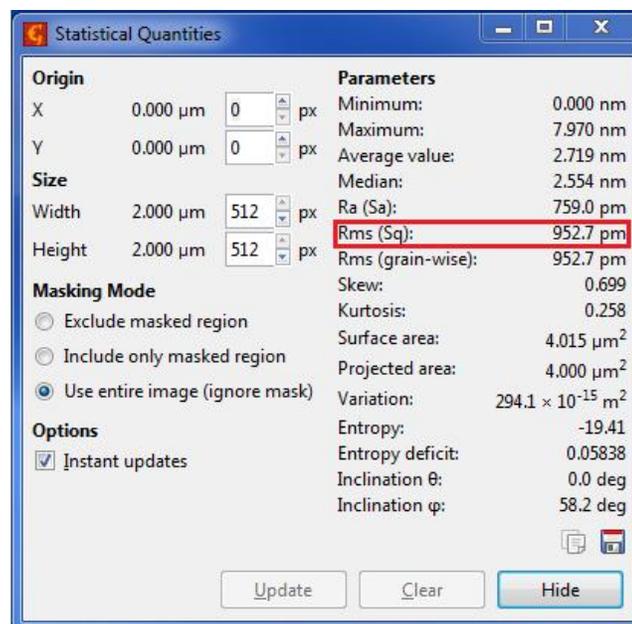


Figura-68: Imagem de AFM de filme de Al_2O_3 obtido por *sputtering* reativo, (a) topologia 2D com área de $2 \mu\text{m}^2$; (b) topologia 2D com área de $1 \mu\text{m}^2$; (c) topologia 3D com área de $2 \mu\text{m}^2$; e (d) topologia 3D com área de $1 \mu\text{m}^2$.

A partir desta análise foi possível obter também o valor da rugosidade média quadrática (RMS), que é apresentada na Tabela 9.

Tabela-9: Análise de dados da imagem de AFM.



De acordo com os dados da rugosidade média quadrática para o filme de óxido de alumínio obtido por *sputtering* reativo, apresentou baixa rugosidade em torno de aproximadamente 1 nm.

4.5. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A principal aplicação da difração de raios X refere-se à identificação de compostos cristalinos, sejam eles inorgânicos ou orgânicos.

Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades dos átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino, são características específicas e únicas de cada substância cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado (equivalente a uma impressão digital).

Um difratograma consiste de um registro da intensidade de raios difratados versus o dobro do ângulo de difração (2θ). Como o comprimento de onda da radiação-X é conhecido, é possível, através da lei de Bragg, determinar os valores das distâncias entre os planos atômicos para cada pico ou banda de difração. Nos trabalhos de determinação qualitativa de fases cristalinas, a prática comum é gerar um espectro com ângulo (2θ) variando de 2° a 110° ou menos, sendo as intensidades registradas em porcentagem da relação entre a raia mais intensa (100%) com os demais picos da fase.

Para a geometria de θ até 2θ , Figura 69, o goniômetro, acoplado aos acessórios de recepção do feixe difratado, move-se (6) com velocidade angular (2θ /passo) sobre o eixo (5) e rotaciona a amostra (4) com metade desta velocidade angular (θ /passo). O raio do círculo do goniômetro é fixo, apresentando iguais distâncias do tubo gerador de raios-X (1) à amostra e da amostra à fenda de recepção (7). O plano do círculo focal contém os raios incidentes e difratados, isto é, a fonte, a amostra e a fenda de recepção.

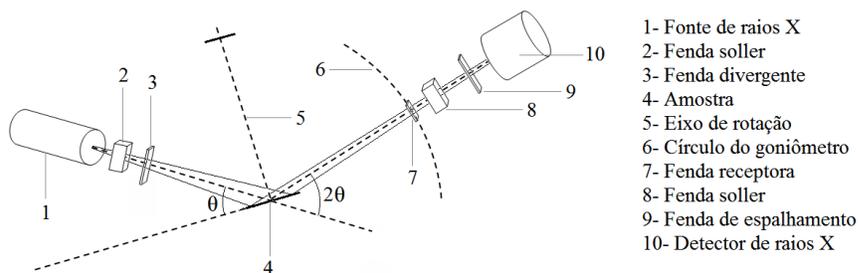


Figura-69: Geometria de um difratômetro de raios X.

O óxido de alumínio (alumina) apresenta duas formas principais de estrutura cristalina metaestáveis, como já mencionado no item (2.6), que são alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) e a alumina gama ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). A Figura 70 apresenta o resultado do difratograma de raios-X de filme de óxido de alumínio obtido pelo processo de *sputtering* reativo. As análises de difração de raios-X foram realizadas com o comprimento de onda do cobre, que corresponde a 1,78901 Å.

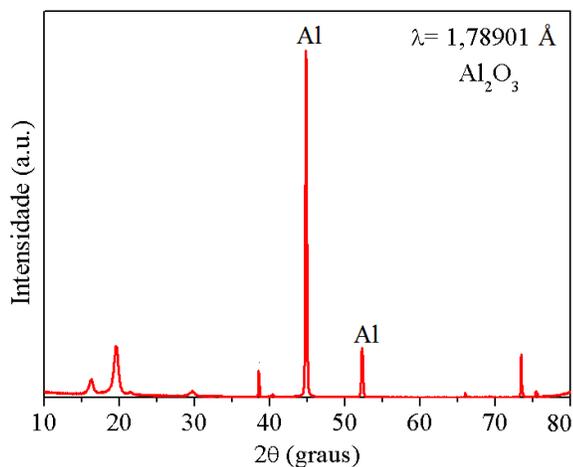


Figura-70: Resultado do difratograma de raios-X do filme de óxido de alumínio obtido por *sputtering* reativo.

Nessa análise percebemos que aparecem dois picos de intensidade relacionados com o alumínio, enfatizando que existe alumínio remanescente do processo de *sputtering* reativo.

Uma primeira caracterização por difração de raios X foi realizada nos filmes de alumínio, com espessura de 140 nm, com comprimento de onda do cobre, que é de 1,78901 Å. O resultado é apresentado na Figura 71. Obteve-se estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), com picos em 38,4°, 44,5°, 65,3° e 78,2° correspondentes aos planos cristalográficos com índices de Miller (111), (200), (220) e (311), respectivamente, de ficha cristalográfica JCPDS-ICDD 2003 n° 89-2769.

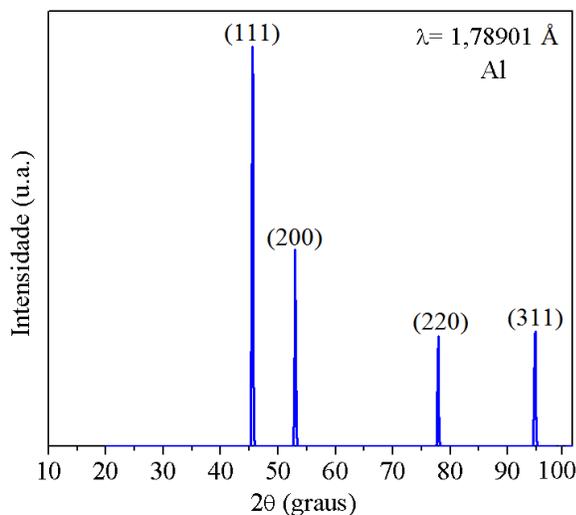


Figura-71: Difratoograma do filme de alumínio, onde as linhas verticais correspondem à localização dos picos da estrutura cristalográfica do alumínio (JCPDS-ICDD 2003 N° 89-2769).

De acordo com o difratograma do filme de alumínio da Figura 71, e comparando os picos relacionados com o Al que aparecem no difratograma mostrado na Figura 70, podemos confirmar a existência de alumínio remanescente do processo de *sputtering* reativo.

A Figura 72 apresenta o resultado do difratograma de raios-X de filme de óxido de alumínio obtido pelo processo ALD (*Atomic Layer Deposition*). As análises de difração de raios-X foram realizadas com o comprimento de onda do cobre, que é de 1,78901 Å.

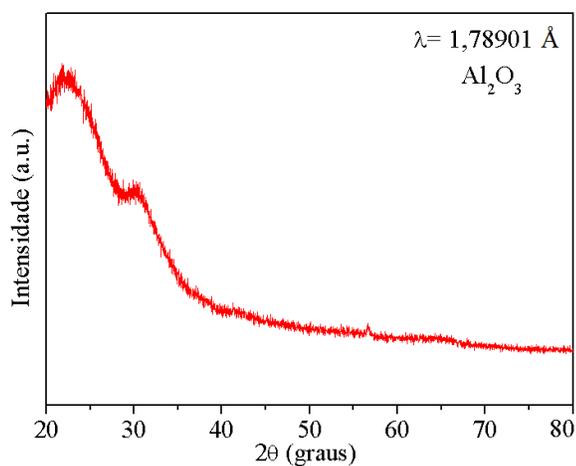


Figura-72: Resultado do difratograma de raios-X do filme de óxido de alumínio obtido por ALD.

No resultado do difratograma da Figura 72, percebemos que não aparecem picos de intensidade relacionados com cristalinidade, enfatizando que óxido de alumínio obtido por ALD é amorfo.

O motivo das análises realizadas sobre os filmes de Al_2O_3 obtidos por *sputtering* reativo, e dos filmes de Al_2O_3 obtidos por ALD, foi para verificar se o óxido apresentaria alumínio remanescente, que foi confirmado nos filmes do óxido obtidos por *sputtering* reativo, e os filmes do óxido obtidos por ALD não apresentou alumínio remanescente, confirmando que nesse caso o óxido de alumínio é amorfo.

4.6. ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS EXCITADOS POR RAIOS-X

Diversas técnicas são utilizadas na caracterização de sólidos inorgânicos com o objetivo de obter informações estruturais, morfológicas, texturais de materiais inorgânicos. Para a caracterização da superfície dos sólidos inorgânicos, vários métodos espectroscópicos e microscópicos são utilizados, uma vez que o estudo das propriedades superficiais tem grande importância para diversas áreas, tais como catálise heterogênea, semicondutores, mecanismos de corrosão, atividade de superfícies metálica, propriedades ácidas de óxidos mistos, estudos e comportamento de membranas biológicas, cerâmicas, vidros etc.

Dentre as técnicas espectroscópicas, a de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS - *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), é uma das mais utilizadas [196]. Esta técnica fornece dados sobre a composição atômica da superfície, a identificação elementar, o estado químico e o número de coordenação dos átomos localizados próximos a superfície da amostra.

Os espectros XPS permitem identificar quantitativamente, em profundidades da ordem de dezenas de nanômetros e com incerteza de fração centesimal de camada atômica, todos os elementos químicos na superfície da amostra, suas concentrações relativas, o ambiente químico dos elementos, seus estados de oxidação, e em casos específicos permite inclusive inferir a morfologia da superfície em análise [197].

A técnica de XPS tornou-se mais popular nas últimas décadas devido aos recentes avanços tecnológicos, tais como o desenvolvimento de instrumentação e de programas necessários para a obtenção e processamento dos dados e também, à ampliação do conhecimento dos princípios físicos envolvidos e da matemática envolvida, que levaram a uma análise e interpretação mais precisa dos dados experimentais [198]-[203]. As análises por XPS necessitam que a superfície investigada esteja livre de gases absorvidos, por isso o desenvolvimento de sistemas de ultra alto vácuo (UHV) foi de grande importância [198]-

[200], [204], [205]. A Figura 73 ilustra o esquema de um equipamento de XPS, no qual a configuração do sistema de UHV é composta por duas câmaras isoladas por uma válvula.

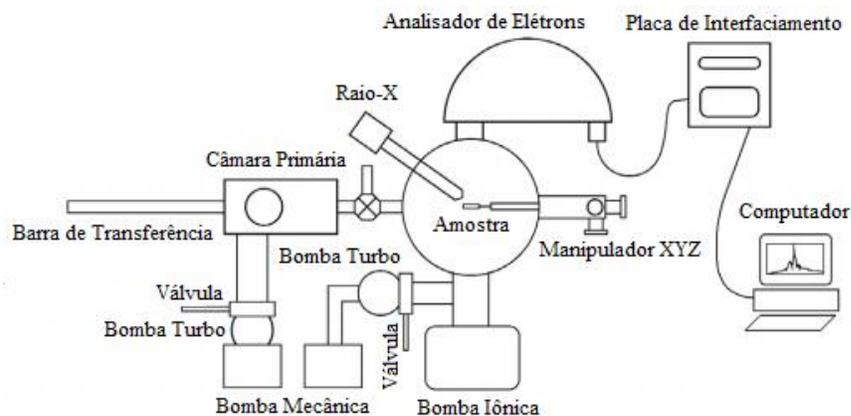


Figura- 73: Esquema de um equipamento de XPS do grupo de Física de Superfícies da Unicamp [206].

O princípio básico da técnica de XPS é o efeito fotoelétrico que pode ser explicado através do diagrama de níveis de energia mostrado na Figura 74.

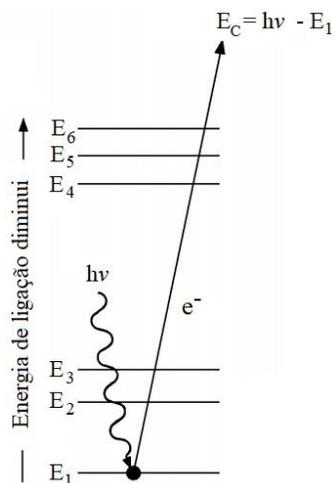


Figura- 74: Representação esquemática do processo XPS, onde, as três linhas de baixo, E_1 , E_2 e E_3 , representam as energias dos elétrons das camadas mais internas K e L de um átomo, e as três linhas de cima, E_4 , E_5 e E_6 , representam alguns dos níveis de energia de outros elétrons de valência ou de uma camada [207].

A energia transportada por um fóton de raios-X ($h\nu$) é absorvida pelo átomo alvo, levando a origem do estado excitado, que é relaxado pela emissão de um fotoelétron (ionização de átomo) proveniente das camadas eletrônicas mais internas do átomo. A energia

cinética E_C do fotoelétron que deixa o átomo alvo depende da energia do fóton incidente, $h\nu$, e é expressa pela lei fotoelétrica de Einstein,

$$E_C = h\nu - E_1 - \Phi \quad (49)$$

Onde E_1 é a energia de ligação do fotoelétron com relação ao nível de Fermi e Φ é a função-trabalho do espectrômetro, que é um fator que corrige o meio eletrostático em que o elétron é formado e medido [206]. Em XPS mede-se a intensidade de fotoelétrons como função de suas energias cinéticas (E_C). Porém, os espectros de XPS são usualmente apresentados nas formas de gráficos, os quais são funções de E_1 .

A técnica torna-se sensível à superfície se a radiação a ser detectada não for mais do que algumas camadas atômicas (0,5 a 3,0 nm) através dos sólidos. Os elétrons com energia cinética entre 10 e 1500 eV são ideais ao estudo de superfícies, pois seus caminhos livres médios nos sólidos são daquela ordem [207], [208]. Em XPS, os fotoelétrons possuem energia cinética na faixa de 100 a 1400 eV, e quando gerados próximos a superfície tornam esta técnica bastante adequada ao estudo da superfície de sólidos [196], [209].

Os elementos presentes na superfície da amostra são caracterizados diretamente pela determinação das energias de ligação dos picos fotoelétricos. Isso se dá pelo fato de que os níveis de energia do processo de foto emissão são quantizados, sendo assim os fotoelétrons possuem uma distribuição de energia cinética de picos discretos relativos às camadas eletrônicas do átomo foto ionizado. Informações sobre a composição superficial da amostra são obtidas através da área integrada do pico, que é proporcional ao número de átomos no volume detectado [210].

A Figura 75 ilustra um espectro exploratório (*long scan*) de XPS de uma amostra formada por substrato de Si contendo uma camada de Al_2O_3 depositada por ALD. Essa amostra foi deixada mergulhada em solução de N_2HPO_4 (fosfato dissódico) com concentração de 1 g/L em água deionizada por um intervalo de tempo de 60 minutos. Após este intervalo a amostra foi retirada da solução e seca com jato de nitrogênio puro.

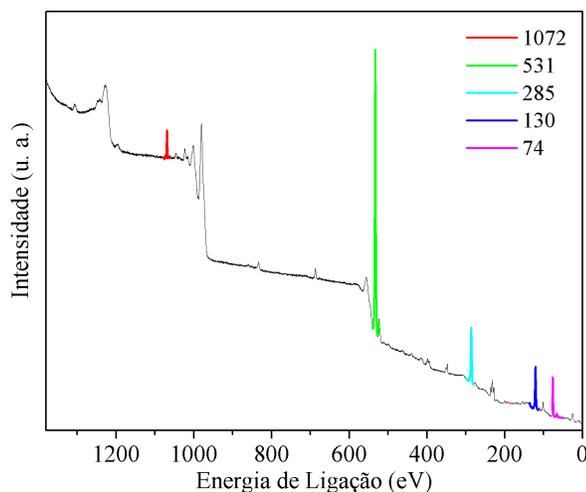


Figura- 75: Espectro exploratório de XPS de uma amostra formada por um substrato de silício contendo uma camada de Al_2O_3 .

A Tabela 10 mostra os elementos químicos detectados na amostra e suas energias de ligações correspondentes [211].

Tabela-10: Energia de ligação dos elementos químicos da análise da amostra por XPS.

Elemento Químico	Energia de Ligação (eV)
Na	1072
O	531
C	285
P	130
Al	73

O objetivo dessa análise na amostra foi verificar se haveria adsorção química do fosfato no óxido de alumínio, e como notamos no gráfico da Figura (72), o ponto com energia de ligação de aproximadamente 1072 eV corresponde ao sódio (Na), o ponto com energia de ligação de aproximadamente 531 eV corresponde ao oxigênio (O), e o ponto com energia de ligação de aproximadamente 130 eV corresponde ao fósforo (P), e assim confirmando esse fato. Além disso, os pontos com energia de ligação de aproximadamente igual a 73 eV que corresponde ao alumínio (Al), devido ao óxido de alumínio, porém aparece um ponto com energia de ligação igual a 285 eV, que corresponde ao elemento carbono (C), que a princípio não deveria aparecer, e que provavelmente pode ser do sal de fosfato utilizado (Na_2HPO_4), pois o mesmo é de grau PA e, portanto, pode apresentar traços de outros elementos químicos.

CAPÍTULO 5

5. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA

Para a caracterização elétrica dos capacitores MOS foram realizadas medidas da capacitância por tensão (CxV), e para os dispositivos EIS foram realizadas medidas de capacitância por tensão em função do pH de soluções tampão, e em função da concentração do íon fosfato em solução. Para a caracterização elétrica do dispositivo EGFET, foram realizadas medidas tais como, I_{DS} por V_{DS} , I_{DS} por V_{GS} tanto em função do pH, como em função da concentração de fosfato em solução. Todas as medidas foram realizadas utilizando o analisador de parâmetros semicondutor modelo keithley 4200-SCS disponível no CCSnano.

5.1. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DOS CAPACITORES MOS

Para os capacitores MOS foram realizadas as medidas capacitância por tensão. Usando os valores obtidos da medida CxV no programa CXVNEW [212], foi possível obter a tensão de banda plana, a capacitância de banda plana, a densidade de cargas efetivas, e a constante dielétrica da espessura de óxido equivalente (EOT) em relação ao SiO_2 como mostra a Tabela 11. Esses valores foram comparados com a simulação do dispositivo no programa SILVACO [213].

Tabela-11: Resultados dos parâmetros extraídos das medidas do capacitor MOS.

Grandeza	Unidade	Capacitor MOS			
		(a)	(b)	(c)	(d)
Diâmetro	pol	2	2	2	2
Frequência	Hz	10^6	10^6	10^6	10^6
$C_{m\acute{a}xima}$	pF	20,4	25,3	24,5	41,3
$C_{m\acute{i}nima}$	pF	7,2	8,5	9,2	10,4
t_{SiO_2}	ηm	14,6	7	14,6	14,6
$t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	ηm	20	95	108	20
κ_{SiO_2}	-	3,9	3,9	3,9	3,9
$\kappa_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	-	9,6	9,6	9,6	9,6
$\kappa_{\text{óxido}}$	-	5,1	9,2	10,7	5,1
EOT	ηm	12	43,7	44,9	26,6
A	μm^2	$3,2 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$
$N_{A/D}$	cm^{-3}	$7,4 \times 10^{14}$	$1,4 \times 10^{16}$	$1,9 \times 10^{16}$	$5,8 \times 10^{16}$
C_{FB}	pF	39,5	20	20	34,6

V_{FB}	V	0,7	1,2	2,5	0,7
V_T	V	-1,3	-0,3	0,9	-1,7
Φ_{MS}	V	-0,3	-0,2	-0,2	-0,2
Q_{EF}/q	cm^{-2}	$-6,3 \times 10^{11}$	$-6,9 \times 10^{11}$	$-1,3 \times 10^{12}$	$-1,7 \times 10^{12}$
Método de deposição (Al_2O_3)		ALD	<i>Sputtering</i>	<i>Sputtering</i>	ALD
Tipo de lâmina de Si		N	N	N	N

Onde a capacitância do óxido é dada por:

$$C_{\text{óxido}} = \frac{C_{Al_2O_3} \times C_{SiO_2}}{C_{Al_2O_3} + C_{SiO_2}} = \frac{\epsilon_{\text{óxido}} A}{t_{\text{óxido}}} = \frac{\epsilon_{\text{óxido}} A}{(t_{Al_2O_3} + t_{SiO_2})} \quad (48)$$

E a constante dielétrica relativa do óxido:

$$\epsilon_{\text{óxido}} = \frac{\epsilon_{Al_2O_3} \epsilon_{SiO_2} (t_{Al_2O_3} + t_{SiO_2})}{\epsilon_{SiO_2} t_{Al_2O_3} + \epsilon_{Al_2O_3} t_{SiO_2}} \quad (49)$$

Com os parâmetros apresentados na Tabela 11, pode-se obter a curva capacitância por tensão simulada utilizando o programa SILVACO (Código Anexo II). A Figura 76 mostra as curvas capacitância por tensão medidas no analisador de parâmetros de semiconductor keithley e as curvas capacitância por tensão simuladas no programa SILVACO para os capacitores MOS construídos.

