

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Departamento de Química Analítica

Desenvolvimento de Microssensores do tipo
ISFETs à base de Nanoeletrodos de Ag e Au

ALEXANDRE KISNER

Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. Lauro T. Kubota

Agosto - 2007

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE
QUÍMICA DA UNICAMP**

K642d

Kisner, Alexandre.

Desenvolvimento de Microssensores do tipo ISFETs à base de Naoeletrodos de Ag e Au / Alexandre Kisner. -- Campinas, SP: [s.n], 2007.

Orientador: Lauro Tatsuo Kubota.

Dissertação - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química.

1. Biosensores. 2. Nanocristais. 3. Transistores.
I. Kubota, Lauro Tatsuo. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Química. III. Título.

Título em inglês: Fabrication of ISFET-Microsensors based on Ag and Au Naoelectrodes

Palavras-chaves em inglês: Biosensors, Nanocrystals, Transistors (FETs)

Área de concentração: Química Analítica

Titulação: Mestre em Química na Área de Química Analítica

Banca examinadora: Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota (orientador), Prof. Dr. José Alberto Fracassi da Silva (IQ-UNICAMP), Prof. Dr. Lúcio Angnes (IQ-USP)

Data de defesa: 08/08/2007

Agradecimentos

- ❖ Ao Instituto de Química assim como ao Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da UNICAMP, pelas condições fornecidas para a realização desta dissertação.
- ❖ Ao LNLS, em especial a ajuda de sua equipe técnica tanto do MTA como do LME.
- ❖ À CAPES e à FAPESP pelos auxílios e recursos financeiros concedidos durante o desenvolvimento deste trabalho.
- ❖ À equipe técnica do CCS, Regina, Godoy, Eudóxio, Márcia, Paula e Mara, pela ajuda durante os processos de limpeza, oxidação, litografia, implantação e caracterização dos dispositivos.
- ❖ Às valiosas amizades feitas no CCS, Fábio, Marcelo, Leonardo, Leandro, Felipe, Guilherme, Angélica, Juliana, Rafael e Francisco Diego.
- ❖ À ajuda indireta e as boas companhias de Daniel, Jorge, Emílio, Alexsander e Marcão durante os cafezinhos no CCS.
- ❖ Às amizades inesquecíveis que ficarão dos companheiros do grupo LEEDS, Arnaldo, Rafaela, Renata, Phabyanno, Jailson, Wilney, Flávio, Rita, Juliana, Lucilene, Reinaldo e Emerson.
- ❖ Aos amigos do LAQQA, companheiros de madrugada no Laboratório, Marcelo, Paulo, Renato, Wérickson, Danilo e também pela sempre alegre simpatia das meninas, Gilmare, Patrícia e Alessandra.
- ❖ À Marina Aguiar pela ajuda tão sutil, mas que desencadeou o coração do trabalho.
- ❖ À Daniel Razzo pela ajuda técnica e amizade inestimável durante estes dois longos anos.
- ❖ Ao já não mais entre nós, mas memorável no coração de todos, Prof. Dr. Eduardo J. S. Vichi pelo profundo apoio no início do curso.
- ❖ À banca do exame de qualificação pelos valiosos comentários para a preparação final desta dissertação.
- ❖ Aos professores José A. Diniz e Newton Frateschi pela oportunidade no CCS, pela orientação indireta e pela profunda amizade desenvolvida.
- ❖ Em especial ao meu orientador, Lauro Tatsuo Kubota, pela amizade, orientação e confiança por acreditar desde o início que toda esta miscelânea seria possível.
- ❖ A todos da pensão dos ratões que transformaram mesmo as horas mais difíceis em momentos alegres e agradáveis.

Meus mais profundos agradecimentos



*“A vida é como uma caixa de bombons;
Você nunca sabe o que vai encontrar.”*

S. Field (1994)

DEDICO ESTA DISSERTAÇÃO
aos meus pais, Charles e Bernadete,
e também ao meu grande amigo Fabrício,
por sempre acreditarem que mesmo distante,
sempre estamos juntos e trabalhando para o bem
estar de nossa própria comunidade.

CURRICULUM VITAE

Alexandre Kisner

Bacharel em Química : Habilitação-Alimentos

E-mail: alexandrekisner@yahoo.com.br
kisner@iqm.unicamp.br

Endereço Profissional: Instituto de Química
Barão Geraldo
Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP)
Rua Monteiro Lobato, 91
Campinas (SP), 6154, 13084-862
Brasil

Endereço Residencial: Rua Dr. Antonio Augusto de Almeida, 171
Barão Geraldo, 13083-755
Campinas (SP), 6154
Brasil

Data de Nascimento: 6 de Janeiro de 1982.
Naturalidade: Blumenau, SC
Nacionalidade: Brasileiro
Estado Civil: Solteiro

Educação

2000-2005 Bacharel em Química, habilitação Alimentos, Universidade Regional de Blumenau
2005-2006 Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP - Brasil
Atualmente em atividade

Experiência Profissional

2002 **Universidad Politécnica de Cartagena** (Cartagena - Espanha) 3 meses
Projeto: Síntese de Compostos Organometálicos de Ni e Pd
2003 **Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS – Brasil.**
Programa Bolsas de Verão - 2 meses
Projeto: Célula Eletroquímica para Medidas de XAS in situ
2003-2004 **Universidade Regional de Blumenau**
Iniciação Científica – PIPE/PIBIC
Projeto: Modificação Biocatalítica de Fibras de Poliamida

2003-2004 **Universidade Regional de Blumenau**
Trabalho de Conclusão de Curso
Projeto: Síntese eletroquímica de nanoestruturas de Cu e Co

2005 Professor de Química na E.E.B. João Widemann (Escola Pública)

Premiações Acadêmicas

Conselho Regional de Química – Melhor média acadêmica entre os estudantes de Química em 2004.

Participações Acadêmicas

Representante discente na comissão de pós-graduação do Instituto de Química da UNICAMP (2006 e 2007).

Resumos em Congressos

WATANABE N., **KISNER A.**, RAMOS, A.Y., CEZAR, J.C. ALVES M.C.M., TOLENTINO H.C.N. Time-resolved studies on the electrochemical insertion of copper into polypyrrole: first results at LNLS. In: XAS at 3rd Generation Sources, June 19-20, 2003, Grenoble, France. Abstracts Booklet, p. 9.

J. ANDREAUS., C. T. NAU., **A. KISNER.**, N. BUDAG., I. O. BARCELLOS. Biocatalytic Modification of Polyamide Fibres. 3rd International Conference on Textile Biotechnology, June 13 –16, 2004, Graz, Austria. Program & Abstracts.

A. KISNER., S. D. CARPENTER., M. SCHARF., D.E.O.S. CARPENTER. Self-organized Pore Formation in Alumina Membranes. 2nd Meeting in Science of Materials of Mercosul, September 14 – 17, 2004, Joinville, Brazil. Abstracts, p. 83.

KISNER, A.; NAU, C. T.; BARCELLOS, I. O.; ANDREAUS J.; BUDAG, N. Caracterização e adsorção de enzimas em fibras de poliamida. 2^o Congresso de iniciação científica da FURB. Novembro 2003, Blumenau - Brasil, Resumo, CD-card Latin America.

KISNER, A.; NAU, C. T.; I. O. BARCELLOS; ANDREAUS, J. Hidrólise ácida de fibras de poliamida 66. 3^o Congresso de iniciação científica da FURB. Novembro 2004, Blumenau - Brasil, Resumo, CD-card Latin America.

KISNER, A. ; D.E.O.S. CARPENTER ; M. SCHARF. Síntese e caracterização estrutural de nanopartículas de Cu e Co eletrodepositadas em membranas porosas de alumina. 3^o Congresso de iniciação científica da FURB. Novembro 2004, Blumenau – Brasil, Resumo, CD-card Latin America.

KISNER, A.; D.E.O.S. CARPENTER; M. SCHARF ; S. D. CARPENTER Synthesis and characterization of Cu and Co nanoparticles embeded in Al₂O₃. XVI Brazilian Meeting of Materials Science of Engineering. December 2004, Porto Alegre - Brazil. Booklet, p. 3.

SCHARF, M.; **KISNER, A.**; CARPENTER, D. E. O. S.; CARPENTER, S. D. Obtenção de nanoestruturas de Co e Cu através da eletrodeposição por pulsos de potencial em poros de alumina. 28^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2005, Poços de Calda.

REIS, A. P.; **KISNER, A.**; KUBOTA, L. T. . Determinação simultânea de ácido ascórbico e serotonina em meio micelar catiônico. 29^a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2006, Águas de Lindóia.

KISNER, A.; AGUIAR, M.; LYRA, M.; MOSCHKALEV, S.; KUBOTA, L. T.; Aplicação de membranas porosas de alumina anódica como filtros biológicos. Livro de resumos p. 255, 17^a RAU – LNLS, 2007, Campinas, SP, Brasil.

MELLO, L. D.; PEREIRA, A. C.; **KISNER, A.**; KUBOTA, L. T. Aplicação da Litografia óptica na construção de eletrodos a base de carbono para uso descartável. Livro de resumos p. 120, XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2007, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

SANTOS, W. J. R.; LIMA, P. R.; **KISNER, A.**; TARLEY, C. T.; KUBOTA, L. T. Um polímero com impressão molecular (MIP) a base de ferriprotoporfirina para mimetizar a peroxidase. Livro de resumos p. 69, XVI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica (SIBEE), 2007, Águas de Lindóia, SP, Brasil.

Publicações em Periódicos

Arnaldo C. Pereira, Marina R. Aguiar, **Alexandre Kisner**, Denise V. Macedo, Lauro T. Kubota, Amperometric Biosensor for Lactate Dehydrogenase and Meldola Blue Coimmobilized on Multiwall Carbon Nanotube, *Sensors and Actuators B*, **124**, 269-276 (2007).

Patentes

Alexandre Kisner, Martinho Rau, Celso R. Nicoletti, Lauro T. Kubota, Tratamento Alcalino de Embalagens Laminadas e Reciclagem de suas Multicamadas. Pedido de patente solicitado em 12/2006. Pedido aceito em 02/2007.

Palestras e Seminários

2003. Palestra, Célula eletroquímica para medidas de XAS in situ – IX Semana da Química Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, Brasil.

2006. Palestra, Desenvolvimento de biossensores a base metais nobres - XII Semana da Química - Universidade Regional de Blumenau, Blumenau, Brasil.

2007. Palestra, O que proteínas, enzimas e DNA tem haver com transistores de efeito de campo Oficina de Microfabricação: Construção de CI's MOS – Centro de Componentes Semicondutores (CCS), UNICAMP, Campinas, SP, Brasil.

Resumo

Título : Desenvolvimento de Microsensores do tipo ISFETs à base de Nanoeletrodos de Ag e Au

Autor : Alexandre Kisner

Orientador : Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota

Palavras-chaves : Transistores de efeito de campo, sensores, nanocristais de metais nobres

Conjuntos de transistores de efeito de campo sensíveis a íons (ISFETs) foram desenvolvidos no presente trabalho. Implementou-se durante a fabricação destes uma etapa adicional de anodização que possibilitou a formação de uma fina camada de alumina porosa sobre suas portas. Esta serviu como dielétrico e também molde para o crescimento de nanocristais de Ag e Au sobre os dispositivos. Os transistores desenvolvidos foram divididos em dois conjuntos, onde as dimensões de porta de cada conjunto foram de 10 x 50 μm e 50 x 50 μm . Utilizando-se um processo simples de anodização, obteve-se sobre a porta dos transistores uma fina camada de alumina de aproximadamente 60 nm de espessura, contendo uma alta densidade de poros ($\sim 10^{11}$ poros/ cm^2) com diâmetro médio de 30 ± 6 nm e distribuídos de forma regular. A implementação desta possibilitou não só um aumento significativo na área de porta, bem como molde para o crescimento de nanoestruturas de Ag e Au sobre os transistores, atuando assim como nanoeletrodos de porta.

Os testes destes como sensores para soluções com diferentes valores de pH, mostraram que os dispositivos apresentam um curto tempo de resposta ($t < 30$ s) e que as nanoestruturas metálicas são capazes de aumentar a sensibilidade dos dispositivos em relação àqueles formados apenas por alumina. Os primeiros testes para a detecção de moléculas como glutatona, demonstraram que os ISFETs fabricados são capazes de detectar esta, mesmo sendo uma espécie com baixa densidade de carga, em concentrações submicromolares.

Abstract

Title : Fabrication of ISFET-Microsensors based on Ag and Au Nanoelectrodes

Author : Alexandre Kisner

Supervisor : Prof. Dr. Lauro Tatsuo Kubota

Keywords : Field Effect Transistors, sensors, noble metal nanocrystals.

Arrays of ion-sensitive field effect transistors (ISFETs) were developed in this work. An additional step in the fabrication process was employed to implement a thin film of porous anodic alumina on the gate. This porous layer works as dielectric and template to the vertical growth of Ag and Au nanocrystals on the gate. The produced ISFETs were divided in two groups, which the gate dimensions were 10 x 50 μm and 50 x 50 μm . Using a simple anodizing process, a 60 nm thickness porous anodic alumina was developed on the gate. This porous film presented a high density porosity ($\sim 10^{11}$ pores/cm²) with an average pore diameter of 30 ± 6 nm and a regular distribution on the gate of those ISFETs. This porous film lead to a significant increase in the gate area and also worked as a template to the growth of Ag and Au nanocrystals, which were used as gate nanoelectrodes.

The results of such sensors to detect different pH of the solutions showed that the produced ISFETs present a short response time ($t < 30$ s). Moreover, the presence of such Ag and Au nanostructures increased the sensors sensitivity in comparison to those observed without nanoelectrodes. The first results to detect species such as glutathione, indicated that the ISFETs are even sensitive to detect small charged species in a submicromolar concentration range.

Lista de Figuras

1.1	Prognóstico de mercado para produtos de natureza MST/MEMS entre os anos de 2004 e 2009. Outros referem-se a microreatores, micromotores, microbombas e afins.	8
1.2	Representação de um MOSFET(a) e um ISFET(b)	11
1.3	Configuração usual de um ISFET já encapsulado mostrado em (a) três dimensões e (b) através de vista transversal.	13
1.4	(a) Inserção de impureza do tipo n junto a rede de átomos de Si e a introdução de um nível E_D de energia logo abaixo de E_C . (b) Dopagem com impureza do tipo p e introdução de um nível E_A logo acima de E_V	20
1.5	Representação da variação do nível de Fermi com a dopagem do semiconductor	22
1.6	Diferença nas energias superficiais de uma interface sólido/líquido	25
1.7	Estrutura física de um MOS (a) e o seu respectivo diagrama de bandas de energia para um modelo ideal (b)	29
1.8	Variação das bandas de energia durante a polarização de um MOS apresentando os casos de: (a) acumulação, (b) depleção e (c) inversão.	31
1.9	Efeito pinch-off.	36

1.10	Ilustração demonstrando a similaridade em tamanho de espécies químicas, biológicas e materiais em escala nanoestruturada.	39
1.11	Características geométricas e confinamento em nanofios com dimensões de D menores que 10 nm.	41
1.12	Dependência da condutância em função do comprimento de Debye em uma estrutura com dimensões nanoscópicas.	43
1.13	Arranjo atômico nos três principais planos cristalográficos em uma estrutura CFC.	44
1.14	Estrutura geral de uma camada de alumina crescida anódicamente sobre um substrato de alumínio. Os termos δ e l_d correspondem a espessura de uma camada barreira criada durante a anodização e a altura dos poros formados, respectivamente.	47
2.1	Representação de um forno térmico convencional	56
2.2	Forno de oxidação convencional disponível no CCS.	57
2.3	Fotoalinhadora Karl Suss MJB 3 com uma lâmpada de Hg de 200 W e λ de 405 nm equipada com um microscópio SUSS M 204.	59
2.4	Ilustração do processo de litografia óptica empregando-se resinas positivas e negativas.	61
2.5	(a) Implantador de íons GA-4204 EATON disponível no CCS.(b) Esquema descrevendo o funcionamento de um implantador de íons.	64
2.6	Redes cristalinas das orientações $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e rotação da $\langle 100 \rangle$ e efeito da canalização dos íons.	65

2.7	Evaporadora térmica (Edwards) disponível no CCS.	68
2.8	Representação esquemática das etapas de fabricação dos ISFETs.	70
2.9	Ilustração do tubo de quartzo contendo as lâminas e as dummy wafers. . .	79
3.1	(a) Ilustração geral de um dos substratos de quartzo contendo quatro tipos de máscaras. Estas são distinguidas pelas colorações. (b) Distribuição dos dies nas máscaras. (c) sobreposição de todas as 7 máscaras destacando alguns detalhes destas.	94
3.2	Primeira máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe da máscara fabricada. As dimensões dos transistores de cada célula são indicadas acima.	95
3.3	Segunda máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com a máscara anterior.	96
3.4	Terceira máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com as duas anteriores.	96

3.5	Quarta máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com as três anteriores.	97
3.6	Quinta máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com as quatro anteriores.	97
3.7	Sexta máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com as cinco anteriores.	98
3.8	Sétima máscara projetada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo inferior é mostrada uma foto desta.	98
3.9	a) Sobreposição do layout de máscaras necessárias para a fabricação de um transistor e suas regras de projeto. b) Esquema geral do circuito elétrico dos ISFETs fabricados. Neste, D representa o dreno, F a fonte, P as portas e B o contato de corpo, o qual durante as medidas é curto circuitado com a fonte.	100
3.10	Representação das regiões de dopagem nos transistores construídos	105
3.11	Resultado do crescimento do óxido para se evitar regiões de rupturas. . . .	106
3.12	Processo utilizado na determinação de X_j	107

3.13 Imagem superficial de SiO ₂ (55 nm de espessura) crescido por oxidação seca sobre a porta dos transistores. O perfil de rugosidade do óxido é mostrado na figura da direita ao lado.	109
3.14 Imagens de microscopia eletrônica com emissão de campo com diferentes magnificações mostrando a alumina porosa formada por anodização em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L a 2 °C por 55 segundos com potencial de 25 V. Após a anodização as amostras foram submersas verticalmente por 24 minutos em solução de H ₃ PO ₄ 0,1 mol/L a 26 °C. Os histogramas inseridos correspondem em (a) ao diâmetro médio dos poros formados e em (b) a distância média entre os poros.	112
3.15 Morfologia da camada de alumina produzida conforme as condições indicadas anteriormente.	114
3.16 Representação do mecanismo de formação dos poros em alumina.	115
3.17 Imagem de MEV da camada de alumina produzida por anodização em solução de H ₂ SO ₄ 0,5 mmol/L a 2 °C por 55 segundos com potencial de 25 V, sem o processo de alargamento dos poros.	118
3.18 Imagens de MEV de nanoestruturas de Ag crescidas em alumina utilizando quatro diferentes concentrações de AgNO ₃ . a) 10 mmol/L, b) 30 mmol/L, c) 50 mmol/L e d) 75 mmol/l.	119
3.19 Imagens de MEV de nanoestruturas de Au crescidas em alumina utilizando quatro diferentes concentrações de AgCl. a) 1 mmol/L, b) 10 mmol/L, c) 30 mmol/L e d) 50 mmol/L.	120

3.20	(a) Imagens de MEV-FEG com diferentes ampliações de nanoestruturas de Ag crescidas dentro dos poros de alumina. (b) Espectro de reflectância das estruturas formadas (Ag-NC) comparadas a alumina pura e também a um padrão de Ag.	122
3.21	(a) Imagens de MEV-FEG com diferentes ampliações de nanoestruturas de Au crescidas dentro dos poros de alumina. (b) Espectro de reflectância das estruturas formadas (Au-NC) comparadas a alumina pura e também a um padrão de Au.	123
3.22	Representação da distribuição de impurezas ao longo da estrutura de um poro de alumina anódica.	126
3.23	Ilustração esquemática de um mecanismo sugerido para o crescimento dos nanocristais de Ag e Au.	127
3.24	Imagens de FEG-MEV de alumina após a primeira etapa de redução de a) Ag e b) Au. As Figuras inseridas nestas são imagens das mesmas aluminas, mas agora após a segunda etapa de redução. c) Imagem transversal de alumina após a segunda de redução de Ag. d) Imagem transversal de alumina após a segunda de redução de Au. Os círculos em c) e d) mostram as partículas metálicas formadas.	128
3.25	Difratogramas de a) somente alumina, b) alumina contendo nanocristais de Au e c) alumina contendo nanocristais de Ag.	130

3.26	(a) Conjunto de transistores de dimensões de 10 x 50 μm (L e W, respectivamente) contendo nanocristais de Au em sua porta. (b) Imagem de alumina não contendo Ag ou Au, crescida sobre a porta (50 x 50 μm) de transistores. (c) Imagem de alumina crescida sobre a porta de transistores de 50 x 50 μm e contendo nanoestruturas de Ag. (d) Transistor com porta de dimensões 50 x 50 μm , L e W respectivamente. (e) Curvas I-V das regiões de fonte e dreno do conjunto de transistores de 10 x 50 μm e 50 x 50 μm . (f) Curvas I-V das regiões de fonte e dreno de transistores de isolados.	133
3.27	Curvas de I_D x V_{DS} com diferentes valores de V_{GS} de um MOSFET tipo NMOS (NPN) de L = 10 μm e W = 50 μm	136
3.28	Curvas de I_D x V_{DS} com diferentes valores de V_{GS} de um MOSFET tipo NMOS (NPN) de L = 50 μm e W = 50 μm	136
3.29	Curva de I_D x V_{GS} com V_{DS} de 1 V para o MOSFET tipo NMOS (NPN) de L = 10 μm e W = 50 μm	138
3.30	Curva de I_D x V_{GS} com V_{DS} de 1 V para o MOSFET tipo NMOS (NPN) de L = 50 μm e W = 50 μm	138
3.31	Curvas de I_D x V_{DS} com soluções tampão fosfato para os ISFETs com porta de 10 x 50 μm contendo a) somente alumina na porta, b) alumina com nanocristais de Ag e c) alumina e nanocristais de Au.	141

3.32	Detecção de pH com os ISFETs produzidos. (A) Representação esquemática do equilíbrio químico sobre a porta de ISFETs com alumina e o comportamento elétrico no canal quando em diferentes ambientes químicos. (B) Detecção de pH em tempo real com ISFETs (porta 10 x 50 μm) contendo somente alumina em sua porta. A figura inserida na parte esquerda superior representa a densidade de carga sobre alumina em diferentes pHs. (C) Detecção de pH em tempo real com ISFETs (porta 10 x 50 μm) contendo nanoestruturas de Ag. A figura inserida na parte esquerda superior é uma foto de uma parte do conjunto de ISFETs. Enquanto a figura inserida na parte direita inferior representa a curva da variação de condutância ao longo do canal em função dos diferentes pHs. (D) Detecção de pH em tempo real com ISFETs (porta 50 x 50 μm) contendo nanoestruturas de Au. A figura inserida na parte esquerda superior demonstra a variação da condutância em diferentes pHs. A figura inserida nesta é uma foto de uma parte do conjunto de ISFETs. Durante as medidas, a tensão aplicada entre fonte e dreno (V_{DS}) foi de 1 V.	144
3.33	Estrutura molecular de glutaciona.	148

3.34 Detecção de glutathiona (GSH) com os ISFETs produzidos. **(A)** Imagem de uma célula contendo os três canais com conjuntos de ISFETs com porta de $10 \times 50 \mu\text{m}$ (parte superior). Foto do dispositivo produzido (parte inferior). **(B)** Estrutura molecular de GSH indicando seus quatro grupos ionizáveis em meio aquoso e representação esquemática do comportamento elétrico nos ISFETs quando GSH se liga sobre as estruturas metálicas na porta do transistor. **(C)** Variação de condutância durante a detecção de GSH com ISFETs (porta $10 \times 50 \mu\text{m}$) contendo somente alumina em sua porta. **(D)** Variação de condutância durante a detecção de GSH com ISFETs (porta $10 \times 50 \mu\text{m}$) contendo nanoestruturas de Ag em sua porta. **(E)** Variação de condutância durante a detecção de GSH com ISFETs (porta $50 \times 50 \mu\text{m}$) contendo nanoestruturas de Au em sua porta. As Figuras inseridas nestas representam o início das medidas de detecção de glutathiona em tempo real, onde as primeiras adições (representadas pelos números) correspondem apenas à adição de solução tampão fosfato (pH 7.2) 0,5 mmol/L contendo 5 mmol/L de NaCl. **(F)** Variação das condutâncias das Figuras 3.34 (C)(I) e (D)(II) normalizadas vs as concentrações de GSH adicionadas. Durante as medidas, a tensão aplicada entre fonte e dreno (V_{DS}) foi de 1 V. 149

Lista de Tabelas

1.1 Alumina Anódica: Características Gerais	50
2.1 Processo de oxidação úmida a 1000 °C	74
2.2 Processo de recozimento e oxidação úmida a 1000 °C	79
2.3 Processo de oxidação de porta, fonte e dreno	81
3.1 Características elétricas e concentração inicial de impurezas nos substratos de Si <100>	104
3.2 Perfil do processo de implantação de $^{31}\text{P}^+$ e características elétricas das lâminas de Si.	107
3.3 Características geométricas da alumina anódica produzida sobre a porta dos transistores.	113
3.4 Resultados dos coeficientes de textura calculados para os planos cristalo- gráficos de Ag e Au observados na Figura 3.24	132
3.5 Características elétricas de fonte e dreno durante o efeito pinch-off.	137
3.6 Características elétricas gerais dos transistores controle (MOSFETs).	139

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	A Miniaturização e os Microsistemas	6
1.1.1	Os microssensores	9
1.1.2	ISFETs e MOSFETs	11
1.2	ISFETs: Arquitetura e a Física do Estado Sólido	13
1.2.1	Geometria vs propriedades elétricas	14
1.2.2	O óxido de porta e a performance do transistor	15
1.2.3	ISFETs: Isolamento	16
1.2.4	ISFET: Conceitos físicos	17
1.2.5	O nível de Fermi e os potenciais de interface	23
1.3	Propriedades Elétricas: A Função Trabalho nos FETs	29
1.4	Transistores de Efeito Campo - Modo de Operação	33
1.5	Como Modular a Função Trabalho de um ISFET	36
1.6	Nanoestruturas Metálicas Como Nanoeletrodos de Porta	38
1.6.1	Nanoestruturas metálicas: propriedades elétricas gerais	40
1.6.2	Propriedades gerais de superfície	44

1.7	Alumina Anódica: Óxido de Porta e Molde para o Crescimento de Nanoestruturas	46
1.7.1	Estresse mecânico e modelo de formação de poros auto-organizados	47
1.7.2	Alumina anódica porosa: Molde para o crescimento de nanoestruturas	48
1.8	Objetivos	52
2	EXPERIMENTAL	54
2.1	Reagentes e Materiais	55
2.2	Métodos e Equipamentos	55
2.2.1	Oxidação	56
2.2.2	Litografia	58
2.2.3	Dopagem	61
2.2.4	Metalização	66
2.3	Procedimentos	69
2.3.1	Layout e fabricação de máscaras de litografia	69
2.3.2	Construção dos ISFETs	69
3	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
3.1	Layout das Máscaras de Litografia Projetadas	93
3.1.1	Regras de projeto	99
3.2	Fabricação dos ISFETs	100

3.2.1	A escolha da orientação cristalográfica do substrato	100
3.2.2	O ajuste da tensão limiar (V_T)	101
3.2.3	Caracterizações de acompanhamento da fabricação dos IS- FETs	102
3.2.4	Caracterização elétrica dos dispositivos formados	132
3.2.5	Caracterização elétrica dos transistores controle	135
3.2.6	Primeiras medidas de pH utilizando os ISFETs produzidos	140
3.2.7	Detecção de glutatona em tempo real	147
4	CONCLUSÕES	153
5	TRABALHOS FUTUROS	159
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	163



CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de técnicas e dispositivos capazes de promover a detecção e a quantificação de espécies químicas e biológicas é de fundamental importância devido ao seu potencial de aplicação em diversos campos tais como, diagnósticos clínicos, desenvolvimento de novas drogas, pesquisas biológicas, proteção ambiental e análise de alimentos. A determinação seletiva de tais espécies é considerada uma ferramenta chave não só para a detecção de interações moleculares, mas também para a aplicação destas em análises clínicas, potencializando assim a descoberta e o desenvolvimento de novos fármacos e fomentando desta forma, o desenvolvimento de métodos cada vez mais sensíveis, capazes de monitorar tais interações *in vivo*.

Neste sentido, diversos métodos são atualmente empregados para a detecção de espécies químicas e macromoléculas biológicas como proteínas, enzimas e ácidos desoxirribonucléicos (DNA) e ribonucléicos (RNA). Entre estes, incluem-se técnicas como ELISA (Enzyme Linked Immunosorbent Assay), o qual é um teste imunoenzimático baseado no reconhecimento específico de antígenos por anticorpos adsorvidos em cavidades existentes em placas porosas. Há ainda técnicas espectrofotométricas^{1,2,3,4,5,6} como absorção atômica, UV-vis, espalhamento Raman e fluorimetria, além de métodos por microbalanças de cristal de quartzo (QCM)^{1,2}, ressonância de plasmons de superfície (SPR)⁷ e mais recentemente sensores ópticos baseados em microcatileveres⁸. Em adição a estas, existem ainda uma série de técnicas consideradas mais simples, mas de igual relevância para a detecção de analitos de interesse, que são as técnicas baseadas nos sensores e/ou biossensores eletroquímicos. Estes

últimos, os quais são dispositivos capazes de fornecer informações analíticas quantitativas e semi-quantitativas utilizando um elemento de reconhecimento biológico na superfície de um elemento de transdução eletroquímica (eletrodo), são classificados em: sensores amperométricos, potenciométricos, condutométricos e/ou impedimétricos^{9,10}.

Os primeiros, são baseados em medidas que envolvem variação de corrente elétrica como sinal gerado na superfície do sensor. Normalmente três eletrodos são necessários para realizar as medidas, um que é o sensor propriamente dito, isto é, o eletrodo de trabalho e que responde ao analito de interesse, outro que serve como eletrodo de referência e um terceiro eletrodo também chamado de contra-eletrodo que pode ser de platina, ouro, carbono vítreo, etc e que completa o circuito. A presença, embora não obrigatória, deste contra-eletrodo assegura ao sistema que a corrente passará somente entre ele e o eletrodo de trabalho, evitando assim que ocorram distúrbios (como eletrólise, por exemplo) no eletrodo de referência.

No caso de sensores potenciométricos, os quais são baseados nos trabalhos de Nernst, o sinal obtido é proveniente da diferença de potencial entre dois eletrodos. Novamente, um dos eletrodos é o que responderá a espécie de interesse, este é também conhecido como um eletrodo íon-seletivo (EIS), pois na maioria dos sensores potenciométricos uma membrana íon-seletiva que incorpora um elemento de reconhecimento específico para um analito de interesse, é empregada na superfície deste eletrodo. Enquanto isto, o outro eletrodo normalmente de Ag/AgCl ou calomelano serve como referência. O princípio para a detecção com estes sensores se baseia nas variações de potencial na superfície do EIS, no qual interações eletrostáticas interfaciais ocorrem durante as medidas.

Além destes, existem ainda os sensores condutométricos e os impedimétricos. Nestes, o sinal desenvolvido na superfície do eletrodo é governado pela capacidade das espécies iônicas em solução conduzirem corrente elétrica. Em líquidos a corrente é conduzida entre os eletrodos pelos íons dissolvidos. A condutância assim, depende da natureza química e do número de íons no meio líquido. A condutância através destes é ainda dependente do tamanho das espécies, uma vez que esta determina a velocidade com que os íons podem se propagar através da solução sob ação de um gradiente de potencial de 1 V/cm. Isto é, a mobilidade dos íons é uma componente de velocidade na direção de uma força elétrica que sobrepõem o movimento randômico dos íons. A mobilidade é ainda influenciada por fatores como pressão e temperatura. O princípio de detecção condutométrica é baseado na capacidade de transporte de carga através da solução. Assim, as medidas de condutância são realizadas medindo-se a resistência entre dois eletrodos colocados dentro desta. Fazendo-se o inverso da lei de Ohm (I/V), é possível então determinar-se a condutância da solução. Todavia, devido a sua pouca seletividade, a condutometria é entre as técnicas citadas a menos aplicada no desenvolvimento de sensores. No caso da espectroscopia de impedância, as medidas as quais são consideradas como o inverso da anterior, outras informações como a resistência à transferência de carga na superfície do eletrodo, resistência da solução entre outras, podem ser obtidas^{9,10}.

Como citado anteriormente, os sensores eletroquímicos são dispositivos relativamente mais simples do que os aparatos utilizados nas técnicas convencionais empregadas para a determinação das respectivas espécies. Todavia, estes são capazes de exibir características tão relevantes quanto os demais métodos, incluindo baixos limites de detecção, fácil es-

tocagem (portáteis) e ainda facilidade de automação. Além destes, uma outra característica atrativa destes dispositivos eletroquímicos, é a sua capacidade de combinação e fabricação utilizando técnicas convencionais da indústria da microeletrônica, empregando para tanto substratos semicondutores como o silício, e abrindo assim, uma janela para a miniaturização e a integração destes com circuitos lógicos, permitindo a construção em massa de dispositivos portáteis para uma rápida análise de monitoramento *in situ*¹¹.

1.1 A Miniaturização e os Microssistemas

Devido a algumas características intrínsecas, como a estabilidade de seu óxido, o silício tornou-se ao longo dos últimos 60 anos o principal substrato para construção de dispositivos eletrônicos como diodos, transistores, capacitores e outros. Adicionalmente, o emprego do silício como substrato, juntamente com o desenvolvimento e o aperfeiçoamento de técnicas de litografia, possibilitou a construção de tais dispositivos em escala micro, sub-micro e atualmente nanométrica^{12,13}.

A importância do silício para a indústria da microeletrônica pode ser exemplificada pelo fato que na atualidade cerca de 75% dos dispositivos eletrônicos são fabricados utilizando-se silício monocristalino, sendo o restante dos dispositivos formados por outros materiais a base de semicondutores III-V, porém também sobre silício¹². Todavia, a evolução nas tecnologias de miniaturização não ficaram somente restritas ao campo da microeletrônica, estendendo-se também a outras áreas e dando origem assim aos microssistemas. Estes, os quais como o próprio nome diz são materiais com dimensões micrométricas, possuem funções relacionadas à forma de sua microestrutura. Estes microssistemas podem combinar

diversos microcomponentes, otimizando-os como um sistema inteiro, de modo que este exerça uma ou diversas funções específicas, como é o caso dos circuitos integrados¹².

Devido a uma falta de padronização da nomenclatura, estes microsistemas apresentam atualmente diversos acrônimos. Na Europa por exemplo, estes são conhecidos como MST (Micro System Technologies), ou tecnologias para microssistemas. Esta é uma denominação um tanto genérica de um conjunto de tecnologias para o desenvolvimento e integração de sensores e outras estruturas tridimensionais em escala micrométrica. Nos Estados Unidos da América, o termo preferido é MEMS (Micro ElectroMechanic Systems), ou seja, sistemas microeletromecânicos. Este termo embora um pouco mais restrito que microssistemas, é no entanto, baseado no acoplamento de pequenos dispositivos que integram também pequenos componentes mecânicos e elétricos em um dado substrato de silício. Os japoneses por sua vez, preferem utilizar o termo micromáquinas em apologia a uma evolução natural da mecatrônica.

Economicamente, a exemplo do início de mercado para a microeletrônica, a qual foi apontada como uma das mais revolucionantes tecnologias para os setores de informação e acabou realmente tornando-se no século passado uma base para a área computacional e das telecomunicações, abrangendo um mercado global de mais de 1 bilhão de dólares, os microssistemas são hoje considerados como uma das tecnologias mais promissoras para o século XXI. De fato, como mostrado na Figura 1.1, o prognóstico de mercado para estes entre 2004 e 2009 aponta para um crescimento anual de 16%, partindo de 12 bilhões de dólares em 2004 para 25 bilhões em 2009¹³.