E de acordo com a Tabela 11, notamos que a amostra (c) do capacitor MOS, foi que apresentou maior constante dielétrica relativa ($\kappa_{\text{óxido}}$) igual a 10,69, e também foi a que apresentou maior tensão de banda plana (V_{FB}) igual a 2,5 V, e tensão de limiar (V_T) igual a 0,89 V, se comparado as outras amostras do capacitor MOS. E este fato é justificado pela espessura do óxido total, ou seja, a soma do óxido de silício com o óxido de alumínio, que na amostra (c) é aproximadamente igual a 122,6 nm. Ou seja, quanto maior a espessura o óxido do capacitor MOS, maior será a tensão para colocar o capacitor em regime de operação de inversão.

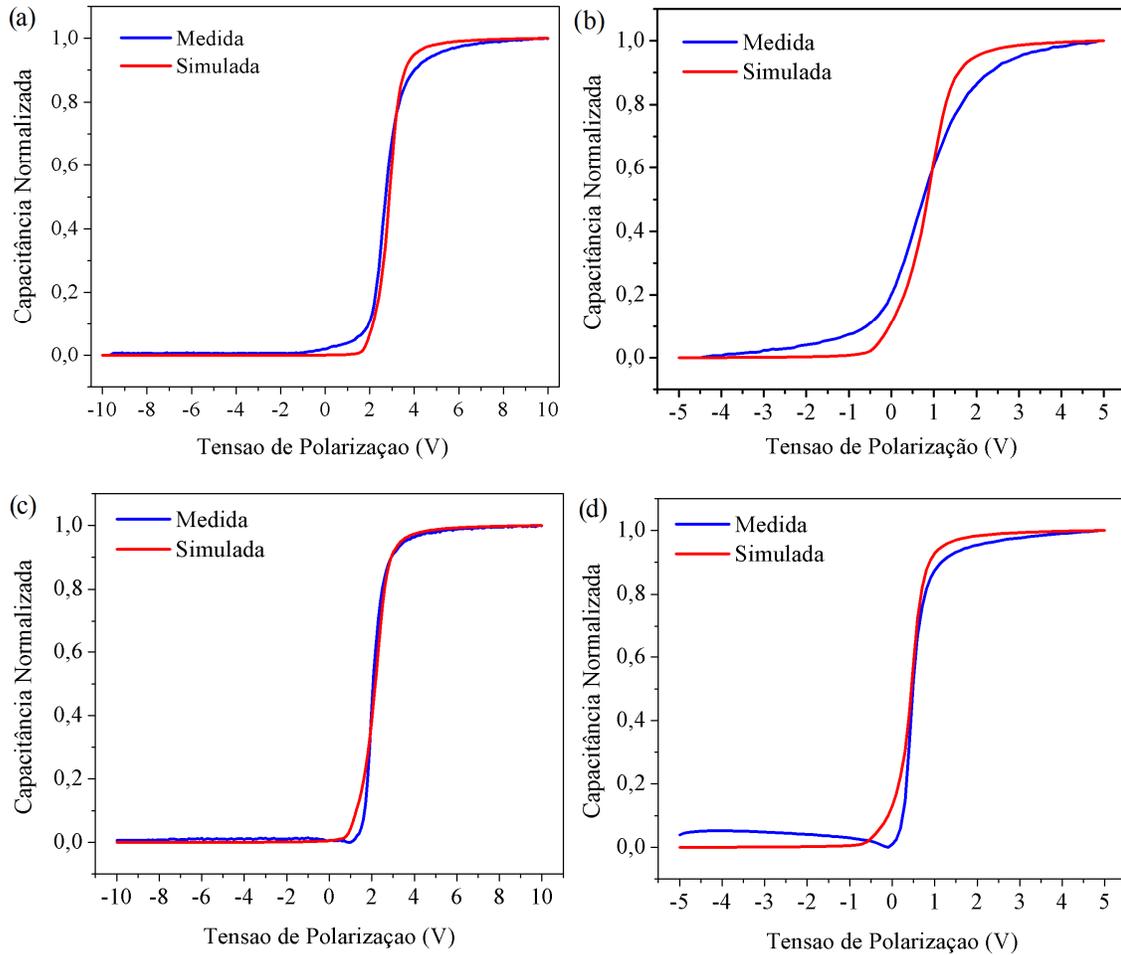


Figura-76: Curva capacitância por tensão medida e simulada dos capacitores MOS (a), (b), (c), e (d), conforme a Tabela 11.

Os gráficos da Figura 76, exibem as curvas medidas e simuladas de alta frequência (1MHz) dos capacitores MOS fabricados. De acordo com as curvas de capacitância por tensão de alta frequência pode-se perceber que os capacitores fabricados com óxidos de alumínio obtidos, tanto por *sputtering* reativo, quanto por ALD, apresentam poucos estados de interface, pois as curvas capacitância por tensão medida e simulada praticamente se sobrepõem, ou seja, estão muito próximas, onde os erros aproximados das curvas simuladas apresentados nos gráficos (a), (b), (c) e (d) da Figura 76, são respectivamente, 5, 7, 4 e 6%. Os erros foram calculados com o auxílio do programa Origin versão 8.0.

Pode-se notar também na Figura 76 que a região de acumulação das curvas capacitância por tensão dos capacitores MOS, estão bem planas, isso significa que praticamente não houve corrente de fuga.

A caracterização elétrica de capacitores MOS é essencial, pois além de podermos definir certos parâmetros através dela, como, capacitância máxima e mínima, espessura da camada do óxido ($t_{\text{óxido}}$), a concentração de dopantes do substrato ($N_{A/D}$), a tensão de limiar (V_T), a tensão de banda plana (V_{FB}), podemos perceber estados de interface, e se há corrente de fuga. Assim, se a qualidade do óxido utilizado no capacitor MOS for baixa, não servirá para ser utilizado em dispositivos EIS ou mesmo em MOSFETs ou ISFETs.

A Figura 77 mostra o gráfico da capacitância por tensão de um capacitor MOS em função do tempo de recozimento, onde primeiramente sem recozimento, depois 5, 10 e 20 minutos, não sendo acumulativos os intervalos de tempos. A temperatura utilizada nos recozimentos foi de 450°C em atmosfera de gás verde, como já descrito no tópico (3.1.14.).

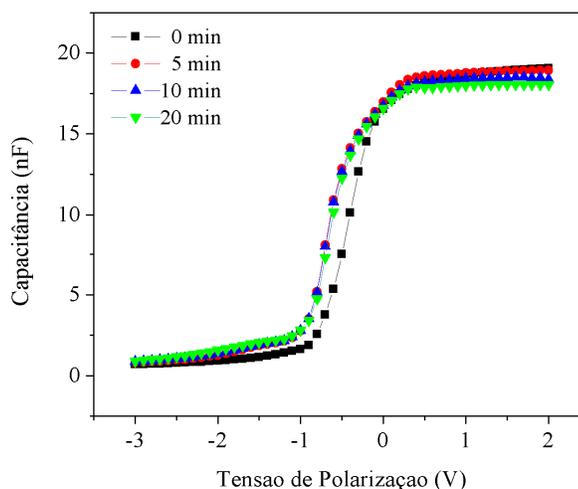


Figura-77: Curva capacitância por tensão do capacitor MOS em função do tempo de recozimento.

De acordo com o gráfico da Figura 77, percebemos que no tempo de recozimento de 5, 10 e 20 minutos, não houve diferenças significativas, sendo a maior diferença em relação à sem recozimento (zero min).

A Figura 78 mostra o gráfico da capacitância por tensão de um capacitor MOS em função da frequência do sinal AC que é aplicado no dispositivo no momento das medidas, como já mencionado no tópico (2.1.).

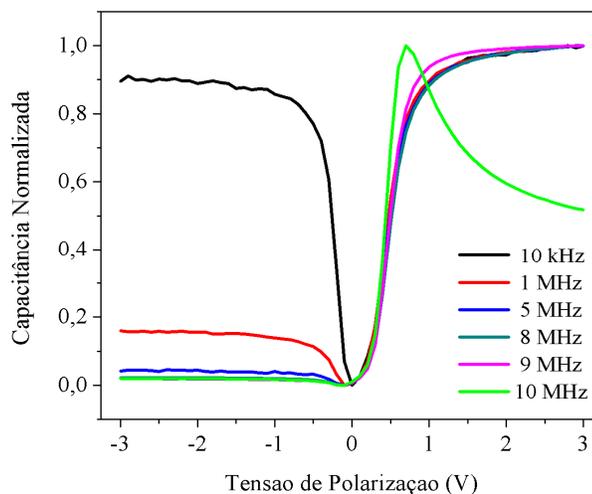


Figura-78: Curva capacitância por tensão do capacitor MOS em função da frequência do sinal AC.

O capacitor MOS que foi utilizado para obtenção das curvas capacitância por tensão apresentados na Figura 78, o óxido de alumínio foi depositado por ALD diretamente sobre o silício, sem a camada intermediária de óxido de silício, sendo a espessura da camada de Al_2O_3 igual a 20 nm. Essa análise foi realizada para verificar a resposta das medidas de capacitância por tensão em função da frequência do sinal AC.

Notamos na Figura 78, que a curva que foi obtida com baixa frequência (10 kHz), a capacitância mínima foi próxima da capacitância máxima, isso nos dá uma ideia do número de estados na interface com o Si. O sinal alternado de baixa frequência possibilita que haja tempo de resposta dos estados de interface, assim a capacitância mínima não atinge o seu valor mínimo. Desta forma, quando existem poucos estados na interface, a capacitância no final da medida possui o mesmo valor que a capacitância máxima no início da medida.

À medida que a frequência do sinal AC foi aumentando, percebemos que o número de estados de interface aumentou, e a partir da frequência de 5 MHz a capacitância atingiu praticamente o seu valor mínimo. Porém, na frequência de 10 MHz, a curva da medida capacitância por tensão não foi plana na região de acumulação, a capacitância não atingiu o valor máximo. Esse comportamento acontece quando existe corrente de fuga, ou estados de interface gerados por ligações incompletas do óxido com o silício.

Essa medida foi importante pois, notamos que se pode utilizar o Al_2O_3 obtido por ALD diretamente sobre o Si, sem a necessidade do SiO_2 como camada intermediária. E percebemos também a limitação na frequência do sinal AC de aproximadamente 9 MHz que

pode ser aplicada no levantamento da curva capacitância por tensão, considerando a espessura da camada de Al_2O_3 de 20 nm.

5.2. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO DISPOSITIVO EIS

Para a caracterização elétrica do dispositivo EIS, foram realizadas medidas capacitância por tensão utilizando soluções com diferentes valores de pH e soluções com diferentes concentrações de íon fosfato para se determinar a sensibilidade do dispositivo.

5.2.1. MEDIDAS DE pH

Para as medidas de pH foram realizadas medidas capacitância por tensão utilizando frequência de 10 kHz. Os dispositivos EIS foram colocados em uma estação de testes, onde utilizou-se um eletrodo de referência de tungstênio banhado a ouro para entrar em contato com o eletrólito, tendo o eletrodo inferior do dispositivo EIS em contato com o suporte da estação de testes, como mostra a Figura 79.

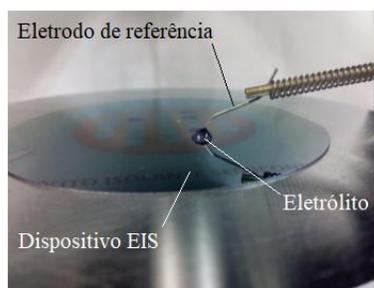


Figura-79: Imagem do dispositivo EIS na estação de testes para a caracterização elétrica.

A área de contato do dispositivo EIS com a solução a ser analisada é determinada pelas dimensões do poço formado pelo polímero SU8. Para utilização do dispositivo EIS para medida de pH, foram utilizadas soluções tampão para calibração de pHmetros comerciais, e as medidas foram realizadas em sala escura à temperatura de 20°C.

A Tabela 12 mostra alguns parâmetros dos dispositivos EIS utilizados nas medidas.

Tabela-12: Parâmetros dos dispositivos EIS.

Grandeza	Unidade	Dispositivo EIS			
		(a)	(b)	(c)	(d)
Diâmetro	pol	3	3	3	2
Frequência	Hz	10^4	10^4	10^4	10^4
t_{SiO_2}	ηm	6,4	6,4	12	42
$t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	ηm	134	134	52	20
A	mm^2	7,1	7,1	7,1	7,1
Método de deposição (Al_2O_3)		<i>Sputtering</i>	<i>Sputtering</i>	<i>Sputtering</i>	ALD
Tipo de lâmina de Si		N	P	N	N

A Figura 80 mostra as curvas capacitância normalizada por tensão em função do pH extraídas dos dispositivos EIS. Com as medidas da capacitância por tensão em função do pH, pode-se extrair os valores de V_{FB} para cada um dos valores de pH, e com isso obter a curva V_{FB} em função do pH, como mostra a Figura 81, e assim obter os valores da sensibilidade dos dispositivos EIS fabricados.

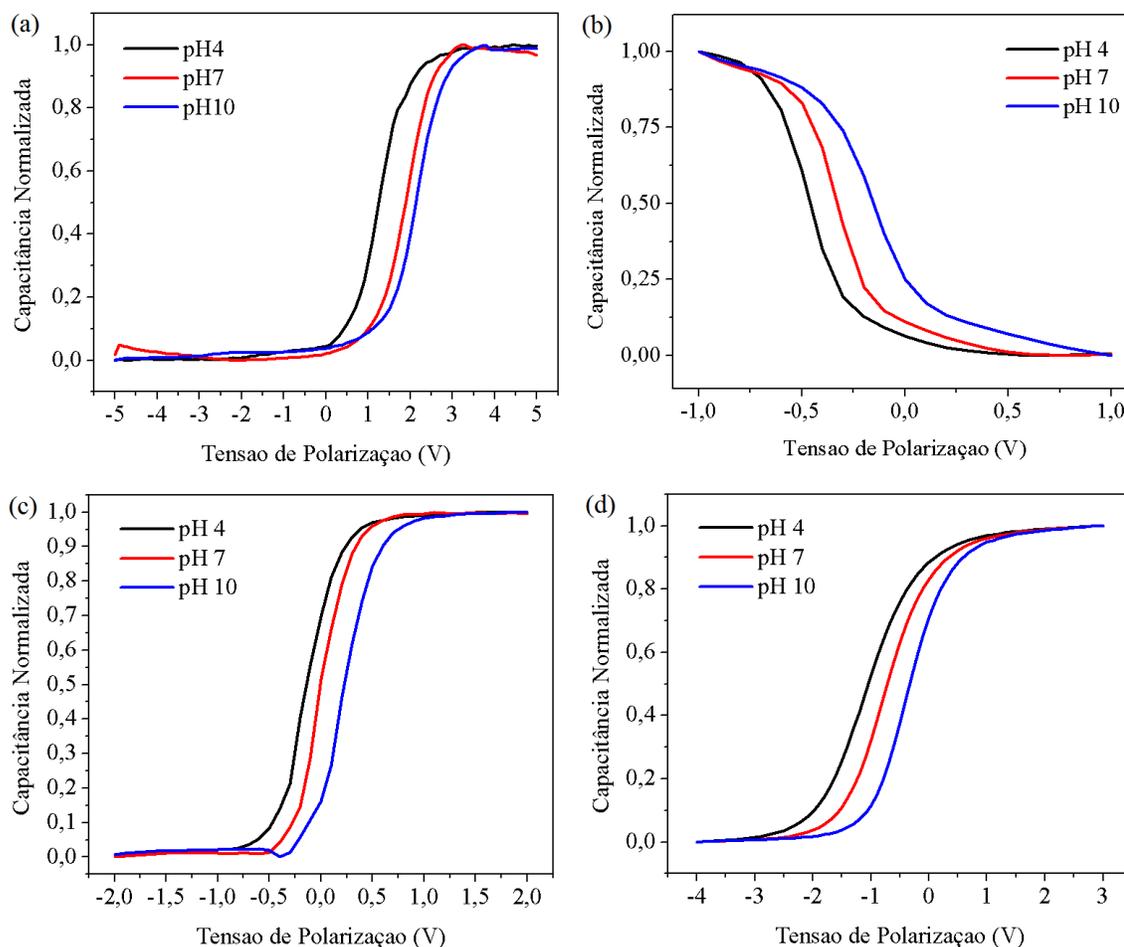


Figura-80: Curva capacitância normalizada por tensão em função do pH das medidas realizadas no dispositivo EIS (a), (b), (c), e (d), conforme a Tabela 12.

Podemos notar nos gráficos da Figura 80 que, quanto maior o valor do pH, maior é a tensão de banda plana (V_{FB}). E também pode-se notar que no gráfico (b) da Figura 80, o deslocamento da curva capacitância normalizada por tensão de polarização está invertido, ou seja, o pH 10 apresenta o maior valor de tensão de banda plana (V_{FB}), e o pH 4 apresenta o menor valor, como nessa amostra o substrato de Si é tipo P, deveria estar ao contrário, ou seja, quanto menor o valor do pH maior o valor de V_{FB} . Este tipo de comportamento já foi reportado na literatura [214], [215], que é atribuído ao fenômeno a presença de cargas armadilhadas no óxido.

A Figura 81, mostra os gráficos dos valores obtidos da sensibilidade dos dispositivos EIS fabricados.

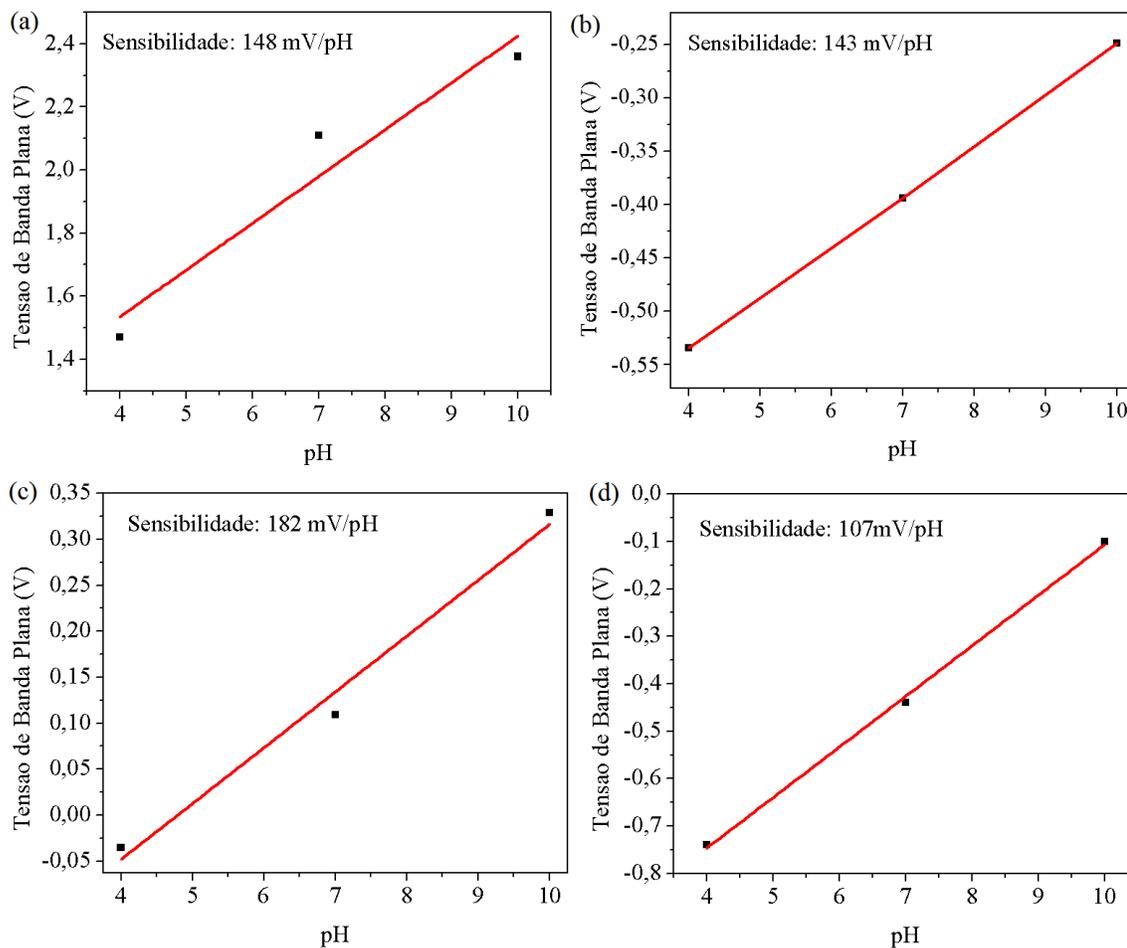


Figura-81: Curva V_{FB} em função do pH utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EIS (a), (b), (c), e (d), conforme a Tabela 12.

Os valores obtidos da sensibilidade do dispositivo EIS em relação as medidas de pH, mostram que os resultados são super Nernstianos, ou seja, estão bem acima do limite de Nernst (59 mV/pH), como na pesquisa de J. Y. Oh [51], que obteve 130 mV/pH no valor da sensibilidade em relação ao pH utilizando nano fios de Al_2O_3/SiO_2 como camada sensitiva em seu dispositivo EIS. O motivo dos valores obtidos da sensibilidade nas medidas de pH das amostras (a), (b), (c) e (d) de 148, 143, 182 e 107 mV/pH respectivamente, estarem bem acima do limite de Nernst, se deve possivelmente ao fato de que o Al_2O_3 é anfótero, isto é, o Al_2O_3 pode reagir quimicamente tanto com ácidos e tanto com bases formando sal. Isto significa, quando o Al_2O_3 entra em contato com as soluções tampão para as medidas de pH, ocorre na superfície do Al_2O_3 uma quimissorção. Nota-se quando soluções tampão de pH muito baixo ou muito alto, entram em contato com o Al_2O_3 que compõem o dispositivo EIS,

ocorre uma mudança na coloração na superfície do óxido (Figura 82), evidenciando que ocorreu uma adsorção química na superfície do Al_2O_3 .

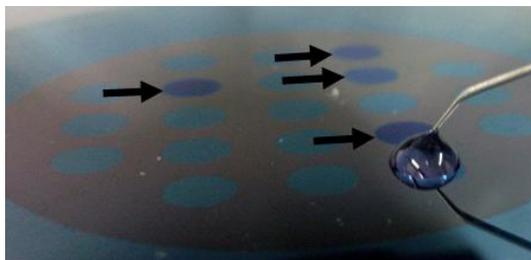


Figura-82: Indicação das áreas do dispositivo EIS que foram afetadas pelo contato com soluções tampão menores que pH 4 e maiores que pH 10.

Notamos na Figura 82 as regiões indicadas pelas setas do óxido de alumínio que tiveram alteração na sua coloração devido o contato com soluções tampão com pH menores que 4 e com soluções tampão com pH maiores que 10. Essa mudança na cor do Al_2O_3 é devido a reações químicas ocorridas na superfície do óxido.

As reações químicas na superfície do Al_2O_3 , não ocorrem apenas em soluções tampão com pH menores que 4 e pH maiores que 10, mas sim em toda faixa de pH, é que na faixa de pH menor que 4 e maior que 10, ficou mais notável. Esse potencial de reação do Al_2O_3 com soluções tampão é que pode justificar os valores do resultado da sensibilidade das amostras de dispositivo EIS em relação as medidas de pH.

5.2.2. MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO

Para as medidas da concentração de fosfato foram realizadas medidas capacitância por tensão utilizando sinal AC com frequência de 10 kHz. Foram testadas diferentes concentrações de sal de fosfato dissolvidos em água deionizada. A Figura 83 mostra as curvas capacitância por tensão em função da concentração do fosfato. As medidas foram realizadas em sala escura à temperatura de 20°C.

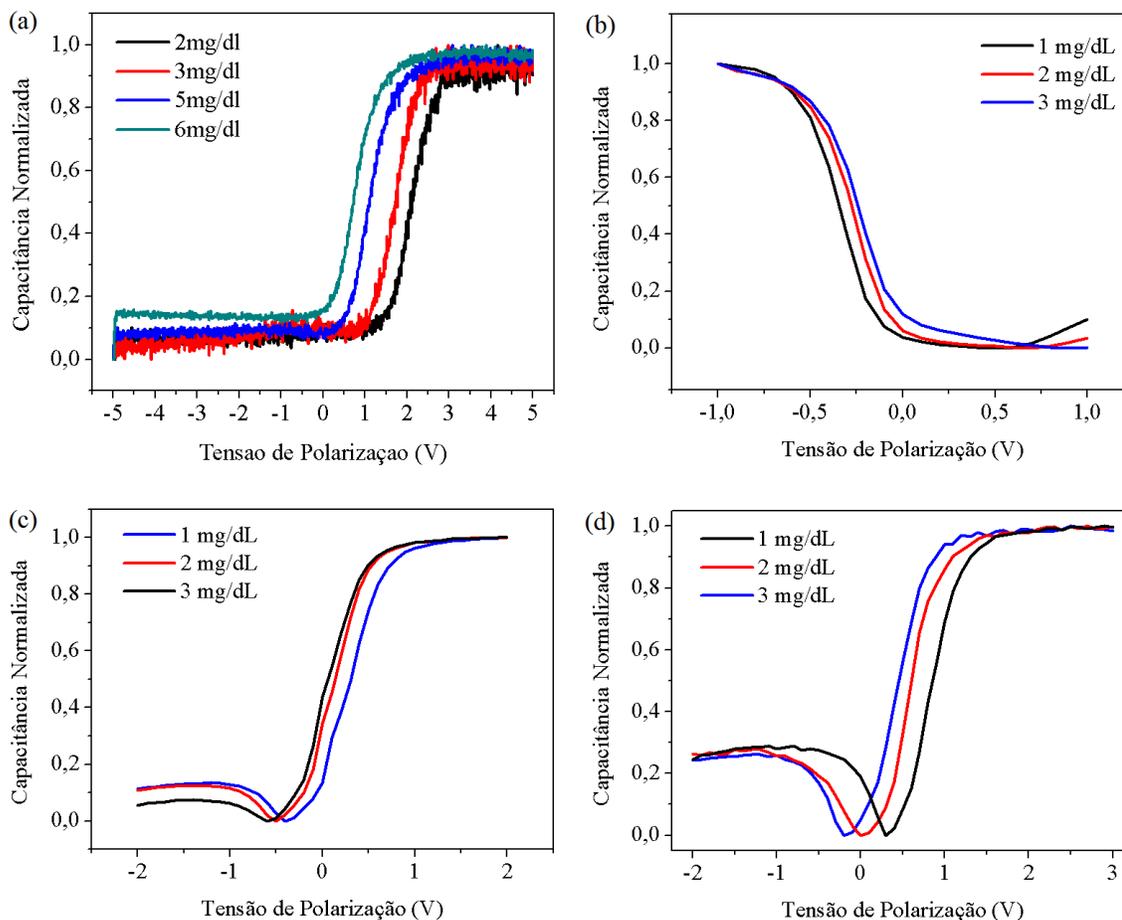


Figura-83: Curvas capacitância normalizada por tensão em função da concentração de fosfato em solução das medidas realizadas nos dispositivos EIS (a), (b), (c), e (d), conforme a Tabela 12.

Na Figura 83, os gráficos das amostras (a), (c) e (d), mostram que quanto maior a concentração de fosfato menor a tensão de limiar (V_T), pois as curvas se deslocam para a esquerda com exceção da amostra (b) que ocorre o oposto, pois o substrato é tipo P.

Com as medidas da capacitância por tensão em função da concentração de fosfato, pode-se extrair os valores de V_{FB} para cada um dos valores da concentração de fosfato, e com isso obtendo-se as curvas V_{FB} em função da concentração de fosfato, como mostra a Figura 84, e assim obter os valores da sensibilidade.

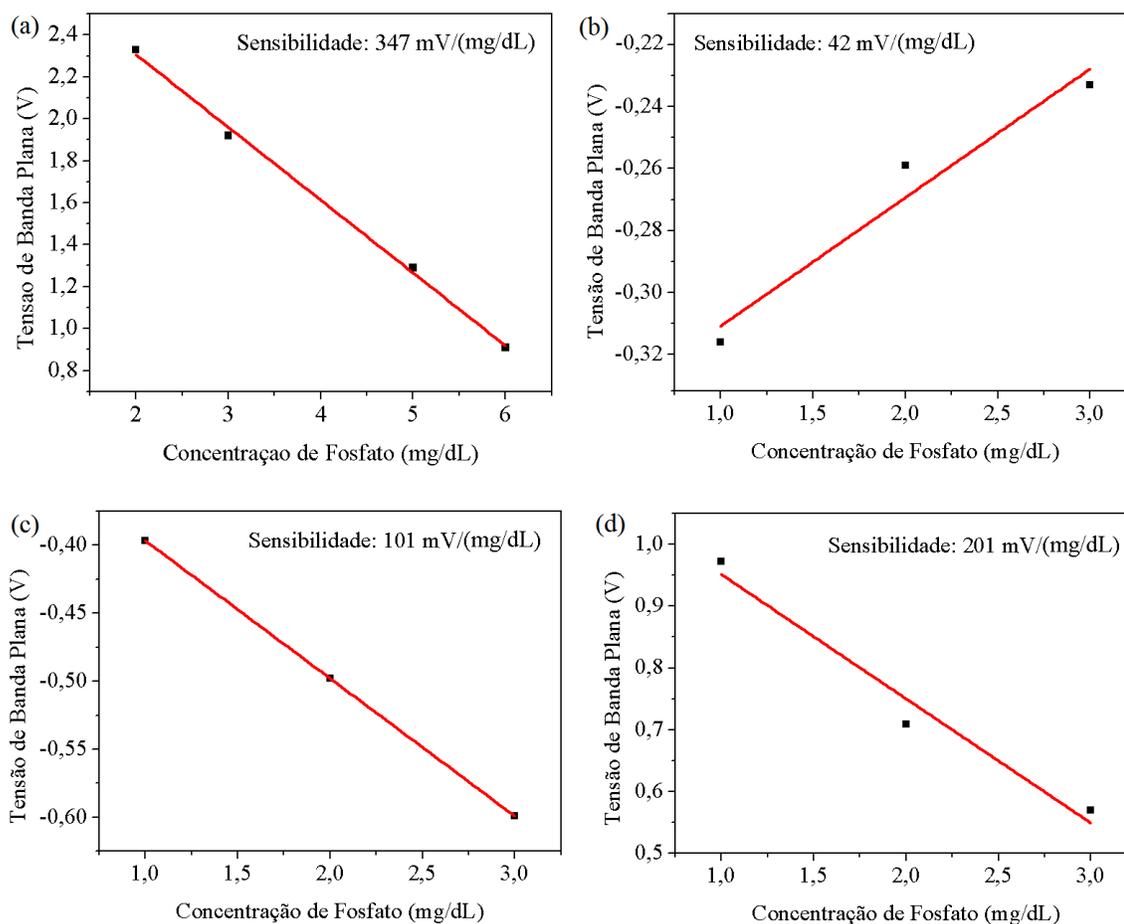


Figura-84: Curva V_{FB} em função da concentração de fosfato utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EIS (a), (b), (c), e (d), conforme a Tabela (15), para as medidas da concentração de fosfato em solução.

Notamos nos gráficos da Figura 84, que todas mostraram, com exceção da amostra (b), resultados da sensibilidade em relação as medidas da concentração de fosfato bem acima do que é encontrado na literatura [99], [104]. Isto se deve ao fato do íon fosfato se ligar em sítios ativos no óxido de alumínio, como mencionado no tópico (2.10.).

5.3. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA DO EGFET

Para a caracterização elétrica do EGFET, foram realizadas medidas da corrente de fonte e dreno (I_{DS}) pela tensão de fonte e dreno (V_{DS}) utilizando soluções com diferentes valores de pH e soluções com diferentes concentrações de íon fosfato, e também foram realizadas medidas de I_{DS} em função de V_{GS} para tensão de V_{DS} igual a 100 mV para a

obtenção da sensibilidade do dispositivo, tanto para o pH quanto para a concentração de fosfato em solução. O EGFET utilizado nas medidas, consiste de um MOSFET comercial de canal N (IRF540) ligado pela porta (*gate*) ao dispositivo EIS, conforme ilustrado na Figura 57. O dispositivo EIS utilizado é formado pela estrutura $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$, os parâmetros do dispositivo são mostrados na Tabela 13.

Tabela-13: Parâmetros dos dispositivos EIS utilizado no EGFET.

Diâmetro	3 pol
t_{SiO_2}	7,9 nm
$t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$	94 nm
Deposição do (Al_2O_3) por <i>Sputtering</i>	
Lâmina de Si tipo N	

O dispositivo EIS foi colocado em uma estação de testes, onde utilizou-se o eletrodo de referência íon seletivo, conforme ilustrado na Figura 58, que entra em contato com o eletrólito, tendo o eletrodo inferior do dispositivo EIS em contato com o suporte da estação de testes.

A tensão aplicada no eletrodo de referência foi de 3,45 V, essa tensão foi escolhida de acordo com a curva da tensão de limiar do transistor utilizado no EGFET. A Figura 85 mostra as curvas I_{DS} por V_{DS} , e I_{DS} por V_{GS} para o MOSFET modelo IRF540 utilizado no EGFET.

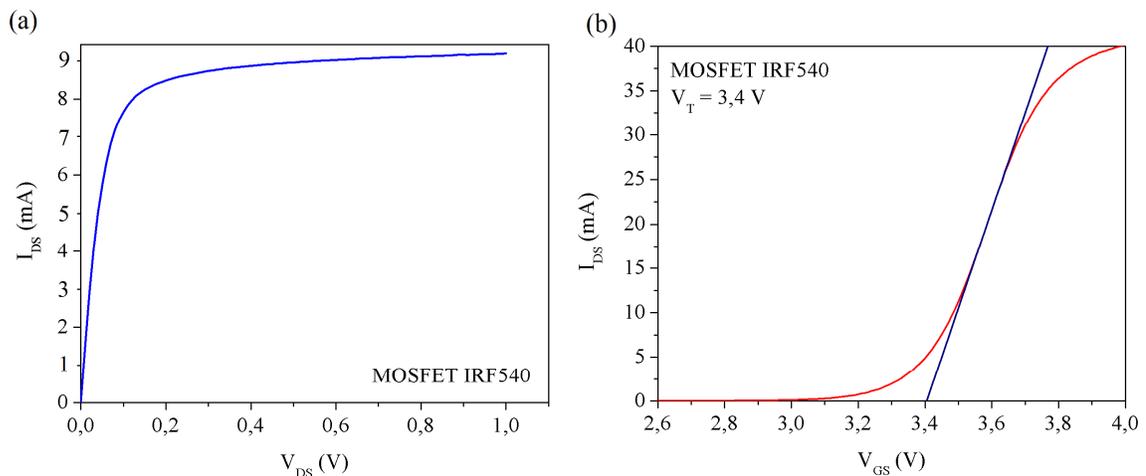


Figura-85: Curvas, (a) I_{DS} por V_{DS} , e (b) I_{DS} por V_{GS} do MOSFET modelo IRF540 utilizado no EGFET.

A curva I_{DS} por V_{DS} do MOSFET modelo IRF540 representada no gráfico (a) da Figura 85, foi obtida aplicando-se uma tensão de 3,45 V diretamente no terminal do *gate* do transistor, onde nesse gráfico percebemos que a corrente de saturação foi de aproximadamente 9 mA.

Da curva I_{DS} por V_{GS} do MOSFET modelo IRF540 representada no gráfico (b) da Figura 85, foi obtida a tensão de limiar (V_T) do transistor, que foi aproximadamente igual a 3,4 V, e uma corrente de dreno relacionada de aproximadamente 5 mA.

5.3.1. MEDIDAS DE pH

Para as medidas de pH foram levantadas curvas I_{DS} versus V_{DS} utilizando soluções tampão com pH 4, 7 e 10. Nessa caracterização a tensão aplicada no eletrodo de referência do EGFET foi de 3,45 V.

A Figura 86 mostra o esquemático do EGFET, que é composto pelo eletrodo de referência contendo a membrana íon-seletiva, pelo dispositivo EIS, e pelo MOSFET IRF540, que são conectados apropriadamente ao analisador de parâmetros de semicondutores keithley modelo 4200 SCS.

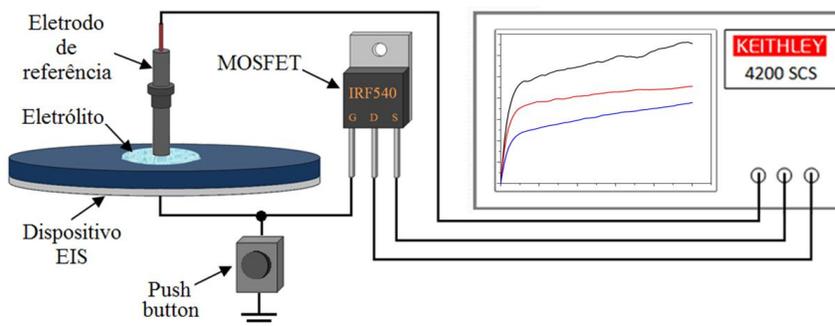


Figura-86: Esquemático do EGFET utilizado na caracterização elétrica das medidas de pH.

Na Figura 86, o eletrodo de referência é o mesmo que já foi mostrado na Figura 61, do tópico 3.4, e o dispositivo push button (interruptor) é utilizado para descarregar (para o terra) possíveis cargas acumuladas no MOSFET entre uma medida e outra, como já descrito no tópico 3.3.

Para a realização das medidas de pH, sobre a superfície do dispositivo EIS foi colocada uma gota de 10 μL de cada solução tampão (eletrólito). Assim, obtinha-se uma estrutura MOS do tipo eletrólito/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (dispositivo EIS). O eletrodo de referência foi

aproximado até entrar em contato com o eletrólito. O contato do corpo foi feito pelo substrato de Si pressionado sobre a base metálica da estação de provas. Então, iniciava-se a realização da medida de I_{DS} por V_{DS} no EGFET para cada gota das soluções tampão de pH 4, 7 e 10, variando V_{DS} de zero a 1 V, com tensão no eletrodo de referência fixada em 3,45 V.

A Figura 87 mostra as curvas I_{DS} versus V_{DS} em função do pH para o EGFET.

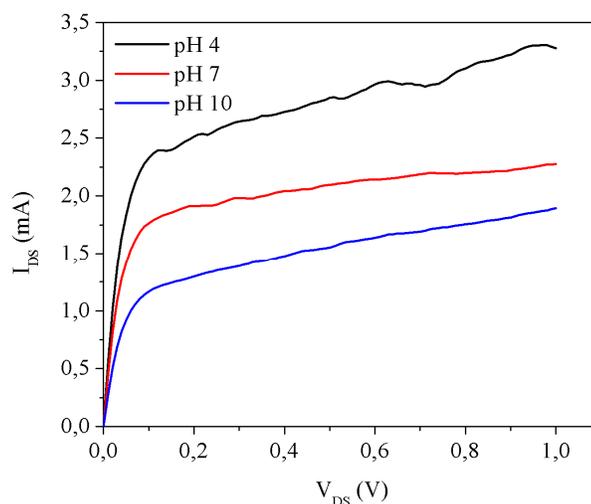


Figura-87: Curvas I_{DS} por V_{DS} em função do pH das medidas realizadas no EGFET.

Notamos na Figura 87 que, quanto maior o valor de pH menor é a corrente I_{DS} . Isto se deve ao fato de que as soluções com valores de pH maiores que o valor do pH no ponto de zero carga, (grupos hidroxilas, originalmente neutros na superfície do óxido do dispositivo EIS), doam cargas positivas para a solução deixando o óxido com excesso de cargas negativas, que por sua vez atrai lacunas para interface entre o óxido e o substrato, ou seja, faz com que o substrato de silício do dispositivo EIS entre no regime de inversão (conforme o tópico 2.1.), e assim diminuindo a capacitância do dispositivo EIS.

A partir das medidas I_{DS} por V_{DS} , pode-se extrair os valores de I_{DS} de saturação para cada um dos valores de pH, e com isso obtendo-se a curva I_{DS} em função do pH, como mostra a Figura 88.

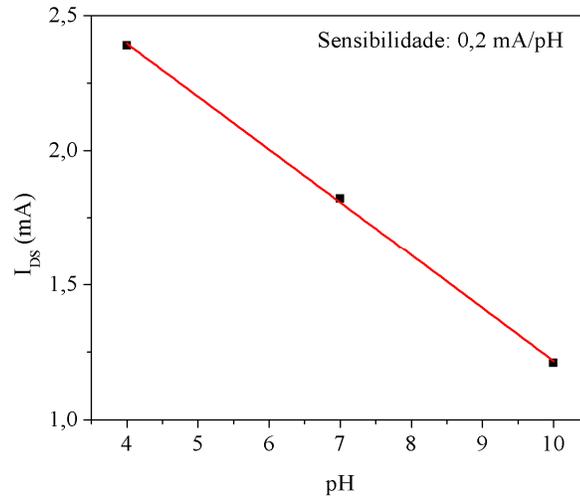


Figura-88: Curvas I_{DS} em função do pH das medidas realizadas no EGFET.

Notamos no gráfico da Figura 88, que a sensibilidade obtida foi de 0,2 mA/pH. Esta sensibilidade em corrente é maior do que as apresentadas para ISFETs com dielétricos de nitreto de silício ($1,33 \times 10^{-3}$ mA/pH) e de nitreto de alumínio (28×10^{-3} mA/pH) [213].

Uma outra forma de avaliar o dispositivo consiste em obter a sensibilidade em tensão. Neste caso foi levantada a curva I_{DS} versus V_{GS} em função do pH, como mostra a Figura 89.

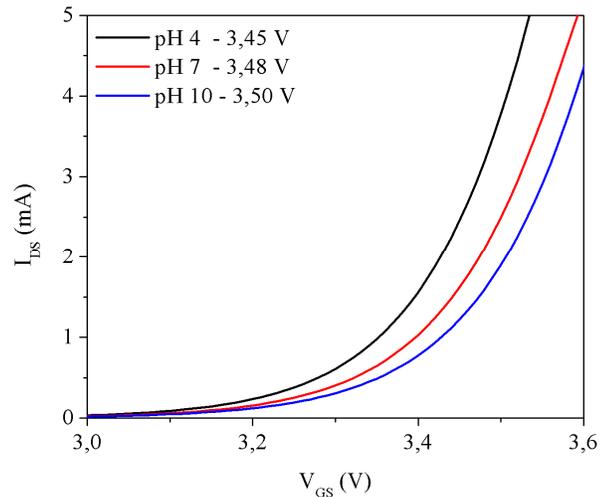


Figura-89: Curvas I_{DS} por V_{GS} em função do pH das medidas realizadas no EGFET.