Novamente, o silício é o substrato amplamente empregado para estes. A escolha

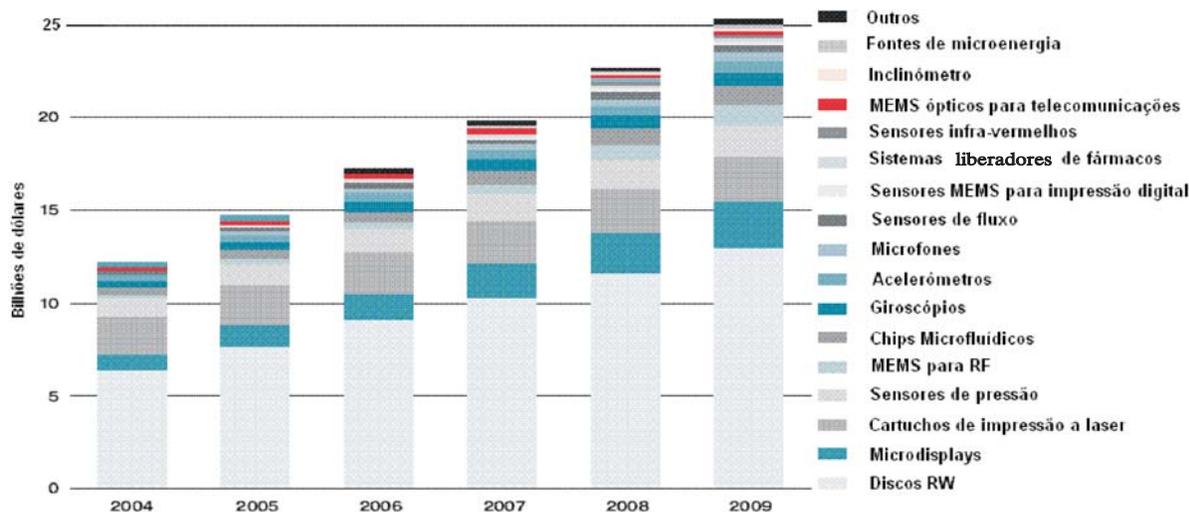


Figura 1.1: Prognóstico de mercado para produtos de natureza MST/MEMS entre os anos de 2004 e 2009. Outros referem-se a microreatores, micromotores, microbombas e afins.

deste como plataforma é decorrente dentre motivos que variam desde seu preço, até sua abundância e excelentes propriedades mecânicas, elétricas e químicas. Mas o principal motivo desta escolha é ainda devido a sua capacidade de integração com circuitos lógicos. Entre as grandes vantagens desta integração, está o modo de produção em massa destes dispositivos, o qual permite a fabricação de grandes quantidades destes componentes, reduzindo assim seu custo final. Além disto, como observado através da Figura 1.1 uma consequência natural é a interdisciplinarietà criada por tais sistemas, fomentando assim a criatividade para o desenvolvimento de novos dispositivos capazes de se adequarem a uma ampla gama de aplicações e mercados. Como exemplos, cita-se os sensores físicos, químicos, térmicos, magnéticos e ópticos. Em alguns casos os microssistemas podem apresentar biocompatibilidade, permitindo desta maneira a fabricação de biochips, com aplicações em medicina e biologia.

1.1.1 Os microssensores

História

Historicamente, o emprego do silício como substrato para a construção de um sensor eletroquímico em escala miniaturizada, ocorreu pela primeira vez no final da década de 60 na Universidade de Stanford na Califórnia, com Wise e colaboradores¹⁴. O dispositivo fabricado naquela ocasião era baseado em medidas amperométricas e fora especificamente designado para medidas eletrofisiológicas. A inovação implementada por este consistiu na fabricação e no uso de três microeletrodos de ouro, cuja largura e o comprimento eram de 0,2 mm e 5 mm, respectivamente, e as distâncias entre os eletrodos variavam entre 10 mm e 20 mm. Tais estruturas, foram construídas sobre lâminas de silício de 50 μm de espessura utilizando as técnicas convencionais e já bem estabelecidas para a microfabricação na época. Para tanto, técnicas de oxidação, litografia, corrosão e por fim evaporação do metal sobre as áreas definidas previamente pela litografia, foram empregadas nesta seqüência para a construção dos multieletrodos sobre a plataforma de silício, a qual posteriormente foi então conectada a um circuito integrado equivalente, possibilitando assim com que o desempenho do sensor fosse avaliado.

Quase na mesma época, na Universidade de Twente, em Enschede na Holanda, um outro tipo de sensor a base de silício e também em escala miniaturizada em comparação aos existentes na época, foi desenvolvido. Este de fato, diferentemente do sensor desenvolvido por Wise e co-autores, foi construído baseado nos princípios elétricos de dispositivos eletrônicos sensíveis ao efeito de campo em sua superfície, que como proposto, poderiam então monitorar eletricamente a detecção de espécies químicas e ou biológicas.

Pioneiro nesta nova linha de sensores, Piet Bergveld descreveu em 1970 que transistores de efeito de campo (FETs) poderiam ser configurados como sensores ou biossensores, no quais seu princípio de detecção é baseado no efeito de campo gerado por espécies eletricamente carregadas na superfície do transistor¹⁵. A este novo tipo de sensor, Bergveld atribuiu o nome de transistor de efeito de campo sensível a íons, ou ISFET. Estes, foram então categorizados como sensores potenciométricos, uma vez que o potencial na superfície do transistor sensível a íons é medido em relação a um eletrodo de referência convencional como Ag/AgCl. Desta forma, a resposta analítica do sensor deve seguir a equação de Nernst, a qual é mostrada abaixo:

$$E = const. + \frac{RT}{nF} \ln a_i \quad (Eq.1)$$

Esta, indica que a diferença de potencial registrada entre dois eletrodos é devido a formação de uma dupla camada elétrica devido aos íons presentes em sua superfície, e a soma da queda de potencial dentro desta em cada uma das junções dos respectivos eletrodos. Assim, o sinal de interesse deve ser proveniente de apenas uma contribuição local e isolada de outras espécies que possam contribuir para a soma da diferença de potencial. O problema, entretanto, é que os potenciais somente podem ser medidos se eles fizerem parte da entrada do circuito, o qual deve possuir um amplificador para detectar tal diferença.

Desta maneira, registrando a partir da dupla camada não o potencial correspondente, mas a densidade de cargas na superfície do sensor, é possível detectar de forma separada as atividades daqueles íons presentes na interface solução/superfície do eletrodo. Assim, a proposta de Bergveld para o desenvolvimento e aplicação de sensores baseados em tran-

sistores de efeito de campo, abriu a possibilidade de medir a atividade local de íons, de forma que esta não fosse afetada pela queda de potencial, resultante da contribuição de íons interferentes dentro da dupla camada. Adicionalmente, devido ao seu tamanho reduzido, normalmente da ordem de poucos micrometros, os transistores de efeito de campo poderiam ser configurados simultaneamente como sensores e amplificadores na ponta de um microeletrodo.

1.1.2 ISFETs e MOSFETs

Os ISFETs construídos por Bergveld seguiram a mesma metodologia usada para a fabricação de transistores de efeito de campo de metal-óxido-semicondutor (MOSFETs). De fato, o próprio ISFET é na verdade um MOSFET, onde a única diferença é a ausência de um eletrodo na porta do ISFET. Na Figura 1.2 é mostrada uma representação esquemática de um MOSFET e um ISFET.

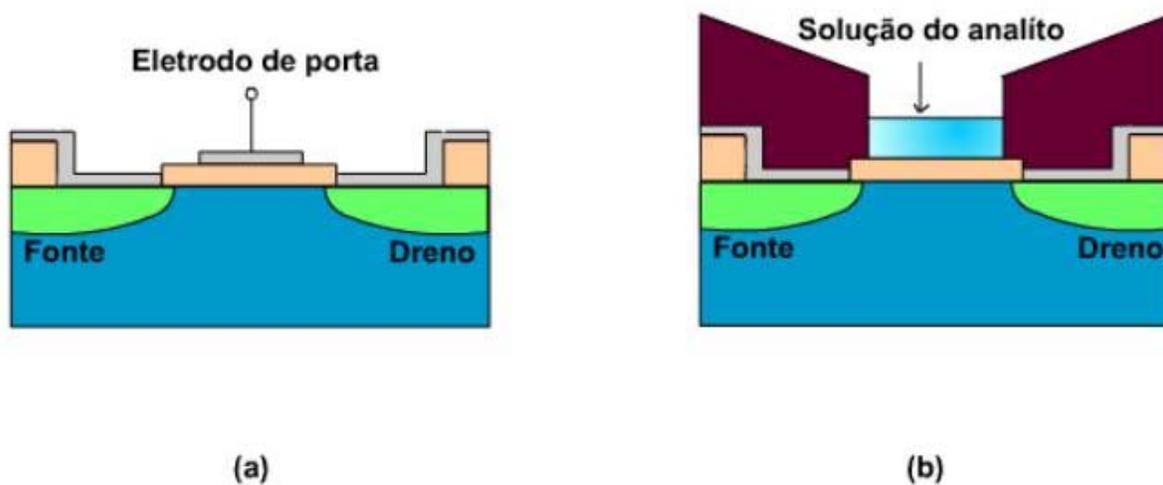


Figura 1.2: Representação de um MOSFET(a) e um ISFET(b)

Como pode ser observado, ambos transistores são formados sobre um substrato de

silício com conexões para os terminais de fonte (F) e dreno (D) e uma camada de dióxido de silício (SiO_2) sobre a porta dos transistores. Na configuração normal de um MOSFET, o óxido da porta é ainda coberto com um metal, o qual servirá durante a operação do dispositivo como um eletrodo de porta, que por sua vez tem a função de induzir ou não a formação de um canal condutor entre os terminais de fonte e dreno. Esta indução de campo pode, entretanto, ser realizada por outras fontes, sendo uma destas a dupla camada formada por íons na interface óxido/silício. Isto então sugere, que não explicitamente um potencial através de um eletrodo de porta é necessário para induzir a formação de um canal condutor entre fonte e dreno. Esta indução pode ser também realizada pela carga no óxido sobre a porta do transistor, a qual por sua vez pode ser controlada pela imersão de um ISFET em uma solução contendo espécies iônicas.

Quando imerso em uma solução aquosa, o dióxido de silício que recobre a porta do ISFET tem propriedades de hidratação similares às das membranas de vidro dos eletrodos sensíveis ao pH. Nestas, uma dupla camada será formada na interface óxido/solução, e logo, caso a espessura do óxido seja pequena, isto é, da ordem de poucas centenas de nanômetros, esta dupla camada irá induzir a formação de um canal condutor entre os terminais de fonte e dreno. A formação deste último, no entanto, depende da atividade das espécies iônicas na solução adjacente ao óxido. Logo, uma mudança na atividade dos íons irá ser medida como uma mudança na condutância do canal. Uma importante diferença deste em relação aos métodos convencionais para a detecção de espécies, é a não necessidade do uso de um eletrodo de referência, no caso do monitoramento ser realizado controlando-se não o potencial mas sim a condutância do canal formado entre fonte e

dreno.

A primeira aplicação para estes pequenos dispositivos foi para a medida da atividade de espécies como Na^+ e K^+ durante seus efluxos ao redor dos nervos. Esta, foi publicada pelo próprio Bergveld poucos anos depois de sua primeira publicação sobre ISFETs¹⁶. Na mesma época, o grupo de Wise na Universidade de Stanford, independentemente desenvolveu um dispositivo similar, o qual foi então descrito através de uma publicação em 1974¹⁷. Após estas publicações históricas, uma série de outras baseadas também em pesquisas com ISFETs e dispositivos de mesma natureza vieram a ser divulgadas^{18,19,20,21,22}.

1.2 ISFETs: Arquitetura e a Física do Estado Sólido

Na Figura 1.3 é mostrada a representação da configuração normal de um ISFET²².

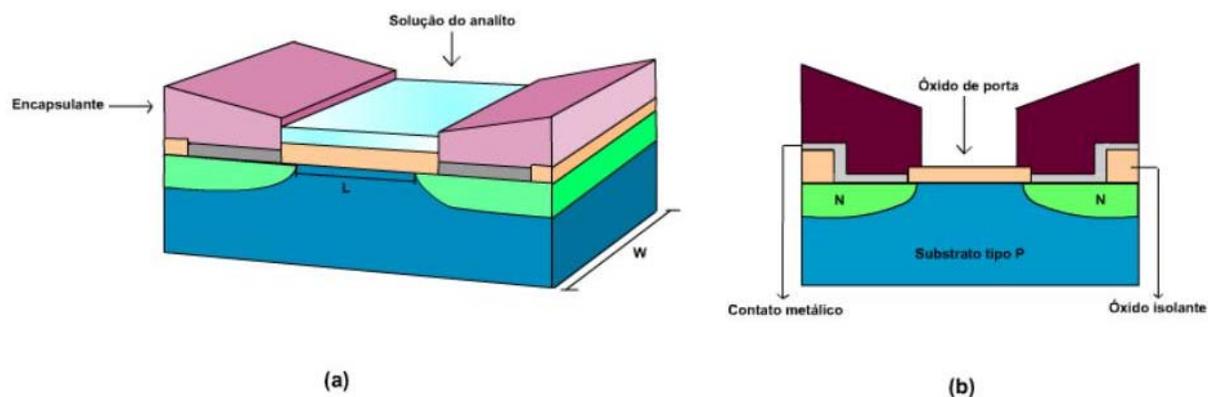


Figura 1.3: Configuração usual de um ISFET já encapsulado mostrado em (a) três dimensões e (b) através de vista transversal.

Como mencionado anteriormente, um ISFET é construído usando a mesma tecnologia aplicada na construção de um MOSFET. Basicamente, o arranjo normal deste dispositivo

tem a seguinte configuração: Fonte/Porta/Dreno. Dentro desta configuração, o transistor pode ainda por sua vez ser classificado em NPN ou NMOS e PNP ou PMOS, onde ambos são distinguidos de acordo com a natureza de cada dopante nos terminais de fonte e dreno. No caso de uma configuração NPN, as regiões de fonte e dreno são usualmente formadas por arsênio e/ou fósforo, os quais são elementos que possuem em relação ao silício, um elétron a mais em sua camada de valência, sendo estes caracterizados como dopantes do tipo n, pois uma carga negativa é gerada na rede de átomos de silício. Enquanto isto, em uma configuração PNP, a fonte e o dreno são normalmente constituídos por boro, o qual ao contrário dos elementos da família VA, tem três elétrons em sua camada de valência, ou seja, um a menos do que os elementos da família IVA, o que em termos físicos implica na geração de uma carga positiva na rede de ligações entre os átomos de silício, daí a denominação tipo p²³.

Quando em um processo ambos tipos de transistores são contruídos e configurados dentro de um mesmo circuito, este é então conhecido como um processo CMOS (complementary metal-oxide-semiconductor), ou metal-óxido-semicondutor complementar. Aparte destas, tecnologicamente a configuração NMOS (NPN) tem algumas vantagens sobre a configuração PMOS (PNP), isto é, transistores NMOS podem ser construídos em escalas menores, além ainda de operarem de modo mais rápido²⁴.

1.2.1 Geometria vs propriedades elétricas

Um outro ponto importante é a configuração geométrica do transistor, a qual no caso da construção de um dispositivo baseado na mesma tecnologia usada na fabricação de um

MOSFET, as dimensões de fonte e dreno são as mesmas, isto é, o transistor é simétrico. Adicionalmente, as dimensões de largura (L) e comprimento (W) desempenham uma importante função nos valores de transcondutância (g_m) do transistor. Por exemplo, altos valores de transcondutância em um MOSFET e ou ISFET podem ser alcançados com transistores apresentando curtas dimensões de L mas longas de W ^{23,24}.

1.2.2 O óxido de porta e a performance do transistor

Uma das características mais importantes e também um desafio nos dias atuais para a indústria da microeletrônica, é o óxido de porta do transistor. Este pode também ser considerado como a ferramenta chave para o funcionamento do dispositivo. Em ISFETs, o óxido de porta normalmente utilizado é o SiO_2 , mas outros como Al_2O_3 , Ta_2O_5 e Si_3N_4 são também utilizados²². Duas características deste óxido são essenciais no funcionamento do transistor, a primeira delas refere-se a constante dielétrica do material utilizado, os preferidos normalmente são aqueles extremamente dielétricos ou como também são conhecidos, materiais de K elevado, exemplos destes são o óxido de háfnio (HfO_2) e o titanato de estrôncio (SrTiO_3).

A espessura destes materiais é o outro fator limitante, finas camadas de óxido são recomendáveis para que este possa isolar as portas dos minúsculos transistores. Bergveld por exemplo, em seu ISFET reportado em 1970, utilizou como óxido de porta o SiO_2 com uma espessura de 100 nm. A importância destes está baseada no comportamento elétrico que este óxido deve exercer na porta do transistor, isto é, no caso de um MOSFET o eletrodo de porta e o corpo do transistor formam um capacitor de placas paralelas. Durante sua

operação, uma tensão positiva aplicada na porta faz com que cargas positivas se acumulem na parte de cima da placa do capacitor, ou seja, no eletrodo de porta. Paralelamente, cargas negativas se acumularão na placa de baixo, iniciando assim a indução da formação de um canal condutor entre fonte e dreno. Portanto, um campo elétrico está atuando na direção vertical, e é esse campo que controla a quantidade de cargas no canal²⁴. Logo, ele determina a condutividade e, por sua vez, a corrente que circulará quando uma tensão for aplicada entre os terminais de fonte e dreno. Sem a formação deste canal condutor, o transistor não opera, isto pois, o caminho entre a fonte e o dreno apresenta uma resistência da ordem de $10^{12} \Omega$.

Desta forma, finas camadas do óxido de porta permitem com que potenciais menores sejam aplicados para a formação deste canal condutor, o que para indústria da microeletrônica isto representa uma economia em termos de energia e também um ganho de velocidade no chaveamento do transistor^{23,24}. O mesmo é também estendido ao ISFET, o qual embora não possua eletrodo de porta, mas tem sua condutividade no canal modulada pelo potencial eletroquímico da solução adjacente a esta.

1.2.3 ISFETs: Isolamento

A metalização dos terminais de fonte e dreno e o conseqüente isolamento elétrico destes é a última etapa durante a construção do ISFET. Os contatos elétricos destes ou as regiões de *pad*, assim como estes também são chamados, devem estar o mais longe possível da região da porta do transistor, isto com o intuito não só de proporcionar um fácil encapsulamento das regiões de fonte e dreno mas também para evitar um curto circuito entre estas.

Para tanto, "trilhas" de algum material condutor, normalmente alumínio, são desenhadas e configuradas para estabelecer contato elétrico com estas regiões.

No caso de um MOSFET, uma terceira trilha de contato ligando o eletrodo de porta do transistor é também produzida. O mesmo, entretanto, não acontece em um ISFET, uma vez que o potencial na porta do transistor é estabelecido através do potencial eletroquímico de uma fase líquida ou gasosa sobre este. Todavia, o desafio deste último é justamente como conduzir uma fase, seja ela líquida ou gasosa, sobre apenas a região de porta do sensor, sem que haja contato com os terminais laterais de fonte e dreno²². Este foi na verdade um dos grandes problemas encontrados durante a construção e operação dos primeiros ISFETs. Todavia, com o recente desenvolvimento dos microssistemas e o uso de técnicas litográficas, muitas destas dificuldades estão sendo superadas. Como exemplos destes, cita-se os recentes avanços na fabricação de microcanais empregando o polímero polidimetilsiloxano (PDMS)^{25,26}, o qual além de apresentar excelentes propriedades elásticas, demonstra ainda capacidade de biocompatibilidade, podendo assim ser utilizado como encapsulante em biochips implantáveis.

1.2.4 ISFET: Conceitos físicos

O princípio de funcionamento de um ISFET é baseado nas propriedades físicas do semicondutor utilizado em sua construção. Portanto, para uma discussão mais detalhada a respeito do seu funcionamento elétrico, alguns conceitos clássicos sobre a física do estado sólido devem ser previamente considerados.

Semicondutores: Conceitos gerais

As propriedades eletrônicas dos materiais sólidos são usualmente descritas baseando-se no modelo de bandas, o qual declara que no estado sólido os orbitais dos átomos estão espaçados por uma pequena distância de modo a formar bandas contínuas de energia, e não mais níveis de energia.

Modelo de Bandas

Este descreve ainda que, os orbitais preenchidos mais externos formam uma banda conhecida como banda de valência (E_v), enquanto seus antiorbitais vazios formam uma outra banda conhecida como banda de condução (E_c). De um modo geral, estas bandas são separadas por uma região denominada como uma banda proibida (banda gap - E_{bG}), a qual usualmente tem sua energia descrita em unidades de elétronvolts (eV). A magnitude desta última governa as propriedades elétricas e ópticas dos materiais sólidos. Por exemplo, quando a energia da banda proibida for muito pequena, isto é, $E_{bG} \ll \kappa T$ (sendo o produto κ a constante de Boltzmann, a qual corresponde a 0.026 eV quando a temperatura T é igual 0 K), as bandas de condução e valência praticamente se sobrepõem, e o material apresenta excelentes propriedades condutoras^{23,27}. Exemplos destes são os metais como Cu, Ag e Au. Nestes, como as bandas praticamente se sobrepõem, os elétrons podem se mover facilmente através destas necessitando para tanto apenas de uma pequena energia de ativação.

Por outro lado, no caso das bandas de valência e condução apresentarem uma distância relativamente considerável ($E_{bG} > 3.0$ eV), de modo que os elétrons ocupem apenas esta-

dos preenchidos, o material não apresentará propriedades condutoras e logo não responderá a nenhum campo elétrico. Agora, caso as bandas de valência e condução do sólido apresentem-se separadas por uma energia de banda gap entre 0.6 e 2.9 eV, a primeira delas não estará totalmente preenchida e do mesmo modo a banda de condução não estará totalmente vazia. Isto ocorre pois, elétrons podem através de excitação térmica deixar a banda de valência e ocupar assim estados de energia na banda de condução. Esta excitação dos elétrons a partir da banda de valência gera nestas vacâncias, também denominadas como lacunas que podem se mover através desta banda devido ao rearranjo dos elétrons nesta. Estes elétrons excitados (livres) e as lacunas, as quais são carregadas positivamente vivem em equilíbrio dinâmico, podendo assim serem aniquilados por recombinação. Usualmente, estes são também chamados de portadores de carga. Naturalmente, os dois únicos elementos que em seu estado puro são semicondutores, são o Si ($E_{bG}=1,1$ eV) e o Ge ($E_{bG}=0,7$ eV). Em seu estado puro, estes são denominados como semicondutores intrínsecos, pois na maioria dos casos os elétrons só podem deixar a banda de valência e ocupar a banda de condução através de excitação térmica²³.

Dopagem

Este processo de excitação pode também ser facilitado pela introdução de impurezas (dopantes) consideradas aceitadoras ou doadoras junto a rede cristalina de um destes semicondutores, formando desta forma um semicondutor do tipo extrínseco. Desta maneira, impurezas ou dopantes pertencentes a família VA da tabela periódica comportam-se, quando substituídos junto a rede cristalina do semicondutor, como doadores de elétrons,

introduzindo assim um nível de energia E_D logo abaixo da banda de condução (Figura 1.4 (a)). A diferença de energia entre este nível introduzido e a banda de condução do semiconductor é de apenas cerca de 50 meV. À temperatura ambiente, muitos destes átomos doadores estão ionizados, isto é, seus elétrons estão em E_c enquanto cargas positivas e isoladas são formadas em E_D (Figura 1.4(a))²⁷.

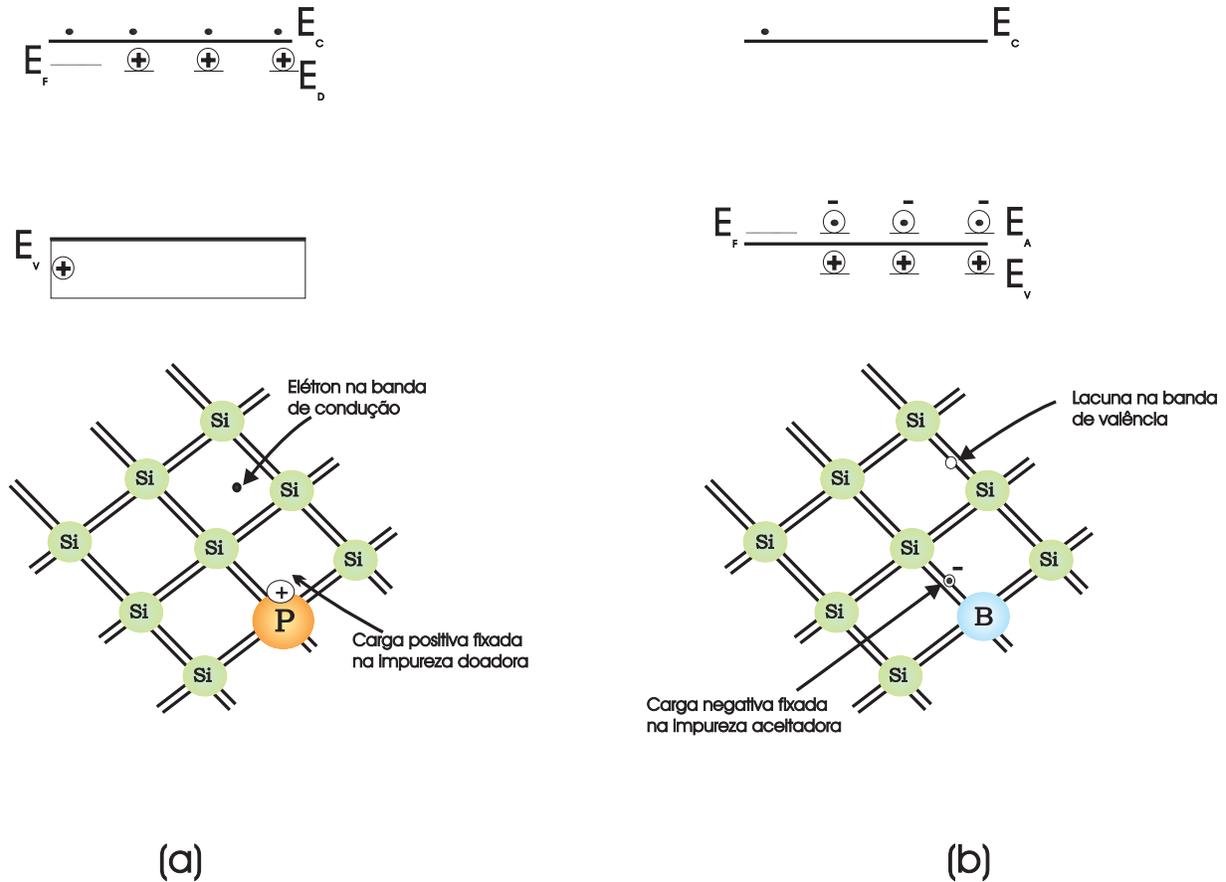


Figura 1.4: (a) Inserção de impureza do tipo n junto a rede de átomos de Si e a introdução de um nível E_D de energia logo abaixo de E_C . (b) Dopagem com impureza do tipo p e introdução de um nível E_A logo acima de E_V .

Caso a quantidade de dopantes seja de 1 ppm, a densidade de doadores, N_D , é de aproximadamente $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, sendo esta também a densidade de elétrons n na banda de condução. Neste caso, a condutividade elétrica do semiconductor pode ser claramente

atribuída aos elétrons n em E_c , os quais são também chamados de portadores majoritários. As lacunas, as quais tem uma pequena contribuição na condutividade do material são chamadas de portadores minoritários, assim um semiconductor dopado com átomos doadores é chamado de um semiconductor do tipo n ²⁷.

Por outro lado, se impurezas como boro forem introduzidas junto a rede cristalina do semiconductor, um nível de energia E_A será criado logo acima da banda de valência (Figura 1.4(b)). Como dopantes desta natureza apresentam um elétron a menos em sua banda de valência em relação ao silício, sítios aceitadores de elétrons são criados em E_A . Desta forma, elétrons da banda de valência dos átomos de Si são através de excitação térmica, excitados para estes sítios, criando consecutivamente lacunas que podem se deslocar livremente pela banda de valência do semiconductor. De um modo geral, dopantes pertencentes a família IIIA são concebidos como impurezas aceitadoras, e logo a densidade de aceitadores, n_A , é também a mesma da densidade de lacunas geradas na banda de valência. Neste caso, as lacunas são os portadores majoritários, enquanto os elétrons são os minoritários, sendo o semiconductor do tipo p ²⁷.

Os semicondutores e o nível de Fermi

Um importante conceito na descrição de materiais semicondutores é o nível de Fermi (E_F), o qual é definido como a energia onde a probabilidade de ocupação de um nível de energia (E) por um elétron no 0 K é 1/2. Matematicamente, o nível de Fermi pode ser descrito através da seguinte função de distribuição de Fermi-Dirac²³:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-E_F)/\kappa T}} \quad (Eq.2)$$

Conforme esta, quanto maior a temperatura, mais gradual torna-se a variação da função. Isto pois, no 0 K todos os elétrons buscarão ocupar os estados de mínima energia, assim o número total de estados com energia menor que o nível de Fermi deve ser igual ao total de elétrons no sistema sendo a probabilidade de ocupação destes igual a 1. Caso $E = E_F$, a função $f(E)$ é igual a 1/2, pois elétrons podem agora ser encontrados em E ou E_F . Todos os estados com energia acima de E_F estarão desocupados e portanto com probabilidade de ocupação igual a zero. Ao aumentar a temperatura do material, alguns dos elétrons receberão energia térmica oriunda da vibração da rede de átomos e conseqüentemente ocuparão estados de energia maior, deixando assim seus estados originais desocupados. Em um semiconductor, o nível de Fermi ocorre dentro da banda proibida, de modo que para um semiconductor intrínseco (não degenerado), a E_F ocorre aproximadamente no meio da banda proibida, assim como mostrado na Figura 1.5(a).

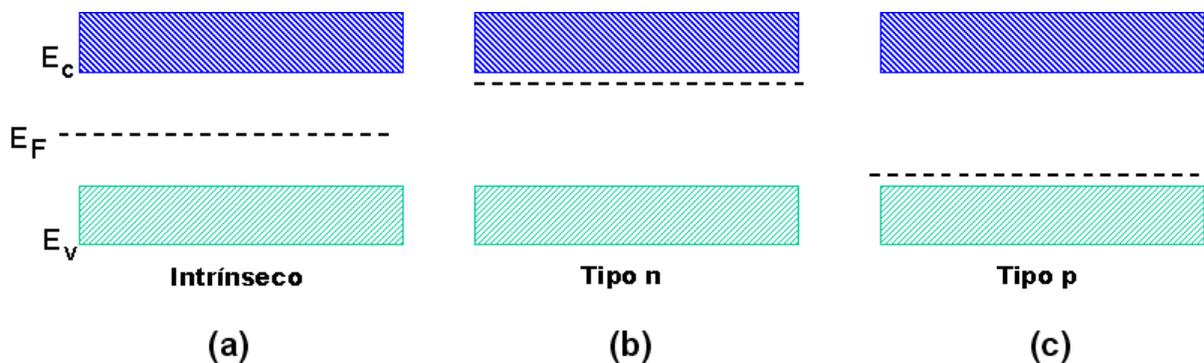


Figura 1.5: Representação da variação do nível de Fermi com a dopagem do semiconductor

Um outro ponto chave, é a natureza do dopante, isto é, a dopagem influencia a posição do nível de Fermi dependendo do tipo de dopante. Dopagens com elementos do grupo

VA resultam numa variação do nível de Fermi em direção a banda de condução (Figura 1.5(b)). Esta mudança é consistente com o fato que a probabilidade de ocupação dos níveis de energia próximos da banda de condução deve ser maior. Da mesma forma, porém com deslocamento do nível de Fermi em direção contrária, ocorre quando o semiconductor é dopado com elementos do grupo IIIA da tabela periódica, conforme mostrado na Figura 1.5(c). Ainda, conforme a concentração de dopantes aumenta, como pode ser quantificado através do número de portadores de carga móvel por cm^3 , a E_F desloca-se cada vez mais para próximo das bandas de valência ou condução^{23,27}.

1.2.5 O nível de Fermi e os potenciais de interface

O nível de Fermi em um semiconductor pode ser também identificado num modo mais termodinâmico, de modo que as propriedades eletrônicas do semiconductor no estado sólido possam ser correlacionadas com aquelas de outros meios em outros estados físicos, como por exemplo o seu contato com um líquido. Para tanto, uma descrição mais física para considerações experimentais da energia de Fermi, é assumir esta última como a energia média dos elétrons disponíveis entre os vários níveis de energia. Neste momento é importante salientar que a densidade de elétrons, isto é, o número de elétrons por unidade de volume em um semiconductor é função da densidade de estados, ou seja, do número de estados permitidos num alcance de energia por unidade de volume.

Experimentalmente, estas considerações são extremamente valiosas uma vez que o nível de Fermi dos semicondutores e dos metais depende de um outro parâmetro físico, a função trabalho (Φ) do material. Esta última é definida como a energia necessária para

remover um elétron do nível de Fermi e excitá-lo para o nível de vácuo, no qual por convenção assume-se que o potencial elétrico das cargas é igual a zero. Para uma interface sólido/líquido, a função trabalho da fase líquida é uma função do potencial eletroquímico das espécies em solução, desta forma, para uma condição de equilíbrio entre as duas fases, o nível de Fermi de ambas deve ser igual, ou seja^{27,28,29}:

$$E_F^L = E_F^S \quad (Eq.3)$$

onde, E_F^L e E_F^S representam o nível de Fermi das fases líquida e sólida, respectivamente. Nesta condição, equivale dizer que o potencial eletroquímico dos elétrons é igual em ambas as fases, ou que a energia média dos elétrons transferíveis é a mesma nas duas fases. Todavia, quando um sólido não-polarizado é colocado em contato com uma solução, os níveis de Fermi das duas fases não serão iguais, e logo um campo elétrico se desenvolverá na interface entre estas fases. Uma igualdade ou equilíbrio é apenas obtido quando ocorre a transferência de elétrons entre ambos estados, com elétrons fluindo a partir da fase com maior energia (nível de Fermi mais alto) para a fase com menor energia (nível de Fermi mais baixo). Este fluxo de elétrons faz então com que a diferença de potencial entre as duas fases mude de forma substancial.

Nesta interface sólido/líquido, assume-se ainda que a uma distância de aproximadamente 10 nm da superfície do sólido, esta diferença de potencial não influencia mais no movimento das cargas. Sendo o potencial elétrico a partir desta pequena distância da superfície chamado de potencial de Volta (θ), onde conseqüentemente a energia de uma carga unitária aumenta por $E = -q(\theta)$ (Eq. 4), a qual corresponde à energia de Volta.

Fisicamente, na fase sólida a diferença entre a energia de Fermi e a energia de Volta é definida como a função trabalho (Φ), a qual é expressa como

$$\Phi = E_F - q(\theta) \quad (Eq.5)$$

Na Figura 1.6 é ilustrado esquematicamente um diagrama com as diferenças dos níveis de energia na interface sólido/líquido²⁹, com uma percepção dos potenciais de interface vistos a partir do sólido.