A partir das curvas I_{DS} por V_{GS} levantadas para cada valor de pH das soluções tampão (Figura 89), foi possível extrair o valor de V_T para cada um dos valores de pH. Ao

fazer o gráfico destes valores de V_T em função do pH, obtemos o valor da sensibilidade do EGFET em função do pH, como mostra a Figura 90.

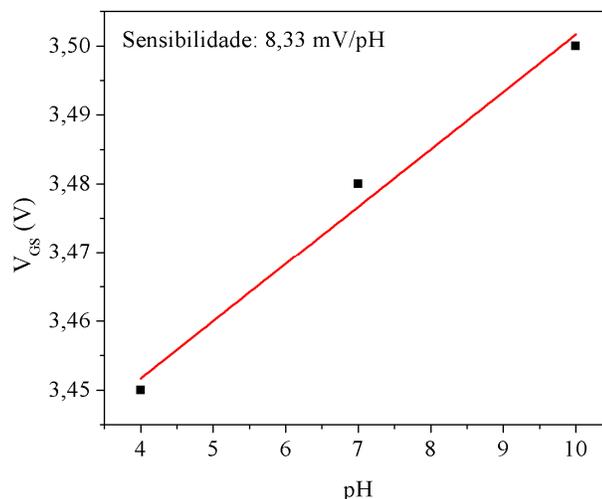


Figura-90: Curva V_{GS} em função do pH utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EGFET.

Notamos pelo gráfico da Figura 90, que a sensibilidade em tensão do EGFET em relação ao pH obtida de 8,33 mV/pH, ficou bem abaixo do limite de Nernst (59 mV/pH). Esta sensibilidade em tensão obtida é menor do que as apresentadas para ISFETs com dielétricos de nitreto de silício (50mV/pH) e de nitreto de alumínio (20mV/pH) [216]. Isto provavelmente se deve ao fato da utilização da membrana seletiva no eletrodo de referência.

5.3.2. MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO

Para as medidas da concentração de fosfato foram levantadas curvas I_{DS} versus V_{DS} utilizando soluções com diferentes concentrações de sal de fosfato dissolvidos em água deionizada. Nessa caracterização a tensão aplicada no eletrodo de referência do EGFET foi de 3,45 V.

A Figura 91 mostra o esquemático do EGFET, que é composto pelo eletrodo de referência contendo a membrana íon-seletiva, pelo dispositivo EIS, e pelo MOSFET IRF540, que são conectados apropriadamente ao analisador de parâmetros de semicondutores keithley modelo 4200 SCS.

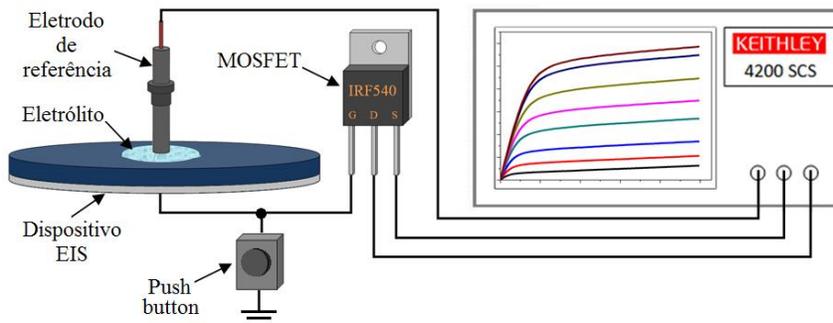


Figura-91: Esquemático do EGFET utilizado na caracterização elétrica das medidas da concentração de fosfato.

Na Figura 91, o eletrodo de referência é o mesmo que já foi mostrado na Figura 61, do tópico 3.4, e o dispositivo push button (interruptor) é utilizado para descarregar possíveis cargas acumuladas no MOSFET entre uma medida e outra, como já descrito no tópico 3.3.

Para a realização das medidas da concentração de fosfato em água deionizada, sobre a superfície do dispositivo EIS foi colocada uma gota de 10 μL de solução de fosfato (eletrólito) para cada uma das concentrações analisadas (1 a 7 mg/dL). Assim, obtinha-se uma estrutura MOS do tipo eletrólito/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ (dispositivo EIS). O eletrodo de referência foi aproximado até entrar em contato com o eletrólito. O contato do corpo foi feito pelo substrato de Si pressionado sobre a base metálica da estação de provas. Então, iniciava-se a realização da medida de I_{DS} por V_{DS} no EGFET para cada gota das soluções de fosfato com concentrações de 1 a 7 mg/dL, variando V_{DS} de zero a 1 V, com tensão no eletrodo de referência fixada em 3,45 V.

A Figura 92 mostra as curvas I_{DS} versus V_{DS} em função da concentração de fosfato em solução de água deionizada para o EGFET.

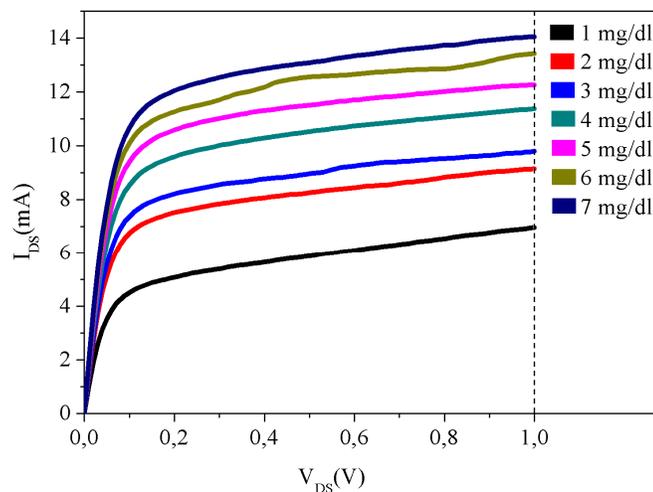


Figura-92: Curvas I_{DS} por V_{DS} em função da concentração de fosfato em água deionizada, das medidas realizadas no EGFET.

Notamos na Figura 92 que, quanto maior a concentração de fosfato maior é a corrente I_{DS} . Isto se deve ao fato de que na adsorção do íon fosfato no Al_2O_3 , ocorre a retirada do átomo de oxigênio axial (conforme o tópico 2.10), gerando um sítio ativo. O Al_2O_3 agora, com o grupo hidroxila apresenta a fórmula mínima $AlHO_4$, e no processo de adsorção física do íon fosfato, ocorre uma competição destes íons com o íon hidroxila OH^- presente no óxido, removendo os grupamentos OH^- da superfície do colóide e formando ligações de coordenação simples com o alumínio (Al) presente na superfície do óxido de alumínio (Al_2O_3) [151]. Ou seja, com a remoção dos grupos OH^- , o óxido fica com excesso de cargas positivas, que por sua vez atrai elétrons para interface entre o óxido e o substrato, isso faz com que o substrato de silício do dispositivo EIS entre no regime de acumulação (conforme o tópico 2.1.), e assim aumentando a capacitância do dispositivo.

A partir das medidas I_{DS} por V_{DS} , pode-se extrair os valores de I_{DS} de saturação para cada um dos valores da concentração de fosfato, e com isso obtendo-se a curva I_{DS} em função da concentração de fosfato, como mostra a Figura 93.

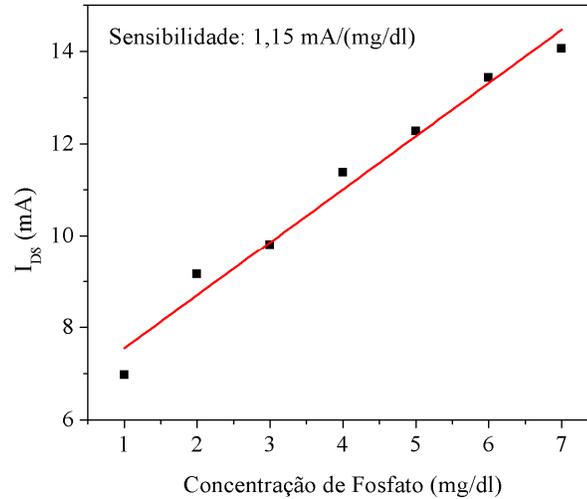


Figura-93: Curvas I_{DS} em função da concentração de fosfato em água deionizada, realizadas no EGFET.

Notamos no gráfico da Figura 93, que a sensibilidade em corrente obtida foi de 1,15 mA/(mg/dL). Esta sensibilidade em corrente é maior do que as apresentadas para ISFETs com dielétricos de nitreto de silício ($1,33 \times 10^{-3}$ mA/pH) e de nitreto de alumínio (28×10^{-3} mA/pH) [213].

A Figura 94 mostra as curvas I_{DS} versus V_{GS} em função da concentração de fosfato em água deionizada.

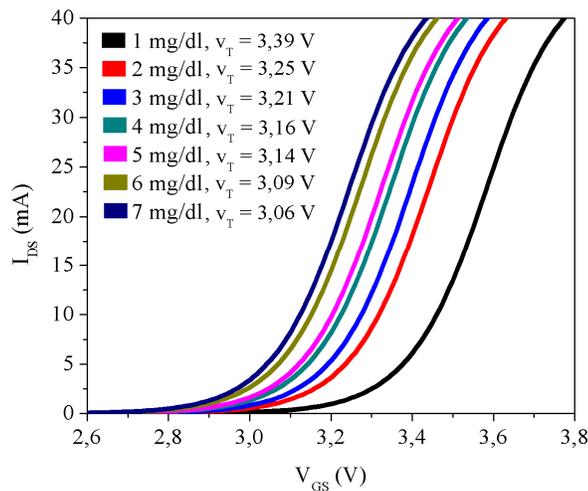


Figura-94: Curvas I_{DS} por V_{GS} em função da concentração de fosfato em água deionizada, das medidas realizadas no EGFET.

Na Figura 94, temos as tensões de limiar (V_T) para cada curva I_{DS} por V_{GS} levantada em função de cada uma das concentrações de fosfato em água deionizada.

A partir das curvas I_{DS} por V_{GS} levantadas para cada um dos valores da concentração de fosfato, foi possível extrair o valor de V_T para cada um dos valores das concentrações. Ao fazer o gráfico destes valores de V_T em função da concentração de fosfato, obtivemos o valor da sensibilidade do EGFET em função da concentração de fosfato, como mostra a Figura 95.

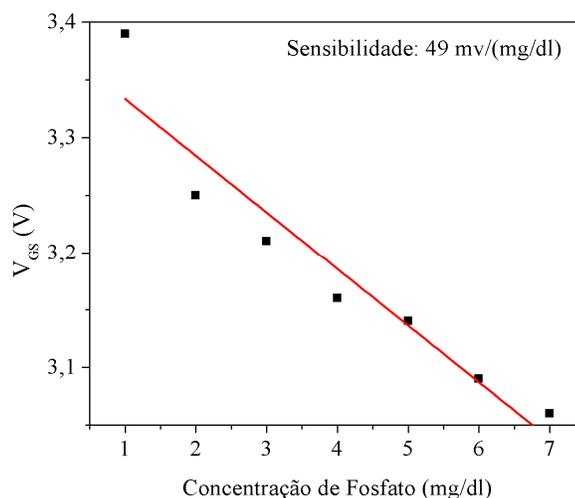


Figura-95: Curva V_{GS} em função da concentração de fosfato em água deionizada utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EGFET.

Notamos pelo gráfico da Figura 95, que a sensibilidade em tensão do EGFET em relação a concentração de fosfato obtida foi de 49 mV/(mg/dL). Esta sensibilidade em tensão obtida está próxima do que as apresentadas para ISFETs, como no trabalho de S. Hidouri (69,54 mV/pH) [99], e no trabalho de C. S. Weng (43,13 mV/pH) [104]. E no trabalho de H. J. Kim obteve sensibilidade em tensão da concentração de fosfato de aproximadamente $8,16 \times 10^{-3}$ mV/(mg/dL) [217].

5.3.3. MEDIDAS DA CONCENTRAÇÃO DE FOSFATO NO DTF

Para as medidas da concentração de fosfato no dialisato total final (DTF), foram levantadas curvas I_{DS} versus V_{DS} utilizando soluções com diferentes concentrações de fosfato dissolvidos na solução do DTF. Nessa caracterização a tensão aplicada no eletrodo de referência do EGFET foi de 3,45 V. Na realização dessas medidas, utilizou-se o mesmo esquemático (Figura 91) do tópico 5.3.2. Para a realização das medidas da concentração de fosfato no DTF, sobre a superfície do dispositivo EIS foi colocada uma gota de 10 μ L de solução de fosfato dissolvido no DTF (eletrólito) para cada uma das concentrações analisadas

(zero a 7 mg/dL). Assim, obtinha-se uma estrutura MOS do tipo eletrólito/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$ (dispositivo EIS). O eletrodo de referência foi aproximado até entrar em contato com o eletrólito. O contato do corpo foi feito pelo substrato de Si pressionado sobre a base metálica da estação de provas. Então, iniciava-se a realização da medida de I_{DS} por V_{DS} no EGFET para cada gota das soluções de fosfato dissolvido no DTF com concentrações de zero a 7 mg/dL, variando V_{DS} de zero a 1 V, com tensão no eletrodo de referência fixada em 3,45 V.

A Figura 96 mostra as curvas I_{DS} versus V_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF para o EGFET.

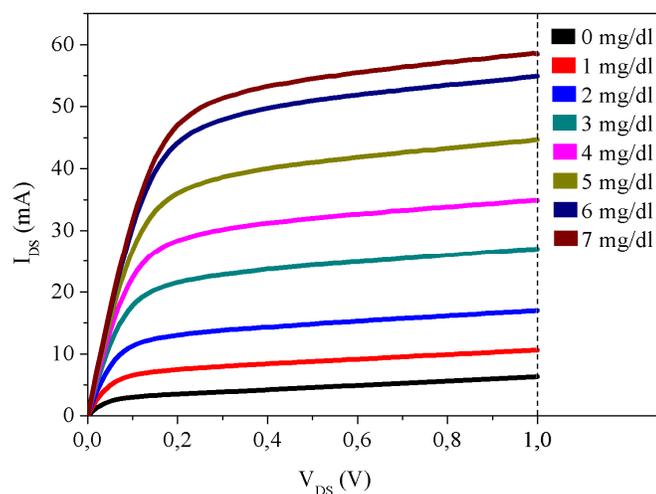


Figura-96: Curvas I_{DS} por V_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, das medidas realizadas no EGFET.

Notamos na Figura 96 que, as correntes de saturação (I_{DS}) apresentaram valores maiores se comparados com o gráfico da Figura 92 para cada uma das concentrações de fosfato respectivamente. Percebemos também nesse gráfico da Figura 96, a medida I_{DS} por V_{DS} da solução do DTF sem adição do sal de fosfato (zero mg/dL). Essa medida foi realizada para verificar a seletividade da membrana íon-seletiva, ou seja, a interferência na medida de outros íons da solução. A corrente de saturação (I_{DS}) referente a medida com zero de concentração de fosfato no DTF foi aproximadamente 6,3 mA, e referente a medida com 1 mg/dL foi aproximadamente 10,6 mA. Ou seja, a medida com a concentração de 1 mg/dL de fosfato foi aproximadamente 68 % maior do que a medida no DTF com zero concentração de fosfato. A partir das medidas I_{DS} por V_{DS} (Figura 96), pode-se extrair os valores de I_{DS} de saturação para cada um dos valores da concentração de fosfato em solução do DTF, e com

isso obtendo-se a curva I_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, como mostra a Figura 97.

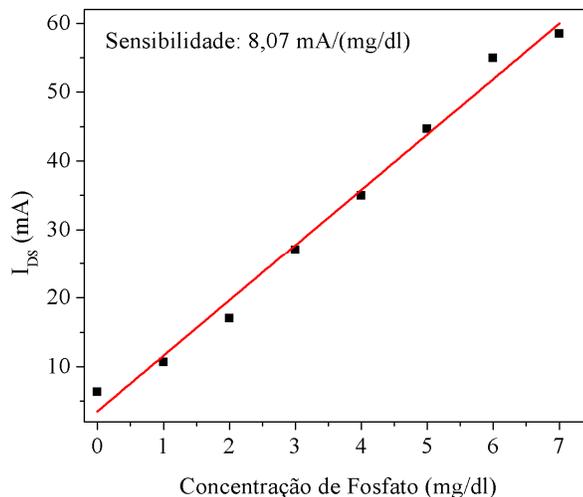


Figura-97: Curvas I_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, realizadas no EGFET.

Notamos no gráfico da Figura 97, que a sensibilidade em corrente obtida foi de 8,07 mA/(mg/dL). Esta sensibilidade em corrente é maior se comparada com sensibilidade em corrente obtida das medidas da concentração de fosfato em água deionizada (Figura 93).

Na Figura 98, temos as tensões de limiar (V_T) para cada curva I_{DS} por V_{GS} levantada em função de cada uma das concentrações de fosfato no DTF.

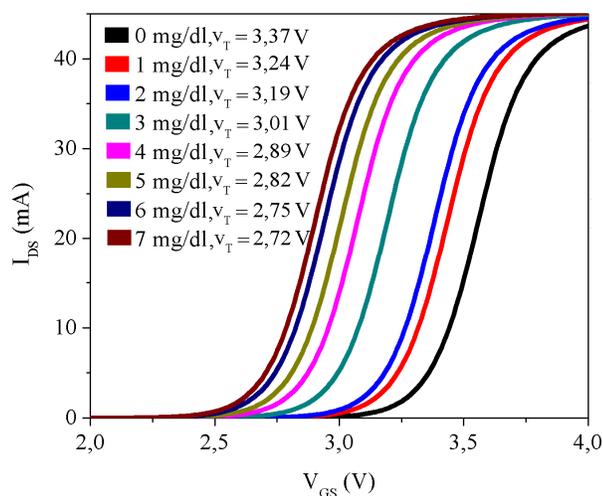


Figura-98: Curvas I_{DS} por V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, das medidas realizadas no EGFET.

A partir das curvas I_{DS} por V_{GS} levantadas para cada um dos valores da concentração de fosfato, foi possível extrair o valor de V_T para cada um dos valores das concentrações. Ao fazer o gráfico destes valores de V_T em função da concentração de fosfato, obtivemos o valor da sensibilidade do EGFET em função da concentração de fosfato em solução do DTF, como mostra a Figura 99, e assim obtendo o valor da sensibilidade do EGFET.

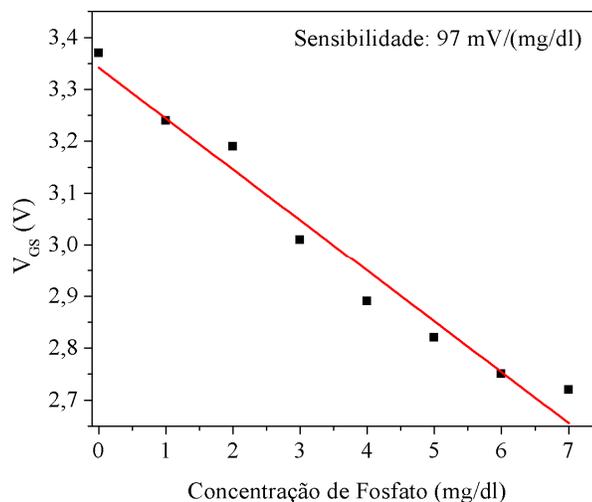


Figura-99: Curva V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EGFET.

Notamos pelo gráfico da Figura 99, que a sensibilidade em tensão do EGFET em relação a concentração de fosfato obtida foi de 97 mV/(mg/dL). Essa sensibilidade foi praticamente 100 % maior se comparado com a sensibilidade em tensão das medidas da concentração de fosfato em água deionizada (Figura 95).

Para verificação da estabilidade da membrana seletiva, notou-se que depois de um intervalo de tempo entre de 45 a 60 minutos aproximadamente, aparece uma saturação nas medidas da concentração de fosfato, e percebe-se também uma degradação da membrana, através da perda de volume da mesma. A Figura 100 mostra as curvas I_{DS} versus V_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF para o EGFET, após um intervalo de tempo de aproximadamente 45 minutos.

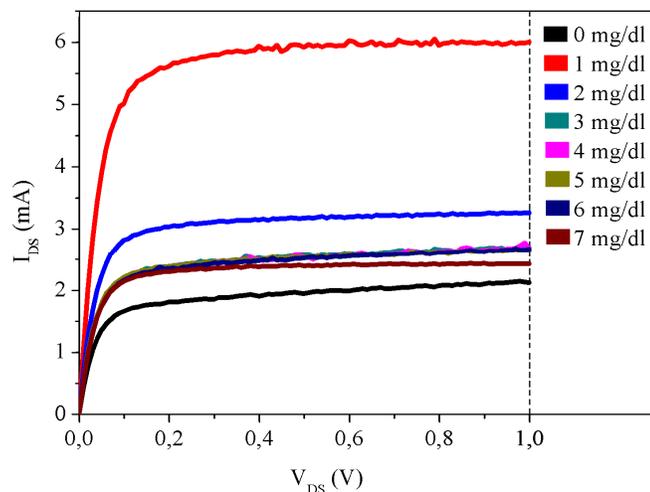


Figura-100: Curvas I_{DS} por V_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, das medidas realizadas no EGFET, após um período de 45 a 60 minutos.

Com essas medidas, obtivemos a curva I_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, como mostra a Figura 101.

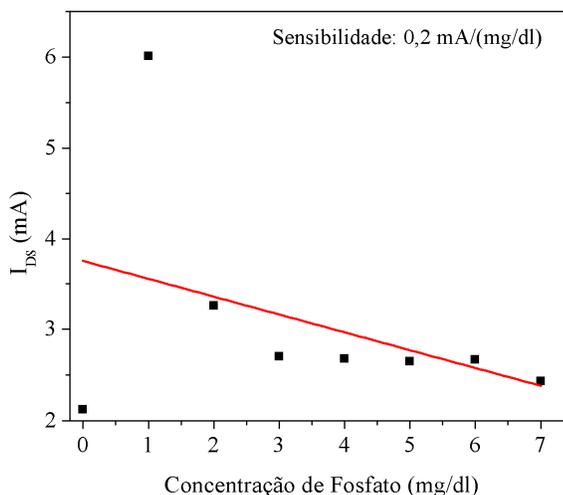


Figura-101: Curvas I_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, realizadas no EGFET, após um período de 45 a 60 minutos.

De acordo com os gráficos das Figuras 100 e 101, após um intervalo de tempo de 45 a 60 minutos aproximadamente, surge uma certa saturação gradual e progressiva do íon fosfato na membrana seletiva, com consequência uma diminuição na sensibilidade na medida da corrente de saturação em função da concentração de fosfato no DTF.

A Figura 102 mostra as curvas I_{DS} versus V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, e a Figura 103 mostra a curva V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, para as medidas realizadas depois de um período de tempo entre 45 e 60 minutos.

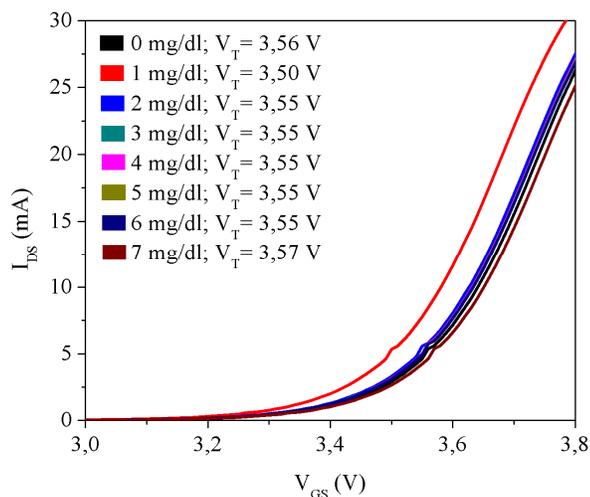


Figura-102: Curvas I_{DS} por V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF, das medidas realizadas no EGFET, após um período de 45 a 60 minutos.

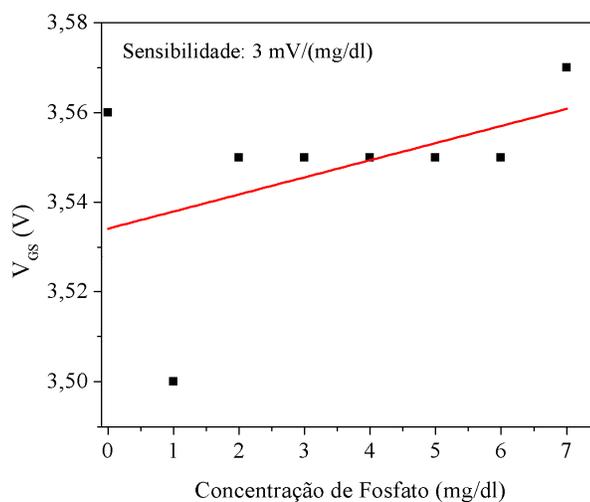


Figura-103: Curva V_{GS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF utilizada para o cálculo da sensibilidade do dispositivo EGFET, nas medidas realizadas após um período de 45 a 60 minutos.

Da mesma forma houve uma diminuição considerável na sensibilidade do EGFET em relação a medida da concentração de fosfato em solução do DTF, devido a saturação e degradação da membrana seletiva utilizada no eletrodo de referência. Portanto é necessário

fabricar várias amostras da membrana íon-seletiva mudando a relação entre água, isopropanol, e Poli Álcool Vinílico (PVA) e testá-las mantendo submersas em solução do DTF, e verificando as mudanças ocorridas, como, tempo de vida útil, sensibilidade, e saturação.

5.3.4. CALIBRAÇÃO E TESTE DO EGFET

O teste com o EGFET foi realizado com a medida da concentração de fosfato em amostras do dialisato total final (DTF) fornecida pelo Departamento de Clínica Médica (Nefrologia) da Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Estadual de Campinas, e o resultado da medida foi comparado com o obtido da análise químicas feita em laboratório.

A Tabela 14 mostra o resultado da análise feita em laboratório da amostra do DTF.

Tabela-14: Parâmetros do resultado da análise laboratorial da amostra do DTF.

Substância	Concentração (mg/dL)
Cálcio	4,70
Fósforo	2,31
Magnésio	1,28
Potássio	9,78
Sódio	312,66

Para a calibração do EGFET, foi preparada uma solução de DTF com concentração de 2,31 mg/dL de sal de fosfato (Na_2HPO_4), e depois foi levantada a curva I_{DS} por V_{DS} , amostra (A). Da mesma maneira foi levantada a curva I_{DS} por V_{DS} da amostra de DTF que foi realizada análise laboratorial, amostra (B) que foi coletada na saída da máquina de hemodiálise, Figura 104.

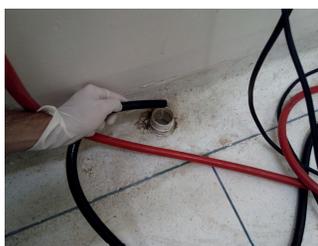


Figura-104: Ponto de drenagem da máquina de hemodiálise.

A Figura 105a mostra as curvas I_{DS} por V_{DS} para as amostras (A) e (B) obtidas através do analisador de parâmetros de semicondutores keithley, e a Figura 105b mostra a curva I_{DS} por V_{DS} ajustada para a amostra (A).

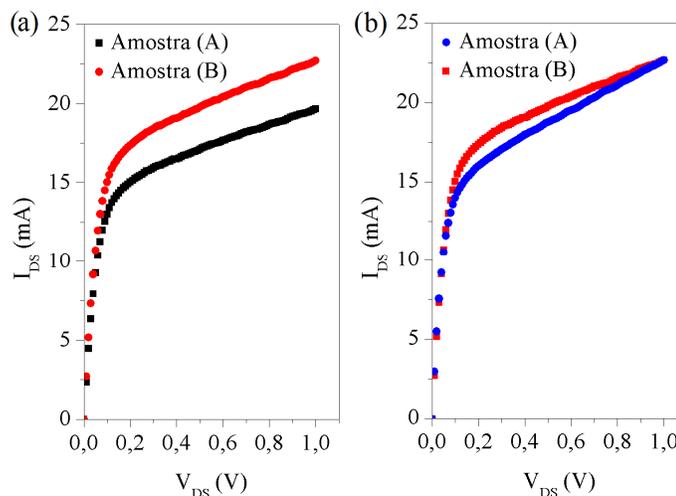


Figura-105: Curvas I_{DS} por V_{DS} em função da concentração de fosfato em solução do DTF das amostras (A) e (B), e curvas I_{DS} por V_{DS} ajustada para a amostra (A).

Mesmo as amostras tendo as mesmas características químicas, de acordo com as curvas I_{DS} por V_{DS} , notamos pela calibração (Figura 105a) que existe uma diferença na corrente máxima de I_{DS} de aproximadamente 3,0 mA. O que evidencia a necessidade de um ajuste no dispositivo EGFET pois os resultados de medidas de corrente para a duas amostras deveriam ser iguais ou muito próximas.

Esse ajuste foi realizado regulando empiricamente a tensão no eletrodo de referência do EGFET até o momento em que a curva I_{DS} por V_{DS} da amostra (A) ficasse sobreposta a curva I_{DS} por V_{DS} da amostra (B), como mostra a Figura 105b. Os dados digitais que geraram a curva I_{DS} por V_{DS} da amostra (B) foram salvos para futuras calibrações. Essa calibração deve ser realizada toda vez que se iniciar uma série de medidas. As amostras A e B são quimicamente idênticas, porém foi selecionada a amostra B como amostra padrão para calibração. Contudo, de tempos em tempos é necessário preparar uma nova amostra padrão, pois a mesma tende a sofrer degradação nesse intervalo de tempo.

Percebemos na Figura 105b, que a curva I_{DS} por V_{DS} da amostra (A) ajustada não ficou integralmente sobreposta a curva I_{DS} por V_{DS} da amostra (B), porém, isso não é crítico, o mais importante é que a corrente máxima I_{DS} de ambas as curvas sejam a mesma. Pois, a corrente máxima I_{DS} que será correlacionada com a concentração do fosfato com as medidas

realizadas no DTF em tempo real. Isso será realizado com o auxílio de um circuito condicionador do sinal de saída do EGFET, e que por sua vez, será conectado a um Arduino.

5.3.5. CIRCUITO CONDICIONADOR DO SINAL DO EGFET

Um circuito condicionador do sinal de saída do EGFET foi confeccionado para a implementação do dispositivo EGFET na saída da máquina de hemodiálise. A Figura 106 ilustra o circuito condicionador elaborado para o EGFET.

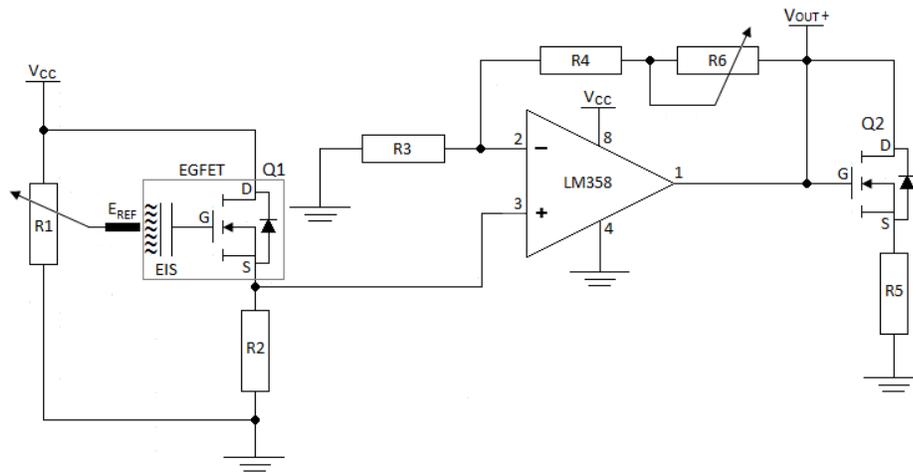


Figura-106: Circuito condicionador do sinal de saída do EGFET.

No circuito da Figura 106, V_{CC} é a tensão de alimentação de 12 V, o potenciômetro R_1 ajusta a tensão no eletrodo de referência (calibração), R_2 polariza Q_1 (MOSFET que compõe o EGFET), R_3 , R_4 e R_6 estão relacionados com o ganho (β) do amplificador operacional na configuração não inversora, onde β é determinado da seguinte forma:

$$\beta = 1 + \frac{R_4 + R_6}{R_3} \quad (50)$$

Sendo R_6 usado para ajustar o ganho do amplificador operacional, e R_5 que polariza Q_2 , tem a finalidade de limitar a tensão de saída do circuito (V_{OUT}) em 5 V. A Figura 107 ilustra a placa de circuito impresso do circuito condicionador do sinal do EGFET.

A Figura 109 apresenta o gráfico das medidas da concentração de fosfato no DTF em tempo real em função da tensão de saída (V_{OUT}) do circuito condicionador do sinal do EGFET.

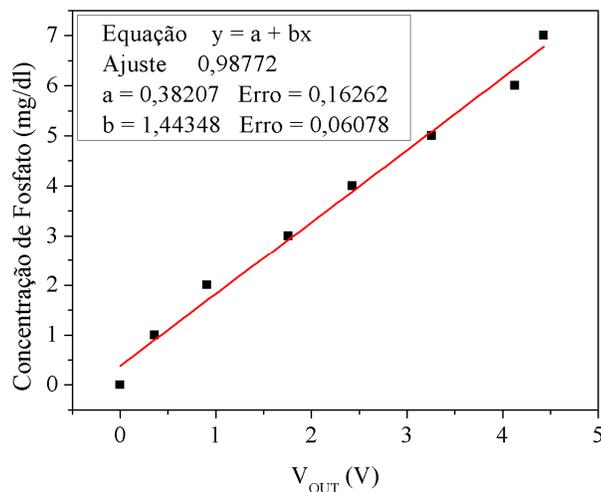


Figura-109: Gráfico das medidas da concentração de fosfato no DTF em tempo real em função da tensão de saída (V_{OUT}) do circuito condicionador do sinal de saída do EGFET.

Notamos na Figura 109 que a sensibilidade em concentração de fosfato obtida no circuito condicionador do sinal (V_{OUT}) do EGFET, foi de aproximadamente 694 mV/(mg/dL), com uma margem de erro em torno de 6%, e com valor mínimo na medida da concentração de fosfato de aproximadamente 0,4 mg/dL, com uma margem de erro de 16%.

A equação da reta de ajuste dos pontos referentes as medidas da concentração de fosfato apresentada junto ao gráfico da Figura 109, foi inserida no código do Arduino (Anexo III), para correlação do valor de medida da concentração de fosfato entre 0,4 e 7 mg/dL com a tensão de saída do circuito condicionador do EGFET.

Agora, para a implementação do dispositivo EIS para realização de medidas da concentração de fosfato no DTF em tempo real pelo EGFET na saída (drenagem - Figura 104) da máquina de hemodiálise, será necessário a utilização de uma célula para acomodar o dispositivo EIS e permitir que o mesmo entre em contato com a solução do DTF que é drenado da máquina de hemodiálise. A Figura 110 mostra a ilustração da célula e seus componentes.

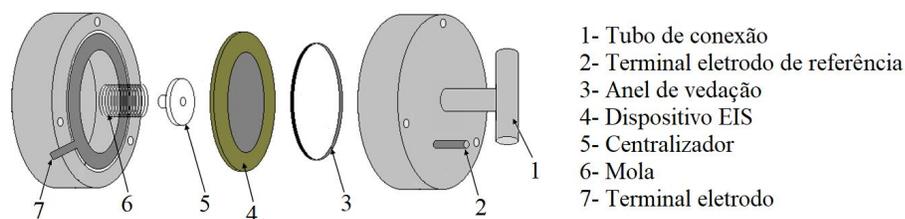


Figura-110: Ilustração da célula a ser utilizada na implementação do dispositivo EIS do EGFET para a realização das medidas da concentração de fosfato no DTF em tempo real pelo EGFET na drenagem da máquina de hemodiálise.

A Figura 111 ilustra as conexões que a célula do dispositivo EIS do EGFET deve fazer, para que o mesmo possa realizar as medidas da concentração de fosfato no DTF em tempo real na saída da máquina de hemodiálise.

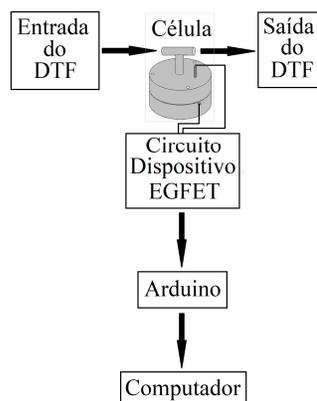


Figura-111: Ilustração das conexões da célula do dispositivo EIS no sistema de medidas.

A célula permite a conexão hidráulica do dispositivo EIS com a bomba de infusão volumétrica, como mostra a Figura 112.



Figura-112: Bomba de infusão volumétrica para medida e controle do fluxo de solução.

A bomba de infusão volumétrica, se faz necessária para conhecer o volume da solução no momento da medida da concentração de fosfato no DTF, e com isso, quantificar a massa de fósforo, como na equação 1.

A entrada da bomba de infusão será conectada a saída (drenagem - Figura 104) da máquina de hemodiálise. As conexões entre a máquina de hemodiálise, a bomba de infusão volumétrica, o dispositivo EIS e a drenagem definitiva, são hidráulicas, e sendo elétrica a conexão entre o dispositivo final e o computador, como ilustra a Figura 113.



Figura-113: Ilustração da implementação da bomba de infusão volumétrica e do dispositivo final no processo de hemodiálise.

Na Figura 113, o dispositivo final é composto pela célula de implementação do dispositivo EIS, pelo circuito condicionador do sinal de saída do EGFET e pelo Arduino.

A Figura 114 mostra a imagem do circuito condicionador do sinal do EGFET em funcionamento, onde vemos o dispositivo EIS em uma plataforma contendo o eletrodo de referência íon-seletivo, conectados ao circuito condicionador que está acoplado ao Arduino, e vemos o resultado da medida da concentração de fosfato que é mostrado em um display em tempo real.

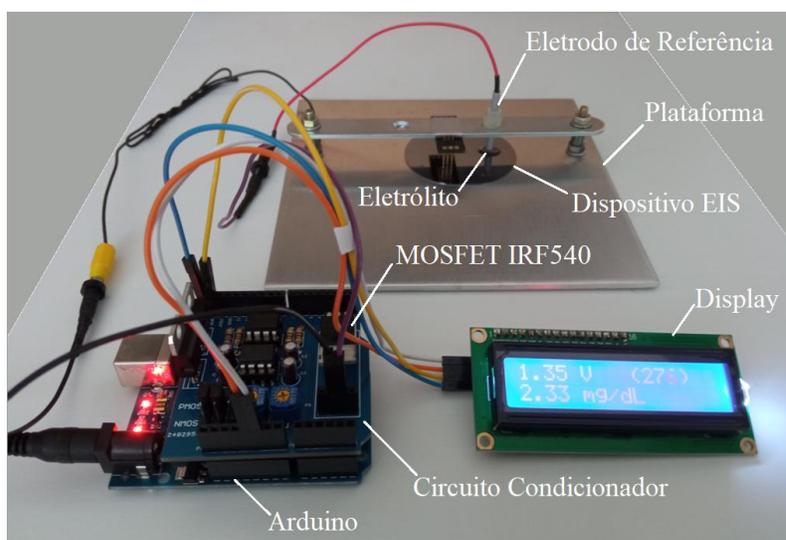


Figura-114: Imagem do circuito condicionador do sinal do EGFET em funcionamento.

Antes de iniciar uma medida, colocamos uma certa quantidade de eletrólito, isto é, um certo volume da amostra (B) que foi fornecida pelo Departamento de Nefrologia da Faculdade de Ciências Médicas da Universidade Estadual de Campinas, em contato com o dispositivo EIS, e realizamos a calibração do dispositivo ajustando o potenciômetro R1 até que o valor da leitura no display corresponda ao valor da concentração de fosfato do resultado da análise laboratorial. Dessa forma assim, iniciando as medidas da concentração de fosfato em solução em tempo real.

CAPÍTULO 6

6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS FUTURAS

O trabalho mostrou os resultados na obtenção dos dispositivos MOS, como os capacitores MOS, dispositivos EIS e dispositivo EGFET.

Todos os capacitores MOS fabricados apresentaram comportamentos como esperados, com valores da constante dielétrica relativa variando entre 5,14 e 10,69, tensão de banda plana entre 0,67 e 2,5 V, e erros aproximados das curvas simuladas apresentados nos gráficos ficaram entre 4 e 7%.

Os dispositivos EIS formados pela estrutura ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2/\text{Si}$) para as medidas de pH e da concentração de fosfato, necessitou da camada de intermediária de SiO_2 para evitar fuga de cargas da solução depositada na camada de Al_2O_3 para o substrato de Si.

Para as medidas de pH, o dispositivo EIS construído apresentou uma sensibilidade (182 mV/pH), que de acordo com a literatura [51], [100], [218], [219] está bem acima do limite de Nernst. O resultado obtido da sensibilidade extraída da curva V_{FB} em função da concentração de fosfato (347 mV/mg/dL), mostrou a alta sensibilidade do dispositivo na detecção do íon fosfato em solução. Isto pode ser atribuído a maior capacidade de adsorção da área de superfície do Al_2O_3 obtido por *sputtering*. Esse processo de deposição deixa o alumínio remanescente no óxido, e isto ficou evidenciado nas análises de difração de raios-X, justificando a alta sensibilidade do óxido em relação as medidas de pH quanto nas medidas da concentração de fosfato. Além disso, foi mostrado pela espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS), que o íon fosfato sofre adsorção química na superfície do óxido de alumínio.

Portanto, mostrou-se viável a utilização do dispositivo EIS para medidas da concentração do fosfato no dialisato total final. O dispositivo EIS, então, foi conectado a porta do MOSFET modelo IRF540, criando assim, o EGFET, e este por sua vez sendo capaz de medir a concentração de fosfato em solução, que foi o objetivo principal do trabalho.

Nesse trabalho, o dispositivo EGFET mostrou-se eficiente para as medidas propostas, sendo uma boa alternativa na substituição ao ISFET, principalmente em relação ao processo de fabricação, já que o EGFET possibilita maior flexibilidade na escolha das características do MOSFET utilizada, e também na flexibilidade da troca do dispositivo EIS, sem a necessidade de fabricar integralmente outro dispositivo.

Também neste trabalho foi mostrado uma seletividade tanto por parte do óxido de alumínio quanto da membrana íon seletiva, que apesar de influenciar nas medidas do EGFET em relação ao pH onde a sensibilidade por tensão foi de 8,33 mV/pH, permitiu medir com clareza a concentração do íon fosfato em solução do dialisato total final (DTF) com sensibilidade por tensão de 97 mV/(mg/dL). Porém, foi mostrado também que a membrana seletiva apresentou um tempo de vida útil entre 45 e 60 minutos, saturando e degradando após esse intervalo de tempo. Uma possível solução seria alterar e testar a relação entre água deionizada, álcool isoproílico e do polímero poli álcool vinílico na preparação da membrana íon-seletiva.