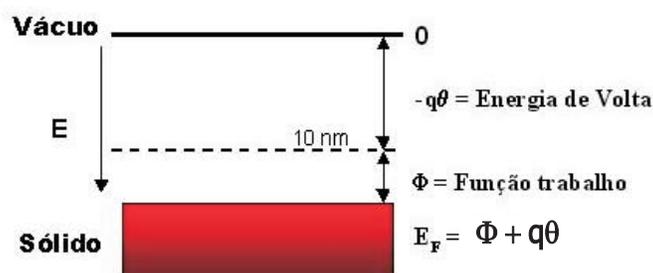


Figura 1.6: Diferença nas energias superficiais de uma interface sólido/líquido

Analogamente, mas agora com uma percepção dos potenciais vistos a partir do líquido, considerando o movimento de uma carga até uma distância de cerca de 10 nm sobre a superfície do sólido, e assumindo-se que esta carga (q) consiste de 1 mol de íons possuindo uma carga de F (constante de Faraday = qN_a) Coulombs, possivelmente com uma magnitude de carga maior por íon do que a unidade q , devido a valência z_i do íon. A energia de Volta é assim igual a $z_i F(\theta)$ e como resultado a função trabalho é dividida em dois componentes: O primeiro deles refere-se ao ganho de energia devido a reorientação dos dipolos moleculares, o qual ocorre em função das atrações eletrostáticas. Este componente é chamado de energia de superfície e é expresso como $z_i F\chi$, sendo χ o potencial de su-

perfície. A soma dos potenciais de Volta e também de superfície é chamada de potencial Galvani^{28,29},

$$\phi = \theta + \chi \quad (\text{Eq.6})$$

A carga movida até esta promoverá uma reorientação da estrutura do líquido. Esta interação tem uma natureza química e a correspondente energia para 1 mol de carga é chamada de potencial químico do líquido (μ_i) (segundo componente da função trabalho), assim a função trabalho pode ser escrita como a soma do potencial químico do líquido e a energia de superfície deste

$$\Phi = \mu_i + z_i F \chi \quad (\text{Eq.7})$$

O potencial químico por sua vez é uma função da concentração das espécies envolvidas, e pode ser escrito conforme o seguinte:

$$\mu_i = \mu_i^o + RT \ln(f_i c_i) = \mu_i^o + RT \ln a_i \quad (\text{Eq.8})$$

onde, R representa a constante dos gases e a_i a atividade das espécies de interesse. Os demais termos possuem seu significado usual. É válido ainda lembrar que a concentração c_i e a atividade a_i são relacionadas pela expressão $a_i = f_i c_i$ (Eq. 9), com f_i sendo o coeficiente de atividade. Em soluções muito diluídas $f_i = 1$, mas para soluções mais concentradas $f_i < 1$. O potencial químico padrão para $a_i = 1$ é representado por μ_i^o . Assim, a energia total requerida para mover 1 mol de cargas até uma distância de 10 nm da superfície do

sólido é dada por

$$\bar{\mu}_i = \mu_i + z_i F \phi \quad (Eq.10)$$

sendo $\bar{\mu}_i$ o potencial eletroquímico das espécies. Colocando agora duas soluções em contato de modo que estas não se misturem, devido por exemplo a obstrução mecânica com uma membrana, a qual é permeável somente a pequenos íons, os potenciais eletroquímicos $\bar{\mu}_i$ dos íons irão tornar-se iguais, ou seja, $\bar{\mu}_{i1} = \bar{\mu}_{i2}$, resultado em um potencial interfacial

$$\phi_1 - \phi_2 = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{a_{i2}}{a_{i1}} \right) = \frac{RT}{z_i F} \ln \left(\frac{f_2 c_{i2}}{f_1 c_{i1}} \right) \quad (Eq.11)$$

A Equação 11, a qual é basicamente a equação de Nernst, forma a base para muitos sensores potenciométricos como os EIS e os próprios ISFETs. Em tais casos, uma das concentrações é mantida constante em uma membrana (EIS) ou em uma superfície (ISFET), resultando em uma diferença de potencial equivalente a 59 mV/decada a temperatura ambiente para íons monovalentes específicos aos quais o sensor é seletivo. É importante salientar, que a origem da Equação 11 vem do equilíbrio termodinâmico através das fases em ambos lados da interface das soluções, e a função trabalho destas fases é então

$$\Phi = \bar{\mu}_i + RT \ln(f_i c_{i1}) + z_i F \chi \quad (Eq.12)$$

Esta demonstra que a função trabalho depende não somente da concentração c_i mas também dos termos $\ln f_i$ e χ . Em casos nos quais os valores de $\ln f_i$ e χ são funções de c_i , um desvio a partir de 59 mV/década irá ser observado. Por outro lado, dependências de

f_i e χ em função de um parâmetro externo podem também ser exploradas como possibilidades para controlar a função trabalho, conduzindo assim para um novo conceito, isto é, a modulação da função trabalho. Esta por sua vez, pode ser estabelecida pela modulação dos parâmetros químicos e eletroquímicos dos íons (os dois primeiros termos da Equação 12) ou pela energia de superfície (o último termo da Equação 12).

Para a modulação através dos parâmetros químicos e eletroquímicos, é essencial que as espécies a serem medidas penetrem o interior do material, enquanto para a modulação superficial apenas a superfície do sensor deve ser alcançada. Desta forma, como as funções trabalho podem ser medidas facilmente a partir da estrutura de um MOSFET, praticamente todos os sensores baseados no conceito da modulação da função trabalho são do tipo FET^{28,29}.

Um dos primeiros grupos a explorar esta possibilidade foi o grupo de Lundström³⁰, o qual construiu um FET sensível a hidrogênio molecular. O dispositivo na verdade era um MOSFET com o eletrodo de porta sendo uma fina de camada de paládio (Pd). A escolha deste foi devido as propriedades catalíticas do metal. Lundström e colaboradores mostraram que a quantidade de hidrogênio que é adsorvido e que difunde-se para dentro do Pd é muito baixa para influenciar a função trabalho, porém, de outra maneira, os átomos adsorvidos na interface Pd/SiO₂, formam um dipolo que influencia a parte da energia superficial $q\chi$ (eletroafinidade) da função trabalho. A magnitude desta modulação depende portanto, do número de sítios de adsorção disponíveis por unidade de área na interface Pd/SiO₂.

1.3 Propriedades Elétricas: A Função Trabalho nos FETs

A modulação da função trabalho na porta de um FET pode ser compreendida de forma mais simplificada através de uma estrutura MOS (Metal-Óxido-Semicondutor) como a mostrada na Figura 1.7(a) abaixo²³.

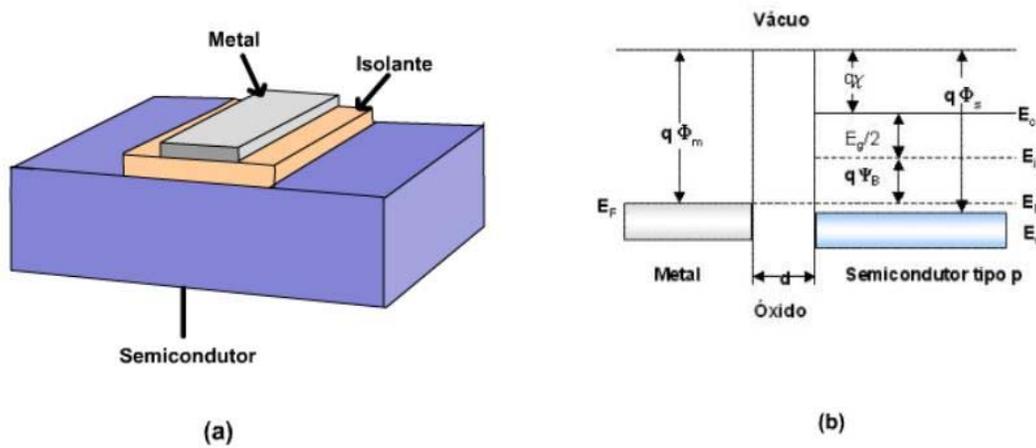


Figura 1.7: Estrutura física de um MOS (a) e o seu respectivo diagrama de bandas de energia para um modelo ideal (b)

O diagrama de energia para o respectivo MOS formado por um semicondutor tipo p sem tensão aplicada no metal ($V = 0 \text{ V}$) é mostrado na Figura 1.7(b). Nesta, Φ_M representa a função trabalho para o metal e Φ_S para o semicondutor. Esta mostra também o parâmetro de eletroafinidade ($q\chi$), o qual é a diferença entre a banda de condução e o nível de vácuo no semicondutor, e $q\psi_B$ que representa a diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível de Fermi intrínseco (E_i). Assim sem polarizar o dispositivo, ou seja, com $V = 0 \text{ V}$ a diferença de energia entre a função trabalho do metal e a do semicondutor é zero ($\Phi_{MS} =$

0), conforme demonstrado abaixo

$$\Phi_{MS} = (\Phi_M - \Phi_S) = \Phi_M - \left(q\chi + \frac{E_g}{2} + q\psi_B \right) = 0 \quad (Eq.13)$$

onde a soma dos três itens entre parêntesis representa a função trabalho do semicondutor. Para um MOS ideal, isto significa que sem tensão aplicada, as bandas de energia são planas. As únicas cargas que existem no MOS sob condições de polarização são aquelas no semicondutor e aquelas iguais mas de sinal oposto na superfície do metal adjacente ao óxido. Ainda, mesmo sobre condição de polarização cc (corrente contínua) a resistividade do óxido é infinita e nenhuma corrente pode ser transportada através deste. Agora quando o MOS é polarizado com tensões positivas ou negativas, três casos podem ocorrer na superfície do semicondutor. Para o caso do semicondutor tipo p, quando uma tensão V menor do que 0 V for aplicada ao metal, um excesso de portadores de cargas positivas (lacunas) irão se acumular na interface SiO_2/Si . Neste caso, as bandas próximas a superfície do semicondutor serão curvadas para cima como mostrado na Figura 1.8(a).

Como para um MOS ideal nenhuma corrente flui independentemente da tensão aplicada, o nível de Fermi no semicondutor permanecerá constante. A curvatura para cima das bandas de energia na superfície do semicondutor causará um aumento na diferença de energia entre E_F e E_i , resultando assim numa acumulação de portadores (lacunas) na interface óxido/semicondutor. Agora quando uma pequena tensão positiva é aplicada ao MOS, as bandas de energia próximas a superfície do semicondutor serão curvadas para baixo e a maioria dos portadores são depletados (Figura 1.8(b)). Este é então conhecido como caso de depleção. Se esta tensão for aumentada ainda mais, as bandas de energia se

curvarão ainda mais para baixo, de modo que o nível de Fermi intrínseco na superfície irá cruzar o nível de Fermi, assim como mostrado na Figura 1.8(c).

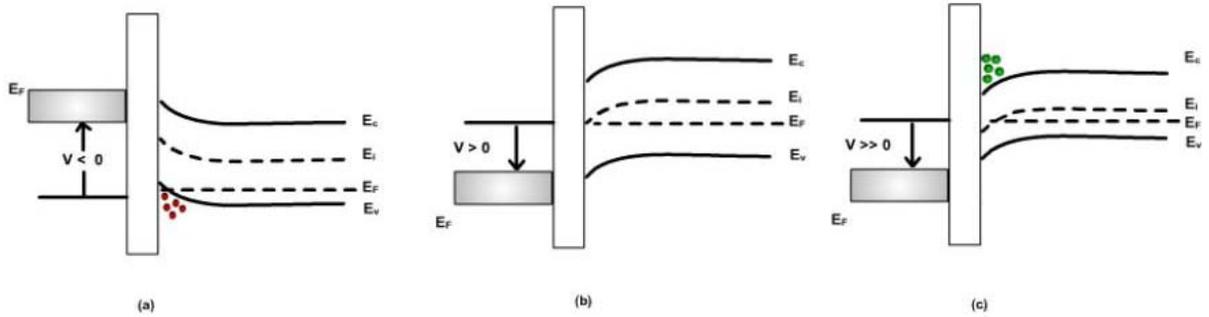


Figura 1.8: Variação das bandas de energia durante a polarização de um MOS apresentando os casos de: (a) acumulação, (b) depleção e (c) inversão.

Isto significa que, tensões positivas começam a induzir um excesso de cargas negativas (elétrons) na interface SiO_2/Si . A concentração de elétrons no semiconductor depende exponencialmente da diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível de Fermi intrínseco e é dada por

$$n_p = n_i \quad (\text{Eq.14})$$

onde, n_p e n_i representam as concentrações de portadores (elétrons) no substrato dopado e intrínseco, respectivamente. No caso mostrado na Figura 1.8(c) tem-se $(E_F - E_i) > 0$, onde a concentração de elétrons n_p na interface é maior do que n_i . Como o número de elétrons (portadores minoritários) na superfície é maior do que as lacunas (portadores majoritários), a superfície é invertida, sendo este então conhecido como caso de inversão, pois num substrato p um canal de elétrons (cargas negativas) é criado na superfície.

Em uma condição inicial, a superfície está numa condição de fraca inversão, pois a concentração de elétrons é pequena. Mas como as bandas se encurvam cada vez mais,

eventualmente a banda de condução se aproxima mais do nível de Fermi. O início de uma forte inversão passa a ocorrer quando a concentração de elétrons próximo da interface óxido/semicondutor é igual ao nível de dopagem do substrato. O potencial de superfície do semicondutor (ψ_s) varia então em função destas. Em resumo, as seguintes condições podem ocorrer com a variação do potencial eletrostático:

$\psi_s < 0$ curvatura das bandas para cima e acumulação de lacunas.

$\psi_s = 0$ Condição onde as bandas são planas.

$\psi_B > \psi_s > 0$ curvatura das bandas para baixo e depleção de lacunas.

$\psi_B = \psi_s$ Condição onde $n_s = n_p = n_i$ ($n_s =$ concentração de dopantes na superfície)

$\psi_B < \psi_s$ curvatura das bandas para baixo e formação da camada de inversão.

Além destes, a função trabalho de um semicondutor varia com a concentração de dopantes. Para um dado metal com uma função trabalho fixada, espera-se que a diferença de função trabalho $q\Phi_{ms}$ varie dependendo da dopagem do semicondutor. Considerando isoladamente as estruturas (metal, óxido e semicondutor) que formam o MOS descrito na Figura 1.8, na condição de banda plana $\psi_s = 0$, e os níveis de Fermi devem ser constantes e o nível de vácuo deverá ser contínuo. Colocando-se agora cada uma destas estruturas em contato, surgirá entre elas uma diferença de função trabalho entre o metal e semicondutor, desta maneira, para acomodar esta diferença de função trabalho, as bandas do semicondutor curvam-se para baixo. Assim, no equilíbrio térmico o metal é carregado positivamente e a superfície do semicondutor é carregada negativamente. Para que a condição de banda

plana seja alcançada, um potencial correspondente a diferença de função trabalho $q\Phi_{ms}$ deve ser aplicado. Aplicando-se um potencial negativo de banda plana (V_{FB}) ao metal, tem-se²³

$$V_{FB} = q\Phi_{ms}$$

Desta maneira, os potenciais de superfície assim como os níveis de Fermi do metal e do semiconductor se igualam, e qualquer perturbação neste conduz para um curvamento das bandas, causando assim dependendo da natureza eletrostática da perturbação, uma acumulação ou depleção dos portadores na superfície do semiconductor.

1.4 Transistores de Efeito Campo - Modo de Operação

Baseado nos conceitos descritos anteriormente, é possível agora avaliar o comportamento elétrico de dispositivos como MOSFETs e ISFETs baseando-se na modulação de suas funções trabalho. Para um ISFET, o modo de operação neste caso, dependerá da natureza química da solução sobre a porta do transistor. Isto é, se uma solução contendo íons com cargas positivas, como uma solução ácida por exemplo, recobrir a porta de um ISFET do tipo NMOS sem eletrodo de porta, cargas positivas se acumularão na superfície do óxido que recobre a porta deste, como consequência, os portadores de carga positiva (lacunas) no semiconductor tendem a sofrer repulsão da região superficial da porta deixando esta levemente menos positiva, isto é, mais negativa. Adicionalmente, o campo elétrico criado pela acumulação das cargas positivas na superfície do óxido atrai também

as cargas negativas (elétrons livres) das regiões de fonte e dreno para a região da porta do transistor. Resultando portanto, na formação de uma camada de inversão e logo de um canal condutor entre fonte e dreno, neste momento temos que $\psi_B < \psi_s$.

A condição limitante para a formação deste canal é a tensão limiar (V_T) do transistor, a qual corresponde ao valor de potencial (V_{GS}) exercido na superfície da porta, capaz de induzir à acumulação de um número suficiente de portadores para formar então o canal de condução. Para um canal n V_T é positivo, sendo sua magnitude ajustada durante a fabricação do transistor. Esta tensão limiar por sua vez, é também controlada pelo campo elétrico atuante na direção vertical da porta, uma vez que este modula a quantidade de cargas no canal e logo determina a sua condutividade. Simultaneamente, uma diferença de potencial (V_{DS}) é aplicada entre os terminais de fonte e dreno, fazendo assim com que uma corrente i_d flua do dreno para a fonte.

No caso de um transistor PMOS esta flui da fonte para o dreno. Esta corrente i_d surge devido ao movimento dos elétrons livres da fonte para o dreno, e logo, sua magnitude é dependente da densidade de elétrons no canal, o qual por sua vez depende do campo elétrico desenvolvido na porta. A intensidade transversal deste campo no canal é muito maior que a criada pelo campo longitudinal devido a diferença de potencial entre fonte e dreno. Esta condição é também conhecida como aproximação gradual de canal, isto pois, as cargas na superfície do semiconductor são induzidas somente pelo campo criado no sentido perpendicular a porta. Assim, quando o valor de V_{GS} é praticamente igual ao valor de (V_T), o canal é fracamente induzido e o valor de i_d é desprezível. Agora caso $V_{GS} > V_T$, a camada de inversão ocorrerá e um canal de condução entre fonte e dreno será

estabelecido. A condutância (g_m) neste canal é então descrita através da seguinte relação

$$g_m = \frac{i_d}{(V_{GS} - V_T)} \quad (Eq.15)$$

Quando a magnitude de V_{DS} for da ordem de poucos milivolts, como por exemplo 100 mV, a relação i_d-V_{DS} é praticamente linear. Neste instante, a corrente i_d pode ser descrita através da seguinte relação

$$i_d = \beta[(V_{GS} - V_T)V_{DS} - \frac{1}{2} \cdot V_{DS}^2] \quad (Eq.16)$$

sendo β um parâmetro de sensibilidade do transistor, descrito através de

$$\beta = \mu C_{ox} \frac{W}{L} \quad (Eq.17)$$

onde μ é a mobilidade dos elétrons na camada de inversão, C_{ox} a capacitância do óxido de porta por unidade de área e W/L é a razão entre comprimento e amplitude do canal condutor. Aumentando o valor de V_{DS} , entretanto, resulta em uma queda de tensão na extensão do canal e consecutivamente o valor de i_d não se altera mais, permanecendo assim constante. Isto ocorre devido a um efeito conhecido como pinch-off, o qual é na verdade um estrangulamento do canal no sentido da fonte para o dreno, conforme mostrado na Figura 1.9.

Este estrangulamento ocorre toda vez que valores de V_{DS} relativamente altos são aplicados, isto pois, há uma saturação da corrente i_d no canal resultando portanto em um aumento

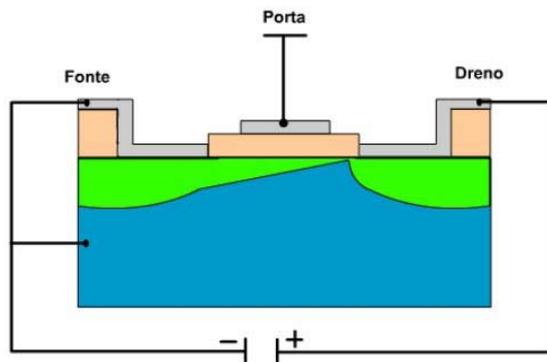


Figura 1.9: Efeito pinch-off.

de sua resistência e ocasionando o seu estrangulamento²⁴.

No caso da porta do transistor ser recoberta com uma solução contendo íons com cargas negativas, como uma solução alcalina por exemplo, as considerações acima a respeito do comportamento elétrico do ISFET são válidas somente até uma certa extensão, ou seja, o acúmulo de íons com cargas negativas na porta do transistor promoverá também um acúmulo de lacunas (cargas positivas) na superfície do semiconductor ($\psi_s < 0$) e como consequência um aumento na região de depleção entre os terminais de fonte e dreno. Como resultado, nenhum canal de condução é formado e o transistor é dito estar no modo desligado, pois nenhuma corrente i_d flui entre fonte e dreno. Estas considerações são invertidas quando o ISFET em questão é do tipo PMOS^{23,24}.

1.5 Como Modular a Função Trabalho de um ISFET

Como visto anteriormente, a formação de um canal condutor em um ISFET é dependente do potencial que as espécies em uma solução exercem sobre a porta do dispositivo. Para que o transistor esteja no modo "ligado", é necessário que este potencial seja maior que a sua tensão limiar. Isto significa que o funcionamento do ISFET pode ser controlado

somente pela modulação de V_T . Adicionalmente, o controle de V_T pode ser ainda realizado pela modulação da diferença de função trabalho entre um eventual metal que recobre a porta do sensor e o semiconductor. Desta maneira, esta diferença de função trabalho Φ_{ms} pode ser explorada baseada na variação do potencial de banda plana conforme a seguinte expressão²³,

$$V_{FB} = -\psi_s + \chi_{sol} - \frac{\Phi_{Si}}{q - Q_{ss}} + \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} \quad (Eq.18)$$

onde Q_{ss} , Q_{ox} e C_{ox} representam a densidade de estados de superfície na superfície do silício, as cargas fixas no óxido e a capacitância do óxido de porta respectivamente. O termo χ_{sol} representa o potencial de dipolo da solução, e assim como os três termos anteriores, este é constante durante a operação do sensor. O único termo no entanto que não é constante e que permite com que o ISFET seja sensível a variações de potencial em sua superfície, é o próprio potencial de superfície ψ_s . Desta forma, conforme visto através da Equação 18, o potencial de banda plana pode ser modulado simplesmente pelo potencial de superfície, o que por sua vez pode promover variações na diferença de função trabalho Φ_{ms} e portanto influenciar na magnitude da tensão de banda plana. Assim, como V_{FB} está diretamente ligado a tensão de limiar através da relação mostrada na Equação 19,

$$V_T = V_{FB} - \frac{Q_B}{C_{ox}} + 2\phi_F \quad (Eq.19)$$

a tensão de banda plana pode através da função trabalho, ser usada para controlar V_T . Nesta, ϕ_F representa o potencial de Fermi e Q_B a carga da região de depleção no semi-

condutor.

Como a medida se baseia em uma diferença de função trabalho entre o material que forma a porta do transistor e o semiconductor abaixo, não há assim nenhuma relação Nernstiana, uma vez que agora os potenciais de interface não estão sendo medidos, mas sim apenas as variações de Φ_{ms} , desta forma o uso de um eletrodo de referência durante as medidas é desnecessário, pois o líquido que recobre a porta do sensor agora não faz mais parte do circuito do mesmo²². Sendo assim, as variações de condutância ao longo do canal de condução entre fonte e dreno podem ser usadas para monitorar tais variações de função trabalho, isto pois, como mostrado através da Equação 16, a corrente i_d no canal é função direta de V_T , que por sua vez está intrinsicamente ligado as diferenças de Φ_{ms} .

Todavia, um dos problemas em usar a diferença de função trabalho Φ_{ms} para modular quimicamente a tensão limiar, é que Φ é uma propriedade que depende como um todo do meio envolvido e desta forma é uma função geral de fenômenos eletroquímicos na superfície do transistor, o que pode acarretar em um aumento no tempo de resposta deste devido a difusão das espécies envolvidas. Uma alternativa para este seria o uso de eletrodos de porta ultra finos, os quais devido a sua pequena geometria mas grande volume de superfície, poderiam ser mais sensíveis a pequenas variações de potencial. ²².

1.6 Nanoestruturas Metálicas Como Nanoeletrodos de Porta

Nanoestruturas de metais nobres, tais como prata (Ag) ou ouro (Au) demonstram-

se como ferramentas alternativas e promissoras para utilização como eletrodos de porta em ISFETs, nos quais o princípio de detecção pode ser baseado na diferença de Φ_{ms} . A formação destas nanoestruturas sobre o óxido que recobre a porta do sensor, viabiliza sua aplicação não só como um meio para controlar a diferença de função trabalho entre o eletrodo de porta e o semicondutor, mas também para sua aplicação como suportes para receptores moleculares específicos, proporcionando assim seletividade ao sensor.

Devido as suas pequenas dimensões, as quais conforme mostrado na Figura 1.10, podem ser comparadas ao tamanho das espécies que estão sendo monitoradas, o uso de nanoestruturas como suportes moleculares torna estes excelentes transdutores primários do efeito de campo gerado em sua superfície, o que do ponto de vista prático pode implicar num aumento de sensibilidade do sensor. Isto pois, as propriedades físicas e químicas de tais nanoeletrodos são agora sensíveis ao ambiente onde estes se encontram.

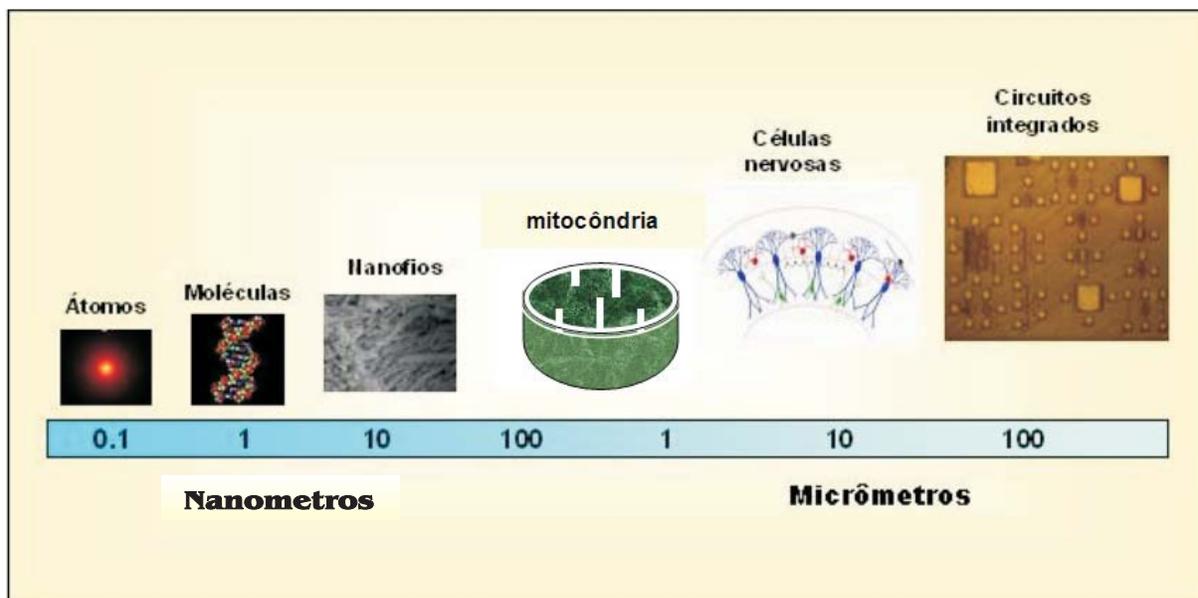


Figura 1.10: Ilustração demonstrando a similaridade em tamanho de espécies químicas, biológicas e materiais em escala nanoestruturada.

Assim, caso o material nanoestruturado apresente ao menos uma dimensão menor que a escala de comprimento de alguma de suas propriedades, então, pode-se se dizer que tal propriedade está confinada tornando-se dependente do tamanho e forma do material, o qual é dito agora estar quantizado³¹. Um exemplo clássico é a quantização da condutância em fios metálicos que são formados por apenas um "cordão" de poucos átomos^{31,32}. Nestes, diferentemente de fios com dimensões mili ou micrométricas onde os elétrons de condução sofrem colisões e espalhamento elástico, de modo que sua condutância é proporcional a sua área transversal e inversamente proporcional ao seu comprimento, em fios formados por apenas poucos átomos, o livre caminho médio dos elétrons é menor do que o comprimento do fio e conseqüentemente não existe colisão, sendo o transporte dos elétrons de forma balística. Desta maneira, como a largura destes fios é comparada às dimensões do comprimento de onda de seus elétrons de condução, o transporte elétrico na direção transversal do fio forma agora modos quânticos bem definidos, tornando assim a condutância quantizada³².

1.6.1 Nanoestruturas metálicas: propriedades elétricas gerais

Diferentemente de estruturas tridimensionais (3D), onde os efeitos de interação elétron-elétron são desprezíveis, em sistemas nanoscópicos a dimensionalidade desempenha um papel fundamental nas propriedades elétricas do material. Como resultado, as propriedades físicas de tais sistemas são esperadas mudarem drasticamente em relação a metais em escalas com dimensões relativamente maiores. Um exemplo disto é a dependência da con-

condutância elétrica (G) através destes fios unidimensionais em relação às suas características geométricas como comprimentos longitudinais e transversais, estados e graus de desordem e ainda mecanismos de alongamento^{33,34}.

Em tais estruturas o movimento dos elétrons é livre ao longo do sentido longitudinal do fio e confinado em sua direção transversal (Figura 1.11). Desta maneira, é esperado que efeitos de desordem na rede cristalina fortemente influenciem o transporte elétrico, podendo levar assim à localização, isto é, o confinamento localizado na direção transversal do fio. Sob certas circunstâncias, o diâmetro D é menor que o livre caminho médio dos elétrons de condução sendo o transporte de forma balística, ao passo que quando D for maior que o livre caminho médio o transporte passa agora a ser fortemente localizado. Pascual e colaboradores³⁴ mostraram ainda que caso $l \geq 10$ nm a condutância cai exponencialmente com a raiz quadrada do comprimento do fio, ou seja, $\ln G \sim l^2$. Isto pois, o transporte ao longo do fio deixa de ser balístico e passa agora a ser difusivo, sofrendo assim espalhamentos devido ao aumento de desordem.

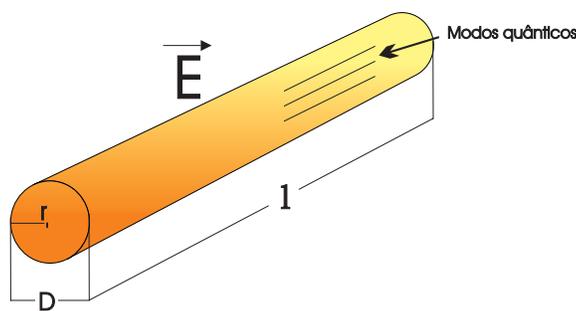


Figura 1.11: Características geométricas e confinamento em nanofios com dimensões de D menores que 10 nm.

O campo elétrico (\vec{E}) desenvolvido ao longo do fio é resultado de um dipolo localizado no ponto r_i , no centro do fio, e que estende-se em sua direção perpendicular. Este momento

de dipolo criado é proporcional ao campo elétrico localizado, o qual é uma sobreposição do campo desenvolvido pelo espalhamento dos elétrons e por outros dipolos existentes ao redor do sistema. Este campo é ainda em função do pequeno raio de curvatura dos nanofios, mais intenso em suas extremidades^{35,36}. Estas observações são também válidas para outras estruturas unidimensionais, como nanobastões, nanotubos e nanoagregados. Isto, leva a uma importante consideração para aplicação destas como nanoeletrodos dispostos verticalmente sobre a porta de ISFETs, onde uma diferença de potencial e portanto um campo elétrico são gerados devido a diferença de função trabalho do metal e do semicondutor. Deste modo, é esperado que macromoléculas biológicas como proteínas e ácidos nucleicos, as quais são espécies que apresentam em meio fisiológico uma alta densidade de cargas em sua superfície, sejam capazes de promover variações no campo elétrico criado na superfície destas nanoestruturas, e portanto sensibilizar esta diferença de campo gerada pelas funções trabalho do metal e do semicondutor, permitindo agora através das variações de corrente no canal condutor que tais espécies possam ser detectadas.

Uma outra consideração fundamental a ser feita, diz respeito a sensibilidade do sensor em relação ao comprimento de Debye (L_D), o qual é descrito através da seguinte equação no caso de eletrólitos

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon_o \varepsilon_r \kappa T}{N_A q^2 I} \right)^{1/2} \quad (Eq.20)$$

onde, ε_o , ε_r , N_A e I correspondem a permitividade do vácuo, a constante dielétrica do meio, o número de Avogadro e a força iônica da solução, respectivamente. Os outros termos possuem seu significado usual.

Fisicamente, o comprimento de Debye corresponde à distância na qual uma separação significativa de cargas pode ocorrer. De acordo com a Equação 20, na prática L_D é função apenas de I, assim para uma solução de NaCl 10^{-3} mol/L, o comprimento de Debye na superfície de um eletrodo é cerca de 10 nm. A adsorção de proteínas sobre este pode também apresentar valores de L_D entre 5 a 10 nm. Considerando que o comprimento do canal de condução (L_C) em um nanocristal pode ser descrito como

$$L_C = D - 2L_D \quad (\text{Eq.21})$$

com D sendo o diâmetro da respectiva estrutura, para valores de D comparáveis a duas vezes a magnitude de L_D , a mobilidade eletrônica nesta é fortemente influenciada (Figura 1.12) e logo uma maior variação no campo elétrico em sua superfície é esperada, conduzindo assim a uma maior sensibilidade, isto pois, suas dimensões laterais são comparáveis a uma propriedade física que afeta suas propriedades elétricas de superfície^{37,38}.

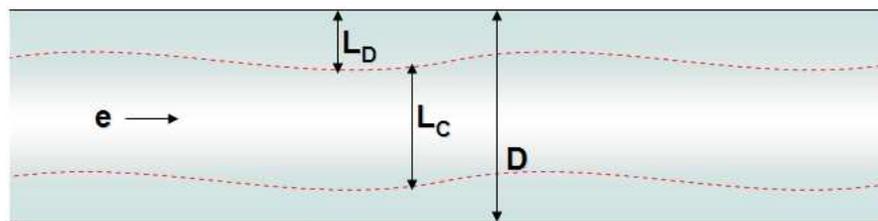


Figura 1.12: Dependência da condutância em função do comprimento de Debye em uma estrutura com dimensões nanoscópicas.

1.6.2 Propriedades gerais de superfície

Uma outra diferença marcante entre nanoestruturas e materiais macroscópicos é a razão de volume de superfície. Nanoestruturas com diâmetro de 4 nm apresentam um volume de superfície cerca de 10^6 maior do que estruturas similares com diâmetro de 4 mm. Esta grande área superficial (larga fração de átomos na superfície) representa também em termos de energia superficial uma porção significativa da energia livre total do cristal, o que implica que durante a formação destas estruturas, os cristais tendem a estabilizar-se com orientações preferidas nos eixos e na superfície, buscando assim diminuir sua energia total³⁹. No caso de metais, o arranjo cristalográfico preferido é o cúbico de face centrada (CFC), pois este representa o empacotamento de mais baixa energia. Adicionalmente, nanocristais metálicos apresentando orientações preferidas $\{111\}$ e $\{100\}$ tem sido vastamente reportados na literatura^{39,40,41,42,43,44}. Na Figura 1.13 é representado um esquema das orientações cristalográficas comumente encontradas em estruturas CFC.