Os resultados das medidas da concentração de fosfato em solução do DTF com o circuito de implementação do EGFET (circuito condicionador do sinal de saída do EGFET conectado ao Arduino), apresentou sensibilidade por concentração de fosfato de aproximadamente 694 mV/(mg/dL) (Figura 109), com um erro aproximado de 6% nos valores das medidas realizadas, e apresentou um valor mínimo de medida da concentração de fosfato no DTF de aproximadamente 0,4 mg/dL com uma margem de erro de 16%. Os resultados das medidas realizadas nas soluções do DTF preparadas, ficaram com um desvio de aproximadamente 15% em relação aos resultados obtidos das soluções do DTF feita por análise química.

Diante do exposto, o EGFET formado por dispositivo EIS, composto de óxido de alumínio e eletrodo de referência contendo membrana seletiva [217], [220], [221], mostrou-se muito promissor para a aplicação inédita que propôs o trabalho de pesquisa, que foi medir a concentração de fosfato no DTF em tempo real, e com a contribuição de quantificar a massa de fósforo que é removida do paciente renal crônico nas sessões de hemodiálise. Trouxe também uma contribuição significativa no que diz respeito ao controle do nível de concentração de fósforo em pacientes renais crônicos, pois de acordo com trabalhos relacionados na literatura [32], [35], [222], [223], mostram a relevância do controle do nível de concentração de fósforo nos pacientes renais crônicos. Geralmente essa concentração nos pacientes em diálise os valores devem estar entre de 2,7 e 5,5 mg/dL [27], [28], e os valores das concentrações de fosfato no DTF utilizados nas medidas foram entre 0,4 e 7 mg/dL.

Em uma perspectiva futura, para a implementação do dispositivo EGFET para realizar as medidas em tempo real frente as máquinas de hemodiálise, será necessário a fabricação da célula de implementação do dispositivo EIS, como mostrado na Figura (110). Essa célula permitirá que o DTF drenado da máquina de hemodiálise, entre em contato com o

dispositivo EIS e com o eletrodo de referência contendo a membrana íon seletiva. Isto possibilitará que as medidas da concentração do fosfato sejam feitas em tempo real, e a leitura das medidas podem ser feitas tanto pelo display conectado ao Arduino, como em um computador.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Dipalo, C. Pietzka, A. Denisenko, and H. Elhadj, "Terminated Nano-Diamond ISFET for Applications in Harsh Environment," *Diamond and Related Materials*, 2008.
- [2] P. A. Hammond, and D. R. S. Cumming, "Performance and System on Chip Integration of an Unmodified CMOS ISFET," *Sensors and Actuators*, 2005. P. 254- 258.
- [3] C. H. Lee, H. Seo, Y. C. Lee, B. W. Cho, H. Jeong, and B. K. Sohn, "All Solid Type ISFET Glucose Sensor with Fast Response and High Sensitivity Characteristics," *Sensors and Actuators*, 2000. P. 37-41.
- [4] S. Martinoia, L. Lorenzelli, G. Massobrio, P. Conci, and A. Lui, "Temperature Effects on The ISFET Behaviour," *Sensors and Actuators*, 1998. P. 60-68.
- [5] S. Martinoia, G. Massobrio, and L. Lorenzelli, "Modeling ISFET Microsensor and ISFET Based Microsystems," *Sensors and Actuators*, 2005. P. 14-27.
- [6] L. Moreno, A. Merlos, N. Abramova, C. Jimenez, and A. Bratov, "Multi Sensor Array Used as an Electronic Tongue for Mineral Water Analysis," *Sensors and Actuators*, 2006. P. 130-134.
- [7] W. Oelssner, J. Zosel, U. Guth, T. Pechstein, W. Babel, J. G. Connery, C. Demuth, M. G. Gansey, and J. B. Verbug, "Encapsulation of ISFET Sensor Chips," *Sensors and Actuators*, 2005. P. 104-117.
- [8] M. Castellarnau, N. Zine, J. Bausells, C. Madrid, A. Juarez, J. Samitier, and A. Errachid, "ISFET Based Biosensor to Monitor Sugar Metabolism in Bacteria," *Materials Science and Engenieering*, 2008. P. 680-685.
- [9] P. Hagenmuller, "Meeting on Chemical Sensors". *Bordeaux, France, Universite Bordeaux*, 1986.
- [10] W. Sant, M. L. Pourciel, J. Launay, T. Do Conto, A. Martinez, and B. P. Temple. "Development of Chemical Field Effect Transistors for the Detection of Urea," *Sensors and Actuators*, 2003. P. 309-314.
- [11] T. Seiyama, K. Fucki, J. Shiokawa, and S. Susuki, "Meeting on Chemical Sensors," *Fukuoka, Japan, Kodansha Ltd, Amsterdam, Tokyo and Elsevier*, 1983.
- [12] S. Middelhaek, and S. A. Audet, "Silicon Sensors," *Academic Press*, 1989.
- [13] T. M. Pan, and K. M. Liao, "Comparision of Structural and Sensing Characteristics of Pr₂O₃ and PrTiO₂ Sensing Membrane for pH ISFET Application," *Sensors and Actuators*, 2008.

- [14] H. Wohltjen, "Chemical microsensors and Microinstrumentation," *Anal. Chem.*, 1984. P. 87^a-103^a.
- [15] C. Jimenez, C. Dominguez, O. A. Fuentes, A. Lastres, and E. Valdes, "Microsensores de Estado Sólido Tipo ISFET," *Cyted*, 2006.
- [16] P. Bergveld, "Development of an Ion Sensitive Solid State Device for Neurophysiological Measurements," *IEEE Trans. Biomed. Eng.*, 1970a. P. 70-71.
- [17] P. Bergveld, "Thirty Years of Isfetology: What Happened in The Past 30 Years and What May Happen in The Next 30 Years," *Sensors and Actuators*, vol. 88, pp. 1–20, 2003.
- [18] L. Bousse, H. H. Van Der Vlekkert, and N. F. De Rooij, "Hysteresis in Al₂O₃ Gate ISFETs," *Sensors and Actuators*, 1990. P. 103-110.
- [19] L. Bousse, and S. Mostarshed, "Comparison of the Hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH Sensing Insulator," *Sensors and Actuators*, 1994. P. 157-164.
- [20] M. Castellarnau, N. Zine, J. Bausells, C. Madrid, A. Juarez, J. Samitier, and A. Errachid, "Integrated Cell Positioning and Cell Based ISFET Biosensors," *Sensors and Actuators*, 2007. P. 615-620.
- [21] T. Matso, and M. Esashi, "Method of ISFET Fabrication," *Sensors and Actuators*, 1981. P. 77-96.
- [22] Southampton Electrochemistry Group, "Instrumental Methods in Electrochemistry," University of Southampton, Ellis Horwood series in physical chemistry, 1985. P. 359-364.
- [23] H. Galster, "pH Measurements," *VCH*, 1991.
- [24] T. Ishiji, and K. Takahashi, "Selective Detection of Acetylene Gas Extracted from Isolation Oil by an Electrochemical Sensor Using a Gold Electrode," *Journal of Applied Electrochemistry*, 1993. p. 771-774.
- [25] J. Van der Spiegel, I. Lauks, P. Chan, and D. Babic, "The Extended Gate Chemically Sensitive Field Effect Transistor as Multi-Species Microprobe," *Sens. Actuators*, 4,p.291–298, 1983.
- [26] G. O. Silva, "Biossensor de Uréia Utilizando Dispositivo pH-EGFET," *Dissertação de Mestrado*, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Riberão Preto, USP, 2013.
- [27] R. Rizzoli, "Physiology of Calcium and Phosphate Homeostases," 2nd Edition, Burlington USA, *Elsevier inc.*, 2006. P. 345- 357.
- [28] M. Ruppe, "Disorders of Phosphate Homestasis. Primer on the Metabolic Bone Diseases and Disorders of Mineral Metabolism," 7th edition. *American Society for Bone and Mineral Research*, Washington, D.C. 2008. P. 123-127.

- [29] E. Slatopolsky, A. Brown, and A. Dusso, "Pathogenesis of Secondary Hyperparathyroidism," *Kidney Int.*, 1999; 73:14-19.
- [30] E. Young, J. Albert, S. Satayathum, D. Goodkin, R. Pisoni, T. Akiba, T. Akizawa, K. Kurokawa, J. Bommer, L. And Piera, F. Port. "Predictors and Consequences of Altered Mineral Metabolism," *The Dialysis Outcomes and Practice Patterns Study. Kidney Int.*, 2005, 67:1179-1187.
- [31] D. Kates, D. Sherrard, and D. Andress. "Evidence that Serum Phosphate is Independently Associated with Serum PTH in Patients with Chronic Renal Failure," *Am J Kidney Dis.*, 1997, 30:809-813.
- [32] S. K. Ganesh, A. G. Stack, N. W. Levin, and T. H. Shearon, "Association of Elevated Serum PO₄, and Parathyroid Hormone with Cardiac Mortality Risk in Chronic Hemodialysis Patients," *J Am Soc Nephrol*, 2001, 12:2131- 2138.
- [33] G. A. Block, P. S. Klassen, J. M. Lazarus, N. Ofsthun, E. G. Lowrie, and G. M. Chertow, "Mineral Metabolism, Mortality, and Morbidity in Maintenance Hemodialysis," *J Am Soc Nephrol*, 2004, 15:2208-2218.
- [34] S. H. Hou, J. Zhao, C. F. Ellman, J. Hu, Z.Griffin, D. M. Spiegel, and J. E. Bordeau, "Calcium and Phosphorus Fluxes During Hemodialysis with Low Calcium Dialysate," *Am J Kidney Dis.*, 1991, 18:217-224.
- [35] J. P. Gutzwiller, D. Schneditz, A. R. Huber, C. Schindler, F. Gutzwiller, and C. E. Zehnder, "Estimating Phosphate Removal in Hemodialysis," *Nephrol Dial Transplant*, 2002; 17:1037-1044.
- [36] S. C. Smeltzer, and B. G. Bare, "Tratado de Enfermagem Médico-Cirúrgica," 10 ed. Vol 3. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 2005.
- [37] O. Schuck, and J. Kaslikova, "Kinetics of Phosphorus During Hemodialysis and The Calculation of its Effective Dialysis Clearance," *Clin Nephrol*, 1997; 47:379-383.
- [38] R. Minutolo, V. Bellizzi, M. Cioffi, C. Iodice, P. Giannattasio, M. Andreucci, V. Terracciano, B. R. Di Iorio, G. Conte G, and L. De Nicola, "Postdialytic Rebound of Serum Phosphorus," *J Am Soc Nephrol*, 2002, 13:1046- 1054.
- [39] E. M. Spalding, P.W. Chamney, and K. Farrington, "Phosphate Kinetics During Hemodialysis," *Kidney Int.*, 2002, 61:655-667.
- [40] P. Gallar, M. Ortiz, O. Ortega, I. Rodriguez, V. Seijas, A. Carraño, A. Oliet, and A. Vigil, "Factores en La Eliminación de P en Hemodialysis," *Nefrologia*, 2007, 27:46-52.

- [41] M. Albalate, C. Piedra, C. Fernandez, M. Lefort, H. Santana, P. Hernando, J. Hernandez, and C. Caramelo, "Association Between Phosphate Removal and Markers of Bone Turnover in Hemodialysis Patients," *Nephrol Dial Transplant*, 2006, 21:1626- 1632.
- [42] E. M. Spalding, P. W. Chamney, and K. Farrington, "Phosphate Kinetics During Hemodialysis," *Kidney Int.*, 2002, 61:655-667.
- [43] M. Sigrist, and C. W. McIntyre, "Calcium Exposure and Removal in Chronic Hemodialysis Patients," *J Renal Nutr.*, 2006, 16:41-46.
- [44] J. A. Martino, M. A. Pavanello, and P. B. Verdonck, "Caracterização Elétrica de Tecnologia e Dispositivos MOS," *Thomson*, São Paulo, 2003.
- [45] K. F. Albertin, "Estudo e Fabricação de Capacitores MOS com Camada Isolante de SiO_xN_y Depositada por PECVD," Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 2003.
- [46] K. F. Albertin, I. Pereyra, and M. I. Alayo, "MOS Capacitors with PECVD SiO_xN_y Insulating Layer", *Materials Characterization*, Nº 50, pp.149-154, 2003.
- [47] B. G. Streetman, and S. K. Banerjee, "Solid State Electronic Devices," 6th Edition, *Prentice Hall*, New Jersey, 2000.
- [48] J. P. Colinge, and C. A. Colinge, "Physics of Semiconductor Devices," *Kluwer Academic Publishers*, Massachusetts, 2002.
- [49] P. Palestri, A. D. Serra, L. Selmi, M. Pavesi, P. L. Rigolli, A. Abramo, F. Widdershoven, E. Sangiorgi, and S. Member, "A Comparative Analysis of Substrate Current Generation Mechanisms in Tunneling MOS Capacitors," vol. 49, no. 8, pp. 1427–1435, 2002.
- [50] M. H. Abouzar, "Detection of Charged Macromolecules Using a Field Effect Based Biosensor," Aachen University of Applied Sciences Campus Jülich Department of Applied Sciences and Technology Label-free, November, 2005.
- [51] J. Y. Oh, H. J. Jang, W. J. Cho, and M. S. Islam, "Highly Sensitive Electrolyte-Insulator-Semiconductor pH Sensors Enabled by Silicon Nanowires with Al₂O₃/SiO₂ Sensing Membrane," *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 171-172, pp. 238-243, Aug. 2012.
- [52] A. D. Barros, "Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Titânio Obtidos Através de RTP para Aplicação em ISFETs," Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP, 2008.
- [53] SU-8 2000 Permanent Epoxy Negative Photoresist, Micro Chem, Westborough, USA, 2000.

- [54] T. M. Pan, K. And M. Liao, "Structural Properties and Sensing Characteristics of Y_2O_3 Sensing Membrane for pH ISFET," *Sensors and Actuators B Chemical*, 127 (2007) 480–485.
- [55] C. S. Lai, "pH Sensitivity Improvement on 8 nm Thick Hafnium Oxide by Post Deposition Annealing," *Electrochemical and Solid State Letters*, 9 (2006) G90–G92.
- [56] L. Bousse, "Operation of Chemically Sensitive Field Effect Sensors as a Function of The Insulator-Electrolyte Interface," *IEEE Transactions on Electron Devices*, 30 (1983) 1263–1270.
- [57] D. Kahng, and M. M. Atalla, IRE Solid-State Devices Research Conference, Carnegie Institute of Technology, Pittsburg, PA (1960).
- [58] D. F. Barbe, and C. R. Westgate, *J. Phys. Chem., Solids* 31, 2679 (1970).
- [59] F. Ebisawa, T. Kurokawa, and S. Nara, *J. Appl. Phys.*, 54, 3255 (1983).
- [60] H. Koezuka, A. Tsumura, and Y. Ando, *Synth. Met.* 18, 699 (1987).
- [61] G. A. Manera, "Filmes Isolantes de SiO_xN_y Obtidos por Plasmas ECR", Dissertação de Mestrado, Faculdade de Eng. Elétrica e de Computação (FEEC) da Universidade Estadual de Campinas, maio de 2004.
- [62] S. Thompson, P. Packan and M. Bohr, "MOS Scaling: Transistor Challenges for the 21st Century", *Intel Tech.*, Journal Q3'98.
- [63] K. F. Albertin, "Estudo de Camadas Dielétricas para Aplicação em Capacitores MOS", Tese de Doutorado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, fevereiro de 2007.
- [64] S. Martinoia, and G. A. Massobrio, "Behavioral Macromodel of the ISFET in SPICE," *Sensors and Actuators B, Chemical*, v. 62, n. 3, p. 182–189, mar. 2000. ISSN 0925-4005.
- [65] L. Bousse, N. De Rooij, and P. Bergveld, "Operation of Chemically Sensitive Field-Effect Sensors as a Function of the Insulator-Electrolyte Interface," *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 30, n. 10, p. 1263–1270, out. 1983. ISSN 0018-9383.
- [66] S. Martinoia, L. Lorenzelli, G. Massobrio, P. Conci, and A. Lui, "Temperature Effects on the ISFET Behaviour: Simulations and Measurements," *Sensors and Actuators B, Chemical*, v. 50, n. 1, p. 60–68, jul. 1998. ISSN 09254005.
- [67] D. L. Haramé, L. J. Bousse, J. D. Shott, and J. D. Meindl, "Ionsensing Devices with Silicon Nitride and Borosilicate Glass Insulators," *Electron Devices, IEEE Transactions*, v. 34, n. 8, p. 1700–1707, 1987. ISSN 0018-9383.

- [68] D. Y. Chen, and P. K. Chan, "An Intelligent ISFET Sensory System with Temperature and Drift Compensation for Long-Term Monitoring," *IEEE Sensors Journal*, V. 8, n. 12, p. 1948-1959, December 2008.
- [69] S. Martinoia, and G. Massobrio, "A Behavioral Macromodel of the ISFET in SPICE," *Sensors and Actuators B, Chemical*, v. 62, n. 3, p. 182–189, mar. 2000. ISSN 0925-4005.
- [70] L. Bousse, N. De Rooij, and P. Bergveld, "Operation of Chemically Sensitive Field Effect Sensors as a Function of the Insulator-Electrolyte Interface," *IEEE Transactions on Electron Devices*, v. 30, n. 10, p. 1263–1270, out. 1983. ISSN 0018-9383.
- [71] S. Martinoia, L. Lorenzelli, G. Massobrio, P. Conci, and A. Lui, "Temperature Effects on the ISFET Behaviour: Simulations and Measurements," *Sensors and Actuators B, Chemical*, v. 50, n. 1, p. 60–68, jul. 1998. ISSN 09254005.
- [72] P. Bergveld, "ISFET, Theory and Practice," *IEEE Sensor Conference*, n. 1, p. 9–10, 2003.
- [73] S. Martinoia, G. Massobrio, and L. Lorenzelli, "Modeling ISFET Microsensor and ISFET Based Microsystems," *Sensors and Actuators B, Chemical*, vol. 105, no. pp. 14–27, 2005.
- [74] E. K. Springer, "pH Measurement Guide," *Hamilton The Measurement Excellence*, 10/2006.
- [75] D. Yates, S. Levine, and T. Healy, "Site-Binding Model of the Electrical Double Layer at the Oxide/Water Interface," *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1974.
- [76] R. E. G. Van Hal, J. C. T. Eijkel, and P. Bergveld, "A General Model to Describe the Electrostatic Potential at Electrolyte Oxide Interfaces," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 69, no. 1–3, pp. 31–62, Dec. 1996.
- [77] C. Fung, P. Cheung, and W. Ko, "A Generalized Theory of an Electrolyte-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor," *Electron Devices*, IEEE, no. 1, 1986.
- [78] M. H. Abouzar, "Label-Free Detection of Charged Macromolecules Using a Field Effect Based Biosensor," *Aachen University of Applied Sciences*, 2005.
- [79] S. Martinoia, G. Massobrio, and L. Lorenzelli, "Modeling ISFET Microsensor and ISFET Based Microsystems," *Sensors and Actuators*, 2005. P. 14-27.
- [80] P. Bergveld, "Thirty Years of Isfetology, What Happened in the Past 30 Years and What May Happen in the Next 30 Years," *Sensors and Actuators*, 2003a. P. 1-20.
- [81] L. Bousse, H. H. Van Der Vlekkert, and N. F. De Rooij, "Hysteresis in Al_2O_3 Gate ISFETs," *Sensors and Actuators*, 1990. P. 103-110.

- [82] L. Bousse, and S. Mostarshed, "Comparison of the Hysteresis of Ta₂O₅ and Si₃N₄ pH Sensing Insulator," *Sensors and Actuators*, 1994. P. 157-164.
- [83] T. Matso, and M. Esashi, "Method of ISFET Fabrication," *Sensors and Actuators*, 1981. P. 77-96.
- [84] P. Bergveld, "ISFET, Theory and Practice," Toronto, Canada, *IEEE Sensor Conference Toronto*, 2003b.
- [85] A. Bratov, N. Abramova, and C. Dominguez, "Investigation of Chloride Sensitive ISFETs with Different Membrane Compositions Suitable for Medical Applications," *Analytica Chimica Acta*, 2004. P. 99-106.
- [86] Y. Vlasov, and A. Bratov, "Analytical Applications of pH ISFETs," *Sensors and Actuators*, 1992. P. 1-6.
- [87] C. Cane, I. Gracia, and E. A. Merlos, "Microtechnologies for pH ISFET Chemical Sensors," *Microelectronics Journal*, 1997. P. 389-405.
- [88] S. Yoshida, N. Hara, and K. Sugimoto, "Development of a Wide Range pH Sensor Based on Electrolyte-Insulator-Semiconductor Structure with Corrosion Resistant Al₂O₃-Ta₂O₅ and Al₂O₃-ZrO₂ Double Oxide Thin Films," *Journal of Electrochemical Society*, 2004. P. 53-58.
- [89] J. Artigas, A. Beltran, C. Jimenez, A. Baldi, R. Mas, C. Dominguez, and J. Alonso, "Application of Ion Sensitive Field Effect Transistor Based Sensors to Soil Analysis," *Computers and Electronics in Agriculture*, 2001. P. 281-293.
- [90] P. Bergveld, *IEEE Trans. Bio-Med. Eng.*, 1970b. 70 p.
- [91] M. J. Madou, and S. R. Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Devices," *Academic Press Inc.*, 1989.
- [92] A. Poghossian, H. Luth, J. W. Schultze, and M. J. Schoning, "Biochemical and Physical Microsensor Arrays Using an Identical Transducer Principle," *Electrochimica Acta*, 2001a. P. 243-249.
- [93] A. Poghossian, M. J. Schoning, P. Schroth, A. Simonis, and H. Luth, "An ISFET Based Penicillin Sensor with High Sensitivity, Low Detection Limit and Long Life Time," *Sensors and Actuators*, 2001b. P. 519-526.
- [94] A. Terao, D. Flandre, E. L. Tamayo, and F. V. Wiele, "Measurement of Threshold Voltages of Thin-Film Accumulation-Mode SOI MOSFETs," *IEEE Electron Device Letters*, New York, NY, 1991. 682 p.
- [95] J. Chou, C. Weng, and H. Tsai, "Study on the Temperature Effects of Al₂O₃ Gate pH-

- ISFET,” *Sensors and Actuators*, 2002. p. 152-157.
- [96] P. Bergveld, and A. Sibbald, “Analytical and Biomedical Applications of Ion Sensitive Transistors,” Volume XXIII in *Comprehensive Analytical Chemistry*, Ed. G. S., Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, (1988).
- [97] K. A. Hruska, and S. L. Teitelbaum, “Renal Osteodystrophy,” *N Engl J Med.*, 1995; 333:166- 174.
- [98] C. Jiménez, and J. Bartroli, “Development of an Ion Sensitive Field Effect Transistor Based on PVC Membrane Technology with Improved Long Term Stability,” *Electroanalysis*, 2015, 9, 316-319.
- [99] S. Hidouri, Z. M. Baccar, A. Errachid, and O. Ruiz-Sanchez,” High Sensitive and Selective Hydrogen Phosphate ISFET Based on Polyvinyl Chloride Membrane,” *Portugaliae Electrochimica Acta*, 2015, 33(6), 343-351, October 13, 2015.
- [100] K. B. Parizi, A. J. Yeh, A. S. Y. Poon, and H. S. P. Wong, “Exceeding Nernst limit: CMOS Based pH Sensor for Autonomous Applications,” 2012 *Int. Electron Devices Meet.*, pp. 24.7.1 –24.7.4, Dec. 2012.
- [101] A. D. Barros, “Desenvolvimento de Filmes Finos de TiO_x e ZnO para Dispositivos ISFET e SAW,” Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, 2013.
- [102] R. R. Cesar, “Desenvolvimento de Transistor de Efeito de Campo para Detecção de Chumbo,” Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, 2014.
- [103] A. Kisner, “Preparação de Transistor de Efeito de Campo Nanoestruturado na Análise de Processos Neuroquímicos,” Universidade Estadual de Campinas UNICAMP, 2012.
- [104] C. S. Weng, U. Hashim, and W Liu, “The Effect of Phosphate Buffer Solution (PBS) Concentration on the Ion Sensitive Field-Effect Transistor (ISFET) Detection,” RSM 2013, 2013 *IEEE Regional Symposium on Micro and Nano Electronics*, Volume: 2013, Article number 6706508, Pages 200-203.
- [105] J. Y. Oh, H. J. Jang, W. J. Cho, and M. S. Islam, “Highly Sensitive Electrolyte-Insulator-Semiconductor pH Sensors Enabled by Silicon Nanowires with Al_2O_3/SiO_2 Sensing Membrane,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 171-172, pp. 238-243, Aug. 2012.
- [106] E. M. Guerra, G. R. Silva, and M. Mulato, “Extended Gate Field Effect Transistor Using V_2O_5 Aerogel Sensing Membrane by Sol-Gel Method,” *Solid State Sci.*, vol. 11, no. 2, pp. 456-460, Feb. 2009.

- [107] J. Van der Spiegel, I. Lauks, P. Chan, and D. Babic, "The Extended Gate Chemically Sensitive Field Effect Transistor as Multi-Species Microprobe," *Sensors Actuators*, vol. 4, pp. 291-298, 1983.
- [108] Y. S. Chiu, C. Y. Tseng, and C. T. Lee, "Nanostructured EGFET pH Sensors with Surface- Passivated ZnO Thin-Film and Nanorod Array," *IEEE Sensors J.*, vol. 12, no. 5, pp. 930-934, May 2012.
- [109] P. D. Batista, M. Mulato, C. F. de O. Graeff, F. J. R. Fernandez, and F. das C. Marques, "SnO₂ Extended Gate Field Effect Transistor as pH Sensor," *Braz. J. Phys.*, vol. 36, no. 2A, pp. 478-481, Jun. 2006.
- [110] M. W. Shinwari, M. J. Deen, and D. Landheer, "Study of the Electrolyte-Insulator-Semiconductor Field Effect Transistor (EISFET) with Applications in Biosensor Design," *Microelectronics Reliability*, 47, 12, 2007, p.2025-2057.
- [111] S. M. Resende, "A Fisica de Materiais e Dispositivos Eletrônicos," Editora da Universidade Federal de Pernambuco - Recife, 1996.
- [112] C. Smith, *Microeletronic Circuits*, 2007.
- [113] R. E. Van Hal, "A General Model to Describe the Eletrostatic Potencial at Electrolyte Oxide Interfaces," *Advances in Colloid and Interfaces Science*, 69, 1996. p.31-62.
- [114] Y. Jung-Lung Chiang, and C. Jung-Chuan Chou, "Simulation and Experimental Study of the pH Sensing Property for AlN Thin Films," *Jpn.J. Appl. Phys.*, v.40. 2001, p.5900-5904.
- [115] J. Jung-Lung Chiang, and C. Ying-Chung Chen, "Study on Ligth and Temperature Properties of AlN pH Ion Sensitive Field Effect Transistor Devices," *Japanese Journal of Applied Physics*, v.44, n.7A. 2005, p.4831.
- [116] L. Bousse, and P. Bergveld, "On the Impedance of the Silicon Dioxide/Electrolyte Interface," *J. Electroanal Chem.*, 152, 1983, 25-39.
- [117] K. J. Hubbard, and D. G. Schlom, "Thermodynamic Stability of Binary Oxides in Contact with Silicon," *Journal of Materials Research, Pittsburgh*, v. 11, n. 11, p. 2757-2776, Nov. 1996.
- [118] H. Harris, K. Choi, N. Mehta, A. Chandolu, N. Biswas, G. Kipshidze, S. Nikishin, G. Gangopadhyay, and H. Temkin, "HfO₂ Gate Dielectric with 0,5 nm Equivalent Oxide Thickness," *Applied Physics Letters*, Melville, v. 81, n. 6, p. 1065-1067, Aug. 2002.

- [119] M. Houssa, V. V. Afanas'ev, A. Stesman, and M. M. Heyns, "Variation in the Fixed Charge Density of SiO_x/ZrO₂ Gate Dielectric Stacks During Postdeposition Oxidation," *Applied Physics Letters*, Melville, v. 77, n. 12, p. 1885-1887, Sept. 2000.
- [120] S. Ramanatham, D. A. Muller, G. D. Wilk, C. M. Park, and P. C. McIntyre, "Effect of Oxygen Stoichiometry on the Electrical Properties of Zirconia Gate Dielectrics," *Applied Physics Letters*, Melville, v. 79, n. 20, p. 3311-3313, Nov. 2001.
- [121] S. Callegari, E. Cartier, M. Gribelyuk, H. F. Okorn-Schmidt, and T. Zabel, "Physical and Electrical Characterization of Hafnium Oxide and Hafnium Silicate Sputtered Films," *Journal of Applied Physics*, Melville, v. 90, n. 12, p. 6466-6475, Dec. 2001.
- [122] H. Iwai, and S. Ohmi, "Problems and Expected Solutions for the Gate Oxide Thinning in Miniaturized CMOS ULSI Devices," In: J. Morais, and I. J. R. Baumvol, "Alternatives to SiO₂ as Gate Dielectrics for Future Si-Based Microelectronics," Warrendale, *Materials Research Society*, 2002. Irregular page.
- [123] L. D. Hart, "Alumina Chemicals," *Science and Technology Handbook*, Westerville, OH, 1990.
- [124] R. H. R. Castro, "Estudo da Influência de Aditivos na Transformação de Fase Gama-Alfa da Alumina," São Paulo, 2005. 92 p. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo.
- [125] A. C. V. Coelho, "Avaliação Crítica de Pesquisas Realizadas no Laboratório de Matérias-Primas Particuladas e Sólidos Não-Metálicos (Impsol) Sobre Hidróxidos e Óxidos de Alumínio," São Paulo, 2008. 369 p. Tese de Livre Docencia, Universidade de São Paulo.
- [126] K. M. Wefers, Aluminum Company of America, Pennsylvania, 1987.
- [127] I. Levin, and D. Brandon, "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences," *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 8, p. 1995-2012, 1998.
- [128] Y. M. B. Chiang, and W. D. Kingery, "Physical Ceramics Principles for Ceramic Science and Engineering," New York, *John Wiley & Sons Inc.*, 1997.
- [129] J. F. S. Bitencourt, "Confecção e Caracterização de Dosímetro Luminescente de Óxido de Alumínio Dopado com Magnésio," São Paulo, 2008. 163 p. Tese Universidade de São Paulo.
- [130] M. F. L. Johnson, "Surface-Area Stability of Aluminas," *Journal of Catalysis*, v. 123, n. 1, p. 245-259, 1990.

- [131] G. Bozzolo, J. Ferrante, R. D. Noebe, B. Good, F. S. Honey, and P. Abel, "Surface Segregation in Multicomponent Systems: Modeling of Surface Alloys and Alloy Surfaces," *Computational Materials Science*, v. 15, n. 2, p. 169-195, 1999.
- [132] F. W. H. Dynis, "Alpha-Alumina Formation in Alum-Derived Gamma-Alumina," *Journal of the American Ceramic Society*, v. 65, n. p. 442- 448, 1982.
- [133] A. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, and V. Lorenzelli, "Characterization of Microporous Amorphous Alumina Boria," *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, v. 88, n. 14, p. 2065-2070, 1992.
- [134] F. Abbattista, S. Delmastro, G. Gozzelino, D. Mazza, M. Vallino, G. Busca, V. Lorenzelli, and G. Ramis, "Surface Characterization of Amorphous Alumina and its Crystallization Products," *Journal of Catalysis*, v. 117, n. 1, p. 42-51, 1989.
- [135] P. Lamparter, R. Kniep, "Structure of Amorphous Al_2O_3 ," *Condensed Matter*, v. 234-236, n. p. 405-406, 1997.
- [136] G. J. Gutierrez, "Molecular Dynamics Study of Structural Properties of Amorphous Al_2O_3 ," *Physical Review B*, v. Volume 65, n. p. 104202, 2002.
- [137] F. S. Alencastro, "Filmes Finos de TiC/Al Produzidos por Magnetron Sputtering para Aplicação em Coletores Solares," Projeto de Graduação de Eng. De Materiais, UFRJ/Escola Politécnica, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2012.
- [138] A. Fardeheb-Mammeri, "Dépôt par Pulverisation Magnetron de Couches Minces de Niture d'Aluminium à Axe C Incliné en vue de la Realisation des Dispositifs à Onde Acoustiques Vibrante n Mode de Cisaillemnt," Thèse de Doctorat, Université Henri Poincaré Nancy-I, Nancy, France, 2009.
- [139] R. W. Johnson, A. Hultqvist, and S. F. Bent, "A Brief Review of Atomic Layer Deposition: from Fundamentals to Applications," *Materialstoday, Dorchester*, 5 Nov. 2014. Review. p. 236-246.
- [140] S. M. George, "Atomic Layer Deposition," *An Overview, Chemical Reviews*, v.110, 12 fev.2010, Review. p.111 -131.
- [141] G. Dingemans, and W. M. M. Kessel, "Status and Prospects of Al_2O_3 Based Surface Passivation Schemes for Silicon Solar Cells," *Journal of Vacuum Science & Technology*, A.6 jul. 2012. Review Article.
- [142] H. Kim, H. B. R. Lee, and W. J. Maeng, "Applications of Atomic Layer Deposition to Nanofabrication and Emerging Nanodevices," *International Journal on the Science and*

- Technology of Condensed Matter Films*, 27 fev. 2009, Invented Review, v.517, p. 2563-2580.
- [143] C. E. Morosano, "Thin Films by Chemical Vapor Deposition," *Bucharest, Elsevier*, 1990.
- [144] A. Dabrowsky, "Adsorption - From Theory to Practice," *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 93, p. 135-224, 2001.
- [145] V. J. Iglesias, and S. G. Pouloupoulos, "Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications," 1. Ed. England, *Elsevier*, 2006.
- [146] D. J. Shaw, "Introduction to Colloid and Surface Chemistry," 4. Ed. London, *Butterworth Heinemann*, 1994.
- [147] A. W. Adamson, and A. P. Gast, "Physical Chemistry of Surfaces," 6. ed. New York, *Wiley-Interscience*, 1997.
- [148] F. Unob, B. Wongsiri, N. Phaeon, M. Puanggam, and J. Shiowatana, "Reuse of Waste Silica as Adsorbent for Metal Removal by Iron Oxide Modification," *Journal of Harzadous Materials*, v. 142, p. 455-462, 2007.
- [149] R. F. Novais, T. J. Smyth, and F. N. Nunes, "Fósforo: Isotermas de Adsorção. In: R. F. Novais, V. V. H. Alvarez, N. F. Barros, R. L. F. Fontes, R. B. Cantarutti, e J. C. L. Neves, "Fertilidade de Solo," *Viçosa, Sociedade Brasileira de Solo*, 2007. Cap. 8, p. 472-537.
- [150] R. F. Novais, e J. T. Smyth, "Fósforo em Solo e Planta em Condições Tropicais," *Viçosa, UFV, DPS*, 1999. 399 p.
- [151] R. J. Atkinson, R. L. Parfitt, and R. S. C. Smart, "Infrared Study of Phosphate Adsorption on Goethite," *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*, Londres, v. 70, p. 1472-1479. 1974.
- [152] S. K. Sanyal, and S. K. De Datta, "Chemistry of Phosphorus Transformations in Soil," *Advances in Soil Science*, New York, v.16, p.1 -120, 1991.
- [153] M. S. Erich, C. B. Fitzgerald, and G. A. Porter, "The Effect of Organic Amendments on Phosphorus Chemistry in a Potato Cropping System," *Agriculture Ecosystems and Enviroment*, Zurich, v. 88, p. 79-88, 2002.
- [154] E. C. D. Lima, P. C. C. Sartoratto, A. M. Ayres, and S. B. Oliveira, "Aluminum-Sodium Phosphate Based Closed Cell Ceramic Foams," *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 279, p. 60-71, 2001.
- [155] S. Tanada, "Removal of Phosphate by Aluminum Oxide Hydroxide," *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 257, p. 135-140, 2003.

- [156] L. Lijklema, "Interaction of Orthophosphate with Iron (III) and Aluminum Hydroxides," *Environmental Science & Technology*, v. 14, n. 5, p.537-541, 1980.
- [157] A. Ikawa, M. Nishida, A. Ookubo, Y. Yoshimura, Y. Tomita, and J. Kawada, "Comparison of a New Microcrystalline Aluminum Oxide Hydroxide and an Amorphous Aluminum Hydroxide for Binding to Phosphate, Proteins, Nucleotides, Lipids and Carbohydrates," *Chemical Pharmaceutical Bulletin*, v. 41, p. 1055-1059, 1993.
- [158] X. Guan, G. Chen, and C. Shang, "Adsorption Behavior of Condensed Phosphate on Aluminum Hydroxide," *Journal of Environmental Sciences*, v. 19, p. 321-318, 2007.
- [159] N. J. Barrow, "Reaction of Anions with Variable-Charge Soils," *Advances in Agronomy*, v. 38, p. 183-230, 1985.
- [160] R. Lookman, P. Grobet, R. Merckx, H. Willem, And V. Riemsdijk, "Application of ^{31}P and ^{27}Al MAS NMR for Phosphate Speciation Studies in Soil and Aluminium Hydroxides," *Promises and Constraints*, Geoderma, v. 80, p. 369-388, 1997.
- [161] Y. Mi, and E. Bakker, *Anal Chem.* 1999, 71, 5279.
- [162] Y. Qin, Y. Mi, and E. Bakker, *Anal Chim. Acta* 2000, 421, 207.
- [163] E. Bakker, P. Buehlmann, and E. Pretsch, *Chem. Rev.* 1997, 97, 3083.
- [164] W. E. Morf, D. Ammann, and W. Simon, *Chimia*, 1974, 28, 65.
- [165] W. E. Morf, G. Kahr, and W. Simon, *Anal Lett.* 1974, 7, 9.
- [166] M. C. Martf-Calatayud, M. Garcfa-Gabaldon, and V. Perez-Herranz, "Effect of the Equilibria of Multivalent Metal Sulfates on the Transport Through Cation - Exchange Membranes at Different Current Regimes," *Journal of Membrane Science*, 2013. 443(0): p. 181-192.
- [167] I. Zaslavski, et al., "Electrochemical CaCO_3 Scale Removal with a Bipolar Membrane System," *Journal of Membrane Science*, 2013. 445(0): p. 88-95.
- [168] M. Wang, et al., "The Endowment of Monovalent Selectivity to Cation Exchange Membrane by Photo-Induced Covalent Immobilization and Self-Crosslinking of chitosan," *Journal of Membrane Science*, 2013. 442(0): p. 39-47.
- [169] R. Marder, "Estudo do Transporte de Íons Metálicos Através de uma Membrana Íon-Seleativa Catiônica a Partir da Cronopotenciometria," Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais. 2007, Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS.

- [170] Y. J. Choi, et al., "Electrochemical Characterization of Polyvinyl Alcohol-Formyl Methyl Pyridinium (PVA-FP) Anion-Exchange Membranes," *Journal of Membrane Science*, 2005. 250(1-2): p. 295-304.
- [171] A. Martinelli, et al., "Structural Analysis of PVA Based Proton Conducting Membranes," *Solid State Ionics*, 2006. 177(26-32): p. 2431-2435.
- [172] J. W. Rhim, et al., "Crosslinked Polyvinyl Alcohol Membranes Containing Sulfonic Acid Group: Proton and Methanol Transport Through Membranes," *Journal of Membrane Science*, 2004. 238(1-2): p. 143-151.
- [173] A. L. Ahmad, N. M. Yusuf, and B.S. Ooi, "Preparation and Modification of Polyvinyl Alcohol Membrane: Effect of Crosslinking Time to Wards its Morphology," *Desalination*, 2012. 287(0): p. 35-40.
- [174] T. Bhunia, et al., "Interesting Correlation Between Structure, Physicomechanical, Swelling and Sustained Transdermal Release Behavior of Diltiazem Hydrochloride in Various Polyvinyl Alcohol Hydrogel Membranes," *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. 124(S1): p. E177-E189.
- [175] L. Lebrun, E. Da Silva, and M. Metayer, "Elaboration of Ion-Exchange Membranes with Semi-Interpenetrating Polymer Networks Containing Polyvinyl Alcohol as Polymer Matrix," *Journal of Applied Polymer Science*, 2002. 84(8): p. 1572-1580.
- [176] F. A. Martfnez, et al., "Characterization of Crosslinked Polyvinyl Alcohol Based Membranes with Different Hydrolysis Degrees for Their Use as Electrolytes in Direct Methanol Fuel Cells," *Journal of Applied Polymer Science*, 2012. 124(2): p. 1000-1011.
- [177] Q. Dong, et al., "Polyvinyl Alcohol Based Polymeric Membrane: Preparation and Tensile Properties," *Journal of Applied Polymer Science*, 2011. 122(2): p. 1350-1357.
- [178] G. Merle, M. Wessling, and K. Nijmeijer, "Anion Exchange Membranes for Alkaline Fuel Cells," *Journal of Membrane Science*, 2011. 377(1-2): p. 1-35.
- [179] E. Yang, X. Qin, and S. Wang, "Electrospun Crosslinked Polyvinyl Alcohol Membrane," *Materials Letters*, 2008. 62(20): p. 3555-3557.
- [180] E. A. Menezes, F. S. Chaves, S. G. Lemos, A. T. Neto, and A. R. A. Nogueira, "Avaliação de Métodos de Extração de Fósforo em Solo," *Sociedade Brasileira de Química (SBQ)*, São Carlos, SP, 2006.
- [181] C. M. Carey, and W. B. Riggan, "Cyclic Polyamine Ionophore for Use in a Dibasic Phosphate Selective Electrode," *American Dental Association Health Foundation*,

- Paffenbarger Research Center, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, Maryland 20899, 1994.
- [182] Apostila “Oficina de Microfabricação: Projeto e Construção de CIs MOS,” CCSNano e FEEC, UNICAMP, 2016.
- [183] F. Müller, “Membranas Poliméricas Íon Seletivas Aniônicas e Catiônicas para Uso em Eletrodialise,” Tese de Doutorado, Engenharia de Materiais, PPGE3M, UFRGS, Porto Alegre, 2013.
- [184] E. J. Costa, et. al., “Preparação e Caracterização de Blendas de Quitosana-Polyvinyl Alcohol Reticuladas Quimicamente com Glutaraldeído para Aplicação em Engenharia de Tecido,” *Química Nova*, 2008. 31 (6): p. 1460-1466.
- [185] J. Yu, C. H. Lee, and W. H. Hong, “Performances of Crosslinked Asymmetric Polyvinyl Alcohol Membranes for Isopropanol Dehydration by Pervaporation,” *Chem. Eng. Process*, 2002. 41: p. 693.
- [186] K. LANG, et al., “Preparation and Testing of Polyvinyl Alcohol Composite Membranes for Reverse Osmosis,” *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 73, p. 686-692, 1995.
- [187] M. A. Hocevar, F. Müller, B. Hansen, V. A. Amorim, L. O. Meneguzzi, and C. A. Ferreira, "Membrana Íon Seletiva Estudo da Inserção de Politiofeno em Matriz de Poli (Álcool Vinílico)," *22º CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Natal, RN, 2016.
- [188] V. A. Amorim, "Síntese e Caracterização de Membranas de Troca Iônica a Partir de Poli (Álcool Vinílico) e Politiofeno para Aplicação em Eletrodialise," Dissertação de Mestrado, *PPGE3M*, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, 2018.
- [189] S. Otsuki, N. Murase, and H. Kano, “Back Focal Plane Microscopic Ellipsometer with Internal Reflection Geometry,” *Opt. Commun.*, vol. 294, pp. 24–28, May 2013.
- [190] E. Raman, C. V. Raman, M. Raman, and N. M. Raman, “Entenda o que é Espectroscopia Raman,” 1928.
- [191] M. V. Puydinger dos Santos, L. P. B. Lima, J. a. Diniz, and J. Godoy Filho, “Fabrication of p-type Silicon Nanowires for 3D FETs Using Focused Ion Beam,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 31, no. 6, p. 06FA01, 2013.