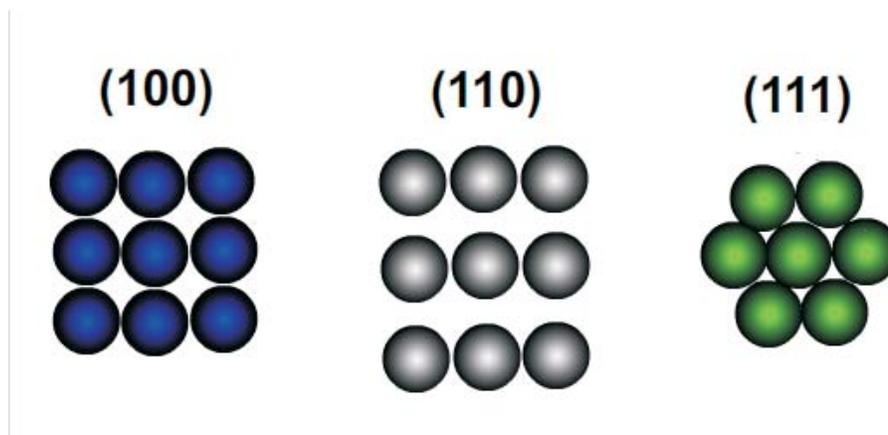


Figura 1.13: Arranjo atômico nos três principais planos cristalográficos em uma estrutura CFC.

Conforme esta, verifica-se que na face $\{111\}$ os átomos se apresentam mais compactados

e portanto sua reatividade é esperada ser maior do que nas demais faces. Neste sentido, uma outra consideração importante nestas nanoestruturas metálicas, é uma redução em cerca de 200 K no seu ponto de fusão, o que significa que a temperatura na superfície do fio é muito mais alta do que a temperatura ambiente, produzindo assim um aumento na difusão de interfaces, um aumento na mobilidade dos átomos de superfície e conseqüentemente uma maior reatividade³⁹.

Por este motivo, nanoestruturas de metais como Ag e Au, os quais são considerados termodinamicamente mais estáveis, têm recebido um grande destaque de ambas comunidades, científica e tecnológica⁴⁵. O emprego destes metais em nanocircuitos vem sendo apontado como peça chave para a estabilidade e velocidade de funcionamento de tais sistemas. Na área de sensores, uma de suas aplicações mais proeminentes é o seu uso como suportes para a imobilização de espécies químicas e biológicas através de grupos tióis (-SH), o que não ocorre com a mesma afinidade com os demais metais^{2,31,32}. A presença destas espécies na superfície dos metais pode, como descrito previamente, mudar substancialmente as propriedades elétricas na superfície destes. Adicionalmente, a adsorção física ou química através de ligação covalente, forças eletrostáticas ou van der Waals de espécies sobre estes metais, implica numa redução de sua energia de superfície, tornando-as assim mais estáveis³⁹.

De fato, a energia livre de superfície (energia requerida para criar uma nova unidade de superfície) destes cristais torna-os termodinamicamente instáveis, principalmente durante sua formação. Tal instabilidade conduz a uma reorientação da rede cristalina de um estado de maior energia para um de menor energia, conforme previsto pelas leis da ter-

modinâmica³⁹. Superar esta alta energia de superfície durante a síntese e o processamento destes nanomateriais, é na verdade um grande desafio para um controle no crescimento das dimensões laterais e longitudinais destas estruturas. Neste sentido, os métodos e técnicas utilizados no crescimento de tais materiais desempenham uma função primordial que irá governar as propriedades inerentes e dependentes das dimensões destes nanomateriais formados.

1.7 Alumina Anódica: Óxido de Porta e Molde para o Crescimento de Nanoestruturas

Nos últimos anos, um dos materiais mais comumente empregado na síntese de nanoestruturas é a alumina anódica ou óxido de alumínio (Al_2O_3)^{31,39,46,47}. Este óxido, o qual pode ser produzido através diversas maneiras por reações químicas, pode também ser formado pela oxidação eletrolítica do alumínio num processo conhecido como anodização. Neste caso, o óxido formado apresenta uma estrutura geométrica diferenciada daquela produzida simplesmente por reações químicas. Isto é, a anodização de alumínio em meio ácido conduz ao crescimento e formação de uma camada de óxido altamente porosa, com poros com diâmetros nanométricos crescendo em direção perpendicular ao substrato (Figura 1.14). O diâmetro e a altura destes poros demonstram-se bastante uniformes e podem ser controlados variando-se as condições de anodização⁴⁶. Algumas características gerais

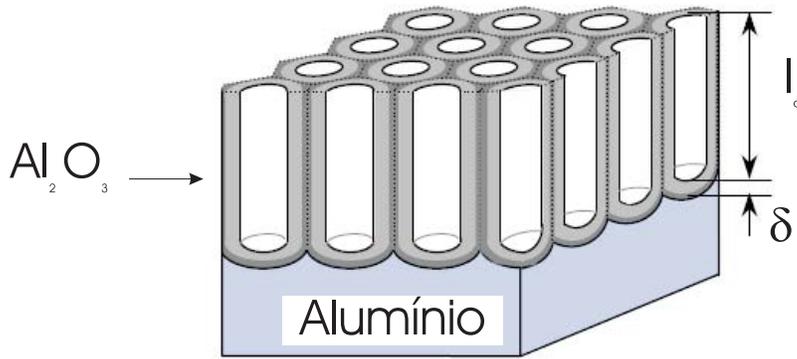


Figura 1.14: Estrutura geral de uma camada de alumina crescida anódicamente sobre um substrato de alumínio. Os termos δ e l_d correspondem a espessura de uma camada barreira criada durante a anodização e a altura dos poros formados, respectivamente.

deste óxido são apresentados na Tabela 1.1.

Uma importante consideração durante a anodização é o pH do eletrólito utilizado. Anodizações realizadas em pHs próximos da neutralidade tendem a formar filmes compactados e pouco porosos, ao passo que anodizações em meios mais ácidos ($\text{pH} < 3$) conduzem a formação de filmes com alta densidade de poros⁴⁸.

1.7.1 Estresse mecânico e modelo de formação de poros auto-organizados

Durante o crescimento do óxido e formação dos poros, uma expansão de volume na interface óxido/metal ocorre devido a uma diferença de densidade entre a alumina formada e o alumínio do substrato, o qual apresenta uma densidade com magnitude superior a duas vezes a de seu óxido. Esta expansão de volume conduz a um estresse de compressão na interface óxido/metal. Para fins de reduzir este estresse, a interface tende a formar superfícies côncavas, dando origem assim a formação dos poros. A auto-organização no

crescimento e também no diâmetro dos poros é controlada por este estresse mecânico, o qual atua como uma força repulsiva entre os poros⁴⁹.

Caso este estresse seja muito pequeno (eletrólito muito ácido), a força promotora de repulsão entre os poros também será pequena, e logo uma camada de óxido com poros pouco organizados será formada. Todavia, se um volume de expansão moderado ocorrer, então o estresse mecânico conduz à formação de uma camada com poros circulares e homoganeamente distribuídos sobre a superfície. De um modo geral, o volume de expansão e o estresse mecânico são controlados pela tensão de anodização e também pelo pH da solução eletrolítica⁴⁹.

1.7.2 Alumina anódica porosa: Molde para o crescimento de nanoestruturas

A organização na distribuição e no diâmetro dos poros é de fundamental importância para a síntese de nanoestruturas, isto pois, a síntese destas utilizando alumina porosa ocorre justamente dentro dos poros, e logo são as dimensões destes que limitarão as dimensões das estruturas que serão crescidas. E como descrito na seção anterior, são as dimensões que governam as propriedades dos materiais em escala nanométrica.

O crescimento de estruturas 1D dentro destes poros, os quais agora servem como um molde, pode ser conduzido por técnicas, tais como deposição eletroforética, eletrodeposição, evaporação seguida de condensação e ainda por redução galvânica^{31,39,46}. Entre todas estas, a última demonstra-se como a de mais baixo custo e simplicidade, uma vez que não envolve o uso de equipamentos sofisticados e nem mesmo necessita que o substrato

seja condutor, como no caso da eletrodeposição.

Desta maneira, ressalta-se que algumas características como as forças de capilaridade e molhabilidade das paredes dos poros devem ser suficientemente altas para permitir o seu completo preenchimento com o(s) líquido(s) precursor(es) contendo a espécie a ser reduzida. Um outro ponto importante é a adesão da estrutura formada com as paredes dos poros. Se durante o início do processo de cristalização a adesão é fraca, então a solidificação começa no centro do poro, e estruturas como nanopartículas, nanofios ou nanobastões são as mais prováveis a serem formadas. Todavia, caso a adesão seja forte, o processo de solidificação começa nas laterais, iniciando assim a formação de nanotubos³⁹.

Uma outra vantagem na aplicação de alumina anódica, é sua capacidade de combinação com as técnicas de microfabricação em microeletrônica, e portanto sua implementação como óxido de porta em transistores de efeito de campo^{50,51,52,53,54}. A alta porosidade desta associada a sua elevada constante dielétrica (Tabela 1.1) e estabilidade química, fazem desta um dos óxidos de porta mais promissores no uso de sensores baseados em efeito de campo. Um primeiro motivo para este, é o aumento na área superficial da porta do transistor em função da alta porosidade apresentada pela alumina. Mas além disso, este óxido pode ainda atuar como um molde para o crescimento vertical de nanoestruturas metálicas sobre superfície do transistor. A presença destas então permite com que uma diferença de função trabalho entre o metal e o semiconductor que forma o transistor seja estabelecida. Variações no campo elétrico resultante desta diferença de potencial criada pelos dois materiais, pode então ser usado como parâmetro para modular o funcionamento

Tabela 1.1: Alumina Anódica: Características Gerais

Densidade Porosa (poros/cm²) ⁴⁸	10 ⁹ - 10 ¹³
Diâmetro médio dos poros (nm) ⁵⁵	10 - 300
Distância média entre os poros (nm) ⁵⁵	25 - 500
Resistividade média ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁵⁵	10 ¹²
Constante Dielétrica (nm) ⁵⁶	9.7
Energia de Banda Proibida (E_{bG}) (eV) ⁵⁷	7 - 9.5

do sensor.

O potencial no uso de nanoestruturas metálicas como sensores vem nos últimos anos sendo demonstrado de forma extensiva na literatura^{31,32,39,41,52}. Martin e seu grupo⁴⁷ por exemplo mostraram que limites de detecção da ordem de 10⁻¹¹ mol/L foram alcançados quando nanoeletrodos de Au suportados em membranas porosas foram empregados como nanosensores amperométricos para espécies químicas, demonstrando assim que a aplicação destes como sensores proporciona resultados equivalentes ou até superiores às mais modernas técnicas analíticas. Penner e colaboradores também mostraram a aplicação de nanofios de óxido de prata e de Pd como sensores ultra sensíveis para a detecção de gases como hidrogênio e vapor de amônia^{58,59}. Pantisano e co-autores mostraram que variações de função trabalho de até 600 mV podem ser alcançadas quando dielétricos formados por uma única monocamada recobriram a porta de um MOSFET²². Além destes, uma série de outras aplicações utilizando nanoestruturas unidimensionais como sensores para espécies químicas e biológicas foram demonstradas nestes últimos anos. Lieber e colaboradores por exemplo, demonstraram que a detecção de uma única molécula de vírus é possível utilizando nanofios semicondutores diretamente como porta de FETs⁶⁰. O mesmo grupo ainda, mostrou que estes nanofios podem ser rearranjados num sistema múltiplo, onde as

amostras contendo as espécies de interesse podem ser direcionadas diretamente sobre os sensores através de um conjunto de microcanais^{61,62}.

O rápido desenvolvimento destes sensores nos últimos anos, tem aberto possibilidade para a detecção de uma ampla gama de espécies tanto de natureza química quanto biológica. Portanto, a construção e o aperfeiçoamento de biossensores baseados em materiais nanoestruturados representa para ambas comunidades, científica e tecnológica, um caminho alternativo na exploração (bio)química de uma série de espécies relacionadas a problemas sociais, como poluição ambiental, contaminação de alimentos, produtos agrícolas, e também diversos tipos de patologias.

1.8 Objetivos

O trabalho teve como principais objetivos construir um conjunto de transistores tipo ISFET, modificando a porta destes com um óxido contendo poros ordenados, o qual então pudesse atuar como dielétrico e molde para o crescimento de nanoestruturas de Ag e Au em sentido perpendicular ao substrato.

Na sequência, visou-se aplicar os ISFETs fabricados como sensores para medidas de pH e detecção de espécies de interesse biológico, monitorando-se para tanto as variações de condutância (transcondutância) no canal formado entre fonte e dreno dos transistores.

CAPÍTULO 2

EXPERIMENTAL

2. EXPERIMENTAL

Todo o processo de fabricação dos transistores de efeito de campo foi conduzido no Centro de Componentes Semicondutores (CCS) da UNICAMP, que possui uma estrutura completa para a fabricação deste tipo de dispositivo em escala micro e submicrométrica.

2.1 Reagentes e Materiais

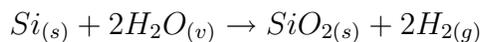
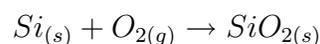
Todos os reagentes empregados no CCS durante a construção dos ISFETs foram de grau eletrônico, com pureza equivalente a 99,999%. Assim, reagentes orgânicos como acetona e álcool isopropílico e também os inorgânicos (H_2SO_4 , H_2O_2 , H_3PO_4 , HF, e NH_4OH) utilizados nos processos de limpeza foram adquiridos através da empresa J.T.Baker, enquanto os polímeros fotosensíveis AZ 1350 J, AZ 5214-E e AZ 4620 utilizados nos processos de litografia foram comprados da empresa Clariant. O revelador usado para ambos polímeros foi o AZ 312 MIF (metal ion free) (Clariant), o qual é a base de hidróxido de tetrametil amônio. Para a fabricação dos respectivos ISFETs, lâminas de silício tipo p (adquiridas através da empresa PCA) com diâmetro de duas polegadas e orientação cristalina $\langle 100 \rangle$ foram utilizadas.

2.2 Métodos e Equipamentos

Os principais métodos empregados na fabricação dos respectivos transistores foram a oxidação térmica, processos de fotolitografia, a implantação iônica e a metalização²³.

2.2.1 Oxidação

A oxidação térmica consiste no crescimento de uma camada de óxido de silício (SiO_2) sobre o próprio substrato de silício. A formação deste é realizada usualmente em fornos convencionais de oxidação. Basicamente, o SiO_2 térmico é crescido através da reação entre o silício do substrato e uma espécie oxidante, tal como O_2 ou vapor da água. A reação destes com o silício é mostrada abaixo:



Na Figura 2.1 é mostrada uma representação esquemática do processo de oxidação em um forno convencional.

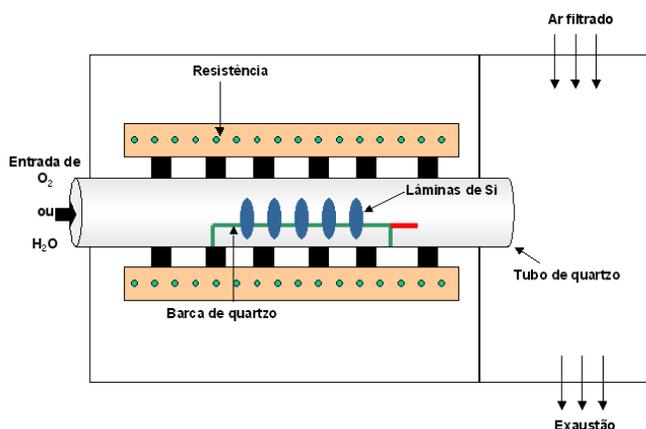


Figura 2.1: Representação de um forno térmico convencional

Neste, as amostras são conduzidas através de um tubo cilíndrico de quartzo fundido. Dentro deste então, as lâminas de Si são dispostas verticalmente sobre um substrato (barca) feito de quartzo, sendo que em uma das extremidades do tubo uma espécie oxidante é

introduzida junto a este. Posteriormente, através dos mecanismos de aquecimento térmico como convecção e condução, a espécie oxidante é aquecida pela energia térmica dissipada de uma resistência e transfere parte de seu calor para as lâminas de Si. O fluxo desta é indicado na Figura 2.1. Na outra extremidade, um fluxo de ar filtrado e altamente puro é mantido na direção perpendicular ao fluxo do gás contendo a espécie oxidante. O uso deste reduz a quantidade de material particulado no forno e como consequência minimiza contaminações no óxido. A temperatura de oxidação está geralmente entre 900 °C e 1200 °C, e o fluxo de gás é cerca de 1 L/min. Adicionalmente, os fornos de oxidação possuem sistemas que regulam o fluxo e a sequência de entrada dos gases, assim como, uma rampa de aquecimento, o que evita desta maneira que as lâminas e o óxido sofram algum processo de estresse devido a mudança repentina de temperatura.



Figura 2.2: Forno de oxidação convencional disponível no CCS.

Uma característica importante da oxidação térmica é que o óxido formado apresenta

uma estrutura amorfa, e portanto, não apresenta periodicidade através de sua rede de átomos. Além disso, as distâncias intermoleculares se apresentam de forma relativamente grandes, de modo que somente cerca de 43% do espaço é ocupado pelas moléculas de SiO₂. Isto significa que uma variedade de impurezas como Na⁺ podem penetrar e difundir-se através desta. Uma outra consideração importante é quanto ao tipo de espécie oxidante utilizada. A oxidação realizada somente com O₂ é conhecida como oxidação seca, enquanto que aquela que utiliza vapor de água é chamada de oxidação úmida. A diferença fundamental entre estas está relacionada com a espessura do óxido formado, isto é, enquanto a oxidação seca é utilizada no crescimento de filmes finos (< 100 nm), a oxidação úmida no mesmo intervalo de tempo da seca proporciona a formação de filmes relativamente mais espessos (> 100 nm). Na Figura 2.2 é mostrada uma foto do forno convencional utilizado durante o processamento dos transistores. Ao final dos processos de oxidação, as espessuras dos óxidos formados foram medidas utilizando-se um interferômetro Rudolph/FTM (quando a espessura foi > 100 nm) e um elipsômetro Auto EL (quando a espessura foi < 100 nm) com laser ($\lambda=632,8\text{nm}$) de He-Ne e ângulo de incidência de 70^o, ambos da Empresa Rudolph Technologies, Inc.