- [192] The US Naval Research Laboratory, "Surface Nanoscience and Sensor Technology Section," Dispomvel em: <<http://stm2.nrl.navy.mil/how-afm/how-afm.html>>. Acesso em: 09 maio 2003.
- [193] G. J. Leggett, "Scanning Tunneling Microscopy and Atomic Force Microscopy. In: J. C. Vickerman, Surface analysis," Chichester, John Wiley, 1997. p. 393-449.
- [194] Nanosensors, Dispomvel em: <<http://www.nanosensors.com/silicon-spm-sensors.html>>. Acesso em: 26 março. 2003.
- [195] M. M. Abdel-Aziz, I. S. Yahia, L. a. Wahab, M. Fadel, and M. a. Afifi, "Determination and Analysis of Dispersive Optical Constant of TiO₂ and Ti₂O₃ Thin Films," *Applied Surface Science*, vol. 252, no. 23, pp. 8163–8170, Sep. 2006.
- [196] J. W. Niemantsverdriet, "Spectroscopy in Catalysis, An Introduction," *VCH Publishers*, New York, 1995.
- [197] S. Hüfner, "Photoelectron Spectroscopy," *Second Edition, Solid State Sciences*, Springer Verlag (1995).
- [198] G. C. Smith, "Surface Analysis by Electron Spectroscopy, Measurement and Interpretation," *Plenum Press*, New York, 1994.
- [199] D. J. O'Connor, B. A. Sexton, and R. S. C. Smart, "Surface Analysis Methods in Materials Science," *Springer Verlag*, Berlin, 1992.
- [200] J. M. Walls, "Methods of Surface Analysis," *Cambridge University Press*, Cambridge, 1989.
- [201] B. K. Teo, and P. A. Lee, "Abinitio Calculations of Amplitude and Phase Functions for Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy," *Am. Chem. Soc.* 1979, 101: 2815.
- [202] B. K. Teo, P. A. Lee, A. L. Simons, P. Eisenberger, and B. M. Kincaid, "Exafs Approximation, Parameterization, and Chemical Transferability of Amplitude Functions," *J. Am. Chem. Soc.* 1977, 99, 3854.
- [203] A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, S. K. Chan, and G. S. Knapp, "Improved Abinitio Calculations of Amplitude and Phase Functions for Extended X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy," *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110: 3763.
- [204] D. P. Woodruff and T. A. Delchar, "Modern Techniques of Surface Science," *Cambridge University Press*, Cambridge, 1986.
- [205] G. Ertl, and J. Küppers, "Low Energy Electrons and Surface Chemistry," *VCH Publishers*, Weinheim, 1985.

- [206] A. De Siervo, “Estudo dos Níveis de Caroços dos Elementos de Transição do 5º Período, Utilizando Espectroscopia de Elétrons (XPS, Auger),” *Dissertação de Mestrado*, UNICAMP, Campinas, SP, 1998.
- [207] J. C. Cezar, “Estudo por EXAFS de Nanopartículas de Cobalto Imersas em uma Matriz de Cobre,” *Dissertação de Mestrado*, UNICAMP, Campinas, SP, 1998.
- [208] R. J. H. Clark, “Spectroscopy for Surface Science,” *John Wiley & Sons*, Estados Unidos, 1998.
- [209] M. P. Seah, W. A. Dench, “Quantitative Electron Spectroscopy of Surfaces, a Standard Data Base for Electron Inelastic Mean Free Paths in Solids,” *Surf. Interface Anal.*, 1979.
- [210] P. A. P. Nascente, “Análise de Superfícies por Espectroscopia de Elétrons,” *Rev. Bras. Aplic. Vácuo*, 1998.
- [211] J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, “Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy,” A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data, *Perkin-Elmer Corporation*, Minnesota, 1992.
- [212] J. A. Diniz e R. S. Rosa, “Programa CXVNEW,” CCSNano, UNICAMP, 2000.
- [213] Silvaco, Device Simulation Software, 2016.
- [214] C. H. Kao, H. Chen, M. L. Lee, C. C. Liu, H. Y. Ueng, Y. C. Chu, C. B. Chen, and K. M. Chang, “Effects of N₂ and O₂ Annealing on the Multianalyte Biosensing Characteristics of CeO₂ Based Electrolyte-Insulator-Semiconductor Structures,” *Sensors Actuators B Chem.*, vol. 194, pp. 503–510, Apr. 2014.
- [215] T. Pan and C. Lin, “Structural and Sensing Characteristics of Dy₂O₃ and Dy₂TiO₅ Electrolyte- Insulator-Semiconductor pH Sensors,” no. 100, pp. 17914–17919, 2010.
- [216] D. J. F. Souza, “Desenvolvimento de materiais e métodos de fabricação de sensores químicos/bioquímicos baseados em silício e nanoestruturas de carbono (ISFET, CNTFET e GRAFET),” *Dissertação de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas, 2012.
- [217] H. J. Kim, J. W. Hummel, S. J. Birrel, and K. A. Sudduth, "Evaluation of Phosphate Ion-Selective Membranes for Real Time Soil Nutrient Sensing," *ASAE Annual International Meeting*, Tampa, Florida, 2005.
- [218] T. M. Pan, and C. L. Chan, “High Sensing Performance of Nanoimprinted HfO₂ Sensing Membrane for Electrode-Insulator-Semiconductor pH Sensors,” *J. Electrochem. Soc.*, 168 027502, 2021.

- [219] P. Garu, S. P. Bag, and T. M. Pan, "High-Performance Solution-Processed $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Sensing Film for a Capacitive Electrolyte–Insulator–Semiconductor pH Sensor," *IEEE Electron Device Letters*, DOI: 10.1109/LED.2021.3055741, 2021.
- [220] T. M. Pan, and C. H. Lin, "High Performance NiO_x Extended-Gate Field-Effect Transistor Biosensor for Detection of Uric Acid," *J. Electrochem. Soc.*, 168 017511, 2021.
- [221] X. Yuan, X. Zhang, Y. Huang, J. Jie, Q. Wei, M. Tan, and Y. Yu, "Development of an Electrochemical Sensor for Chloride ion Detection Using Ion-Sensitive Field-Effect Transistor Array," *Int. J. Electrochem. Sci.*, 16 150911, DOI: 10.20964/2021.01.60, 2021.
- [222] A. B. Carvalho, and L. Cuppari, "Controle da Hiperfosfatemia na Doença Renal Crônica," *Brazilian Journal of Nephrology*, vol. 33, nº 2, ISSN 2175-8239, São Paulo, SP, 2011.
- [223] R. Sesso, and M. B. Ferraz, "Avaliação Crítica do Sevelamer no Tratamento da Hiperfosfatemia em Pacientes com Insuficiência Renal Crônica," *Revista da Associação Médica Brasileira*, vol. 49, nº 1, ISSN 1806-282, São Paulo, SP, 2003.

8. ANEXOS

8.1. DATASHEET MOSFET IRF540

Philips Semiconductors

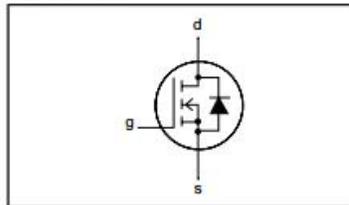
Product specification

N-channel TrenchMOS™ transistor
IRF540, IRF540S

FEATURES

- 'Trench' technology
- Low on-state resistance
- Fast switching
- Low thermal resistance

SYMBOL



QUICK REFERENCE DATA

$$V_{DSS} = 100 \text{ V}$$

$$I_D = 23 \text{ A}$$

$$R_{DS(ON)} \leq 77 \text{ m}\Omega$$

GENERAL DESCRIPTION

N-channel enhancement mode field-effect power transistor in a plastic envelope using 'trench' technology.

Applications:-

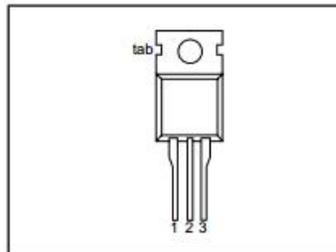
- d.c. to d.c. converters
- switched mode power supplies
- T.V. and computer monitor power supplies

The IRF540 is supplied in the SOT78 (TO220AB) conventional leaded package.
The IRF540S is supplied in the SOT404 (D²PAK) surface mounting package.

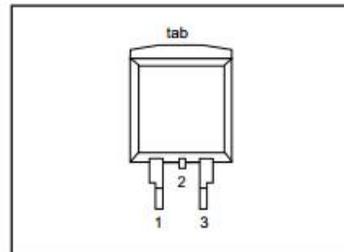
PINNING

PIN	DESCRIPTION
1	gate
2	drain ¹
3	source
tab	drain

SOT78 (TO220AB)



SOT404 (D²PAK)



LIMITING VALUES

Limiting values in accordance with the Absolute Maximum System (IEC 134)

SYMBOL	PARAMETER	CONDITIONS	MIN.	MAX.	UNIT
V_{DSS}	Drain-source voltage	$T_j = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ to $175 \text{ }^\circ\text{C}$	-	100	V
V_{DGR}	Drain-gate voltage	$T_j = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ to $175 \text{ }^\circ\text{C}$; $R_{GS} = 20 \text{ k}\Omega$	-	100	V
V_{GS}	Gate-source voltage		-	± 20	V
I_D	Continuous drain current	$T_{mb} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_{GS} = 10 \text{ V}$	-	23	A
		$T_{mb} = 100 \text{ }^\circ\text{C}$; $V_{GS} = 10 \text{ V}$	-	16	A
I_{DM}	Pulsed drain current	$T_{mb} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	-	92	A
P_D	Total power dissipation	$T_{mb} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	-	100	W
T_j, T_{stg}	Operating junction and storage temperature		-55	175	$^\circ\text{C}$

N-channel TrenchMOS™ transistor

IRF540, IRF540S

AVALANCHE ENERGY LIMITING VALUES

Limiting values in accordance with the Absolute Maximum System (IEC 134)

SYMBOL	PARAMETER	CONDITIONS	MIN.	MAX.	UNIT
E_{AS}	Non-repetitive avalanche energy	Unclamped inductive load, $I_{AS} = 10$ A; $t_p = 350$ μ s; T_j prior to avalanche = 25°C; $V_{DD} \leq 25$ V; $R_{GS} = 50$ Ω ; $V_{GS} = 10$ V; refer to fig:14	-	230	mJ
I_{AS}	Peak non-repetitive avalanche current		-	23	A

THERMAL RESISTANCES

SYMBOL	PARAMETER	CONDITIONS	MIN.	TYP.	MAX.	UNIT
$R_{th(j-mb)}$	Thermal resistance junction to mounting base	SOT78 package, in free air SOT404 package, pcb mounted, minimum footprint	-	-	1.5	K/W
$R_{th(j-a)}$	Thermal resistance junction to ambient		-	60	-	K/W
			-	50	-	K/W

ELECTRICAL CHARACTERISTICS $T_j = 25^\circ\text{C}$ unless otherwise specified

SYMBOL	PARAMETER	CONDITIONS	MIN.	TYP.	MAX.	UNIT
$V_{(BR)DSS}$	Drain-source breakdown voltage	$V_{GS} = 0$ V; $I_D = 0.25$ mA; $T_j = -55^\circ\text{C}$	100 89	-	-	V V
$V_{GS(TO)}$	Gate threshold voltage	$V_{DS} = V_{GS}$; $I_D = 1$ mA $T_j = 175^\circ\text{C}$	2 1	3	4	V V
$R_{DS(ON)}$	Drain-source on-state resistance	$V_{GS} = 10$ V; $I_D = 17$ A $T_j = -55^\circ\text{C}$	-	49	77	m Ω
g_{fs}	Forward transconductance	$V_{DS} = 25$ V; $I_D = 17$ A $T_j = 175^\circ\text{C}$	-	132	193	m Ω
I_{GSS}	Gate source leakage current	$V_{GS} = \pm 20$ V; $V_{DS} = 0$ V	-	10	100	nA
I_{DSS}	Zero gate voltage drain current	$V_{DS} = 100$ V; $V_{GS} = 0$ V $V_{DS} = 80$ V; $V_{GS} = 0$ V; $T_j = 175^\circ\text{C}$	-	0.05	10	μ A
			-	-	250	μ A
$Q_{g(tot)}$	Total gate charge	$I_D = 17$ A; $V_{DD} = 80$ V; $V_{GS} = 10$ V	-	-	65	nC
Q_{gs}	Gate-source charge		-	-	10	nC
Q_{gd}	Gate-drain (Miller) charge		-	-	29	nC
$t_{d(on)}$	Turn-on delay time	$V_{DD} = 50$ V; $R_D = 2.2$ Ω ;	-	8	-	ns
t_r	Turn-on rise time	$V_{GS} = 10$ V; $R_G = 5.6$ Ω	-	39	-	ns
$t_{d(off)}$	Turn-off delay time	Resistive load	-	26	-	ns
t_f	Turn-off fall time		-	24	-	ns
L_d	Internal drain inductance	Measured tab to centre of die	-	3.5	-	nH
L_d	Internal drain inductance	Measured from drain lead to centre of die (SOT78 package only)	-	4.5	-	nH
L_s	Internal source inductance	Measured from source lead to source bond pad	-	7.5	-	nH
C_{iss}	Input capacitance	$V_{GS} = 0$ V; $V_{DS} = 25$ V; $f = 1$ MHz	-	890	1187	pF
C_{oss}	Output capacitance		-	139	167	pF
C_{rss}	Feedback capacitance		-	83	109	pF

N-channel TrenchMOS™ transistor

IRF540, IRF540S

REVERSE DIODE LIMITING VALUES AND CHARACTERISTICS $T_j = 25^\circ\text{C}$ unless otherwise specified

SYMBOL	PARAMETER	CONDITIONS	MIN.	TYP.	MAX.	UNIT
I_S	Continuous source current (body diode)		-	-	23	A
I_{SM}	Pulsed source current (body diode)		-	-	92	A
V_{SD}	Diode forward voltage	$I_F = 28\text{ A}; V_{GS} = 0\text{ V}$	-	0.94	1.5	V
t_{rr}	Reverse recovery time	$I_F = 17\text{ A}; -dI_F/dt = 100\text{ A}/\mu\text{s};$ $V_{GS} = 0\text{ V}; V_R = 25\text{ V}$	-	61	-	ns
Q_{rr}	Reverse recovery charge		-	200	-	nC

8.2. CÓDIGO DO PROGRAMA SILVACO UTILIZADO NA SIMULAÇÃO DOS CAPACITORES MOS

```
GO ATHENA
#
LINE X LOC=0.00 SPAC=0.05
LINE X LOC=0.50 SPAC=0.05
LINE X LOC=1.00 SPAC=0.01
#
LINE Y LOC=0.00 SPAC=0.02
LINE Y LOC=0.20 SPAC=0.02
LINE Y LOC=0.50 SPAC=0.05
LINE Y LOC=1.00 SPAC=0.10
LINE Y LOC=4.00 SPAC=0.20
#
# DEFINIÇÃO DOS PARÂMETROS DO SUBSTRATO DE SILÍCIO
#INIT SILICON C.BORON=5.0E15 ORIENTATION=100 TWO.D
INIT SILICON C.PHOS=5.0E15 ORIENTATION=100 TWO.D
#
# OXIDO DE SILÍCIO DE ESPESSURA DE 50NM
DEPOSIT OXIDE THICK=0.05 DIVISIONS=10
#
# ELETRODO DE CONTATO DE ALUMÍNIO DE ESPESSURA DE 500NM
DEPOSIT ALUMINUM THICK=0.5 DIVISIONS=5
#
# ELETRODO DE POLI-SILÍCIO DE ESPESSURA DE 500NM
#DEPOSIT POLYSILICON THICK=0.5 DIVISIONS=5
#
STRUCT MIRROR LEFT
#
# DEFINIÇÃO DOS ELETRODOS
ELECTRODE NAME=GATE X=0.00 Y=-1.00
ELECTRODE NAME=SUBSTRATE BACKSIDE
#
# SALVAR ESTRUTURA
STRUCT OUTFILE=CAPACITOR-MOS.STR
TONYPLOT
GO ATLAS
#
# CARREGAR ESTRUTURA
```

```
MESH INFILE=CAPACITOR-MOS.STR OUTFILE=CAPACITOR-MOS-STRUCT-ATLAS.STR
#
# DEFINIÇÃO DE MODELOS MATEMÁTICOS
MODELS SRH BOLTZMAN PRINT NUMCARR=2 TEMPERATURE=300
#MODELS PRINT TEMPERATURE=300
#
# DEFINIÇÃO DA FUNÇÃO DE TRABALHO DOS ELETRODOS DE CONTATOS
# ALUMÍNIO=4.1
# POLY-SILÍCIO TIPO N=4.17
# POLY-SILÍCIO TIPO P=5.25
# SUBSTRATO=NEUTRAL
CONTACT NAME=GATE WORKFUNCTION=4.1
CONTACT NAME=SUBSTRATE NEUTRAL
#
# CARGA EFETIVA NO OXIDO
INTERFACE QF=3E11
#
# METODO DE SOLUÇÃO E SOLUÇÃO INICIAL
METHOD NEWTON TRAP
SOLVE INIT
#
# CAPACITÂNCIA POR TENSÃO COM SINAL AC EM ALTA FREQUÊNCIA
SOLVE INIT
LOG OUTF=CAPACITANCE-HIGH-FREQ.LOG MASTER
SOLVE VGATE=-5 VFINAL=5 VSTEP=0.1 NAME=GATE AC FREQ=1E4 DIRECT
#
# PLOT
TONYPLOT CAPACITANCE-HIGH-FREQ.LOG
#
QUIT
```

8.3. CÓDIGO UTILIZADO NO ARDUINO PARA A AQUISIÇÃO DO SINAL DE SAÍDA DO CIRCUITO CONDICIONADOR DO EGFET

```
#include <Wire.h>
#include <LiquidCrystal_I2C.h>
LiquidCrystal_I2C lcd(0x27,16,2); // Criando um LCD de 16x2 no endereço 0x20
void setup()
{
  lcd.init();          // Inicializando o LCD
  lcd.backlight();    // Ligando o BackLight do LCD
}
float y=0;
float x=0;
int R=0;
void loop()
{
  lcd.clear();
  R=analogRead(0)+1;
  x=(float) R*5/1024;
  lcd.print(1.000*x);
  lcd.print(" V  (");
  lcd.print(R);
  lcd.print(")");
  y=(float) 1,44348x + 0,38207
  lcd.setCursor(0, 1);
  lcd.print(y);
  lcd.print(" mg/dL");
  delay(250);
}
```

9. PRODUÇÃO CIENTÍFICA

S. H. Fernandes, L. T. Manera, and H. J. Ceragioli, “Development of Ions-Sensitive Field Effect Transistor (ISFET) for Quantification of Phosphorus Mass Removed from Chronic Renal Patients in Hemodialy Sessions,” *XLII Congress of the Brazilian Biophysical Society (SBBF)*, São Paulo, Brazil, 2017.

S. H. Fernandes, L. T. Manera, and H. J. Ceragioli, “Semiconductor Isolating Electrolyte Device for Measurement of Phosphate Concentration in Dialysate Total Final,” *IEEE International Instrumentation and Measurement Technology Conference (I2MTC)*, Houston, Texas, USA, 2018.

S. H. Fernandes, L. T. Manera, and H. J. Ceragioli, “Development of Thin Film of Ferric Hydroxide Dispersed in Polymer Matrix Doped with Ethylenediamine,” *AVS 66th International Symposium & Exhibition*, Columbus, Ohio, USA, 2019.

S. H. Fernandes, L. T. Manera, and H. J. Ceragioli, “Desenvolvimento de Transistor de Efeito de Campo Sensível a Íons (ISFET) para Quantificação da Massa de Fósforo Removido de Pacientes Renais Crônicos nas Sessões de Hemodiálise,” *Capítulo do Livro Teoria e Métodos da Biofísica*, Atena Editora, ISBN 978-85-7247-189-3, Ponta Grossa, Paraná, Brasil, 2019.

S. H. Fernandes, L. T. Manera, H. J. Ceragioli, and R. B. de Oliveira, “Development of Extended Gate Field Effect Transistor (EGFET) for Quantification of Phosphorus Mass Removed from Chronic Kidney Patients in Hemodialysis Sessions,” *Journal Sensors & Actuators, B Chemical*, 2021.