2.2.2 Litografia

A litografia é um processo de transferência de padrões com formas geométricas iguais e/ou diferentes desenhadas em uma máscara, para uma fina camada de um polímero foto-sensível que recobre uma superfície onde os padrões serão gravados. São estes padrões que definem as várias regiões de um transistor, isto é, as regiões de dopagem, porta, trilhas de

contato elétrico, e até mesmo a formação de canais microfluídicos. Entre as várias técnicas de litografia existentes atualmente, a mais comum nos laboratórios de microfabricação é a litografia óptica. Esta, utiliza luz ultra-violeta (UV) normalmente com comprimentos de onda entre 200 nm e 400 nm. Para a sua realização, utiliza-se fotoalinhadoras equipadas com lâmpadas de Hg ou Xe de alta potência. Em adição, é a resolução destas que define as dimensões mínimas dos padrões que podem ser transferidos para um substrato. Na Figura 2.3 é apresentada uma foto de uma das fotoalinhadoras disponíveis no CCS e utilizada durante a fabricação dos transistores. Os padrões a serem transferidos utilizando esta, são projetados normalmente em programas CAD e posteriormente transferidos para um substrato que atuará como máscara litográfica.



Figura 2.3: Fotoalinhadora Karl Suss MJB 3 com uma lâmpada de Hg de 200 W e λ de 405 nm equipada com um microscópio SUSS M 204.

Tipos de máscaras e fotoresinas

Usualmente, as máscaras utilizadas são formadas por materiais a base de quartzo, sendo um dos seus lados recobertos com uma camada de cromo. Adicionalmente, as máscaras de litografia podem ser classificadas em máscaras de campo escuro ou campo claro. Máscaras

de campo escuro apresentam seus padrões não preenchidos pela camada de cromo, e logo o desenho na máscara está em uma região transparente desta. Ao passo que máscaras de campo claro possuem apenas seus padrões recobertos com a camada de cromo, estando o restante da máscara transparente. A diferença entre elas está diretamente ligada às fotoreinas utilizadas durante os processos de litografia. Estas, também são divididas em dois tipos: Resinas positivas e resinas negativas. A diferença básica entre elas é a sua natureza química e conseqüentemente sua reatividade após exposição a luz ultra-violeta. Genericamente, fotoreinas positivas tornam-se solúveis em solventes específicos após a sua exposição à luz UV, isto pois, a energia dos fótons proveniente desta última é capaz de romper ligações na cadeia polimérica tornando-a assim menor e conseqüentemente aumentando sua solubilidade. Já as fotoreinas negativas, quando expostas a luz UV tornam-se insolúveis devido as reações químicas produzidas pela interação da luz com as cadeias poliméricas. Comumente, a insolubilidade destas aumenta pois a interação das moléculas do polímero com os fótons da luz UV resulta na formação de ligações cruzadas (cross-linking) entre as cadeias poliméricas. Na Figura 2.4 é mostrado um esquema do processo de litografia utilizando fotoreinas positivas e negativas.

Convencionalmente, o processo de fotogração inicia-se com a aplicação de forma homogênea da fotoreina desejada sobre o substrato no qual se pretende transferir os padrões da máscara. Esta etapa normalmente é realizada com ajuda de um spinner. Após um processo de pré-cura, o substrato é então levado à fotoalinhadora para a realização do processo de fotogração. Nesta, a máscara contendo os padrões pode ser disposta de duas formas sobre o substrato, isto é, ela pode ficar em contato direto com o material ou em

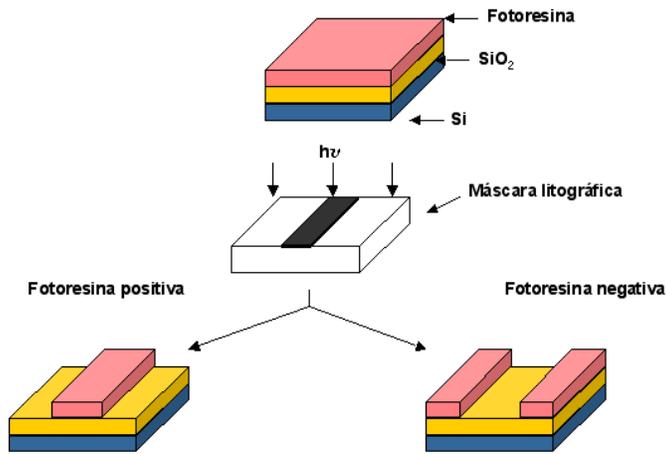


Figura 2.4: Ilustração do processo de litografia óptica empregando-se resinas positivas e negativas.

modo de proximidade, no qual a mesma é disposta apenas alguns micrometros da superfície deste. Ambos possuem vantagens e desvantagens, porém tão importante quanto estas, é a classificação da sala na qual o processo é realizado. De modo a minimizar contaminações por pequenas partículas nas estruturas a serem fotolitografadas, é recomendável que a sala seja no mínimo de classe 100, ou seja, possua 100 partículas por pé cúbico. Ainda, devido a sensibilidade da fotoresina à luz UV, todo o processo desde a aplicação do polímero sobre o substrato até a fotogração, deve ser feita em sala com luz amarela. Após a fotogração, as regiões da fotoresina não sensibilizadas são então removidas com um solvente específico através de um processo conhecido como revelação.

2.2.3 Dopagem

A dopagem de um semicondutor, consiste como descrito na introdução, na inserção de impurezas dentro da rede cristalina deste. O principal objetivo desta é mudar e modular as propriedades elétricas do material.

Tipos de Dopagem

Difusão Térmica

Dois métodos são normalmente empregados no processo de dopagem de Si. O primeiro deles e também o mais antigo, é o método por difusão térmica. Esta técnica depende da utilização de altas temperaturas e da solubilidade do sólido para a deposição do dopante. Para tanto, a técnica consiste em duas fases: na primeira as lâminas a serem dopadas são cuidadosamente conduzidas a um forno que contém uma mistura de gases formados pelo dopante desejado, havendo assim uma deposição do dopante sobre a superfície. E em uma segunda fase ocorre então a absorção do dopante pelo substrato.

Nesta segunda fase, a absorção ocorre em função de um gradiente de concentração entre os dois meios, ou seja, os íons são transportados da região de maior para a região de menor concentração em um processo que acontece com temperaturas normalmente entre 800 °C e 1200 °C. A vantagem deste método é o seu baixo custo e, seu inconveniente é o longo tempo necessário para efetuar toda a deposição, o qual em alguns casos pode durar até dias.

Implantação Iônica

O segundo método, e o mais utilizado atualmente é a implantação iônica. Esta, consiste na introdução de íons altamente energéticos dentro da rede cristalina do semicondutor. Normalmente, a energia destes íons varia entre 1 keV e 1 MeV, resultando numa distribuição de íons com uma profundidade no substrato variando desde 10 nm até cerca de 10 μm . As doses de íons também variam desde 10^{12} íons/cm² para ajuste da tensão limiar

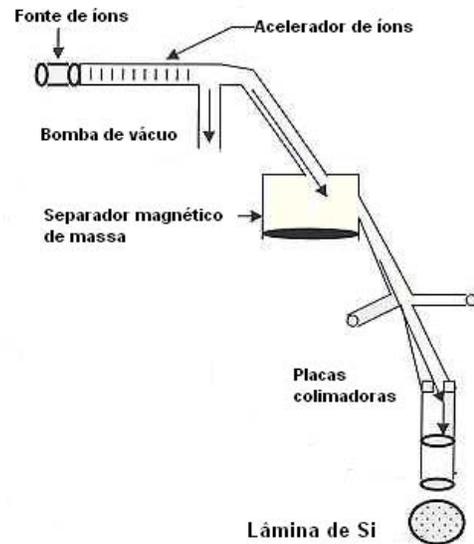
até 10^{18} íons/cm² para a formação das regiões de fonte e dreno. A principal vantagem desta técnica em relação ao processo de difusão, é o seu maior controle na quantidade de dopantes dentro do substrato, o que para um processo MOS é de extrema importância, tendo em vista que é através desta implantação que serão formadas as regiões de fonte e dreno no dispositivo. Além disso, o maior controle de dopantes permite também um melhor ajuste da tensão limiar de condução (V_T) do respectivo transistor. Entre outras vantagens da técnica de implantação de íons, está também o seu relativo curto tempo de processo, o qual embora dependa da dose de íons a serem implantados, dura apenas poucos minutos, ao contrário do processo de difusão o qual pode durar até dias. Através deste, é possível também realizar-se o processo de dopagem de forma mais homogênea, assim como, alcançar um bom grau de reprodutibilidade.

Além destes, a implantação de íons é ainda realizada em temperaturas relativamente baixas, com diferentes materiais como óxidos, nitretos, metais e fotoresinas, podendo atuar como máscaras. Uma outra vantagem importante desta técnica é a baixa profundidade de penetração dos íons no substrato, permitindo assim modificações apenas próximas da superfície. Por fim, a seqüência das etapas de implantação, isto é, as diferentes energias e doses aplicadas, permitem também uma otimização dos perfis de dopagem no substrato. A desvantagem deste processo é que como os íons são implantados na lâmina através de impacto, este processo causa danos na rede cristalina do semiconductor. Portanto, é necessário fazer uma etapa posterior de recozimento da lâmina para a reconstrução da rede cristalina. Na Figura 2.5(a) é mostrada uma foto do implantador de íons disponível no CCS e na Figura 2.5(b) é apresentado um diagrama esquemático representando o seu

modo de funcionamento.



(a)



(b)

Figura 2.5: (a) Implantador de íons GA-4204 EATON disponível no CCS.(b) Esquema descrevendo o funcionamento de um implantador de íons.

Processo de Implantação Iônica

O processo de implantação de íons tem como ponto inicial a ionização de um gás, o qual contém o elemento químico a ser implantado. No caso da dopagem de boro, o gás é o trifluoreto de boro (BF_3). A ionização deste ocorre em função do aquecimento de um filamento de tungstênio, o qual está dentro de uma câmara de ionização contendo o respectivo gás. A ionização leva à geração dos íons B^+ e F^- . Em seguida, uma voltagem de extração em torno de 40 kV, faz com que os íons gerados no processo anterior sejam conduzidos para fora da câmara de ionização e direcionados para um sistema de filtro por massa atômica, também conhecido como "mass analyzer". Este sistema por sua vez, tem a finalidade de deixar apenas os íons desejados, neste caso B^+ , passarem através

dele. Esta seleção é realizada por um campo magnético imposto no caminho dos íons, tal que, somente os íons com a relação carga/massa desejada possam passar. Os íons selecionados entram então num tubo acelerador, onde estes serão conduzidos com uma energia de implantação específica para a dosagem sobre o substrato. Dentro deste tubo acelerador existem diversas aberturas que garantem que o feixe está bem colimado. A pressão neste é mantida também abaixo de 10^{-4} Pa para fins de evitar espalhamento dos íons por moléculas de gás. Ao atingirem a amostra, os íons são varridos sobre a superfície da lâmina utilizando pratos de deflexão eletrostática. Para se evitar a canalização de íons dentro do substrato, a lâmina é disposta no porta amostra com uma angulação de 7° em relação ao feixe. Esta inclinação evita o efeito de canalização que ocorre na rede cristalina do Si, como exemplificado na Figura 2.6:

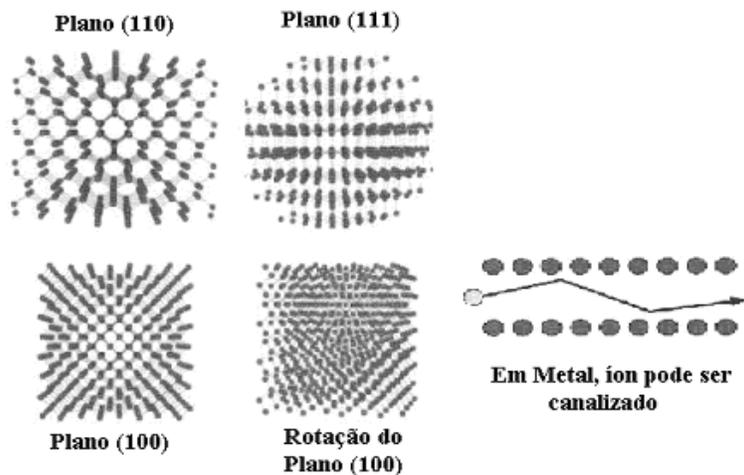


Figura 2.6: Redes cristalinas das orientações $\langle 110 \rangle$, $\langle 111 \rangle$, $\langle 100 \rangle$ e rotação da $\langle 100 \rangle$ e efeito da canalização dos íons.

As interações dos íons dopantes com os átomos da superfície da amostra são dos tipos atômicas e eletrônicas, fazendo com que os íons percam sua energia e fiquem localizados

apenas em uma pequena profundidade da superfície do substrato. Esta última pode ser controlada ajustando a energia de aceleração dos íons. A dose de dopantes pode também ser controlada monitorando-se a corrente de íons durante a implantação. Este monitoramento dos íons implantados pode ser efetuado em tempo real observando-se no monitor as curvas gaussianas do perfil de implantação. A profundidade de implantação dos dopantes (X_j) neste caso, foi medida utilizando-se um equipamento Philtec 2015 Sectioner da empresa Philtec Instruments Company.

2.2.4 Metalização

A metalização é a última etapa na fabricação de um transistor. A finalidade desta é a formação de regiões de contato elétrico para os terminais de fonte e dreno, assim como para o eletrodo de porta. Usualmente, o metal mais empregado nesta é o alumínio, o qual possui em relação aos demais bons condutores como Cu, Ag e Au, um baixo ponto de fusão (660°C), além ainda de apresentar uma baixa resistividade (cerca de $2,7 \mu\Omega\cdot\text{cm}$) e boa aderência sobre o SiO_2 ²³.

Tipos de Metalização

A deposição de alumínio sobre um substrato pode ser realizada tanto por métodos físicos como PVD (Physical-Vapor Deposition), assim como por químicos através de CVD (Chemical-Vapor Deposition). Este último, consiste em uma reação em fase gasosa entre duas ou mais substâncias das quais o metal a ser depositado sofre redução e conseqüentemente é depositado sobre o substrato. Entre as vantagens deste método, estão o seu

bom grau de cobertura, assim como a possibilidade de metalização de diversas lâminas simultaneamente. Já na metalização por PVD, o metal a ser depositado é aquecido até sua fusão e conseqüente evaporação por algum método físico como um feixe de elétrons, aquecimento de uma resistência ou mesmo por rádio-frequência (RF). Todo este processo é realizado dentro de uma câmara fechada, onde o metal evaporado irá ser depositado por todas as partes, inclusive sobre o substrato. No CCS, ambos métodos de metalização estão disponíveis. No processo por PVD as duas formas disponíveis para evaporação de alumínio são, a evaporação térmica e a por feixe de elétrons.

Metalização por Feixe de Elétrons

Para a metalização por feixe de elétrons, utiliza-se um planetário onde as lâminas de Si são dispostas. Com as lâminas presas neste e com um cadinho contendo barras de alumínio altamente puro (99,999%), incide-se através de um canhão de elétrons um feixe destes sobre as barras de alumínio, com o aquecimento o metal funde e evapora por toda a câmara (planetário) sendo assim depositado sobre todas as lâminas. Durante a evaporação, o planetário é mantido em rotação com o intuito de obter-se uma camada de alumínio de melhor uniformidade sobre as lâminas. Os inconvenientes deste processo estão relacionados ao seu mais alto custo em comparação com a evaporadora térmica. O feixe de elétrons utilizado neste processo causa a quebra de ligações no alumínio e gera uma radiação ionizante, a qual pode causar a ionização do SiO_2 , gerando portanto cargas móveis dentro deste. Todavia, a vantagem deste processo é que ele fornece um material de altíssima pureza (99,999%), pois não causa o aquecimento da câmara, e portanto,

impurezas que podem estar no ambiente não são depositadas juntamente com o alumínio.



Figura 2.7: Evaporadora térmica (Edwards) disponível no CCS.

Evaporação Térmica

Para a evaporação térmica, as lâminas também são dispostas dentro uma câmara, a qual possui um filamento de tungstênio juntamente com um cadinho contendo barras de alumínio para serem evaporadas. Para a evaporação ocorrer, o filamento de tungstênio é aquecido a altas temperaturas (cerca de $660\text{ }^{\circ}\text{C}$). Promovendo assim a evaporação do alumínio e sua conseqüente deposição sobre as lâminas e as paredes da câmara. As desvantagens relacionadas a esse tipo de evaporação estão ligadas à utilização do filamento de tungstênio e a permanência estática da lâmina durante a deposição. Para o primeiro caso, como o tungstênio se oxida com o tempo, após seu aquecimento a altas temperaturas, este óxido contamina o ambiente da câmara, sendo depositado junto com o alumínio. Isto gera um material depositado de pureza inferior ao método citado anteriormente. Para o se-

gundo caso, como a lâmina permanece estática dentro da câmara, o material é depositado com uma uniformidade também inferior ao material conseguido através do planetário. A vantagem deste método está em sua simplicidade e baixo custo. Uma foto da câmara de evaporação térmica utilizada no CCS é mostrada na Figura 2.7.

2.3 Procedimentos

2.3.1 Layout e fabricação de máscaras de litografia

Para que a fabricação dos respectivos ISFETs fosse possível, um jogo de 7 máscaras de litografia configurados para a construção de tais dispositivos foi projetado. O layout das máscaras foi desenhado em um programa CAD (Magic) de domínio público⁶³. No total, sete máscaras foram projetadas para a fabricação completa dos transistores e sua configuração como sensores. A confecção destas foi realizada pela empresa America Microtronics, Inc⁶⁴. As máscaras são todas de quartzo, sendo cinco delas de campo escuro e duas de campo claro em função dos processos e fotoresinas utilizadas durante os processos.

2.3.2 Construção dos ISFETs

A construção dos respectivos ISFETs é mostrada através de uma ilustração esquemática na Figura 2.8, a qual mostra de forma geral todas as etapas realizadas na fabricação dos dispositivos. Como substrato de partida, lâminas de Si tipo p monocristalino com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ foram utilizadas (Figura 2.8(a)). Inicialmente, realizou-se

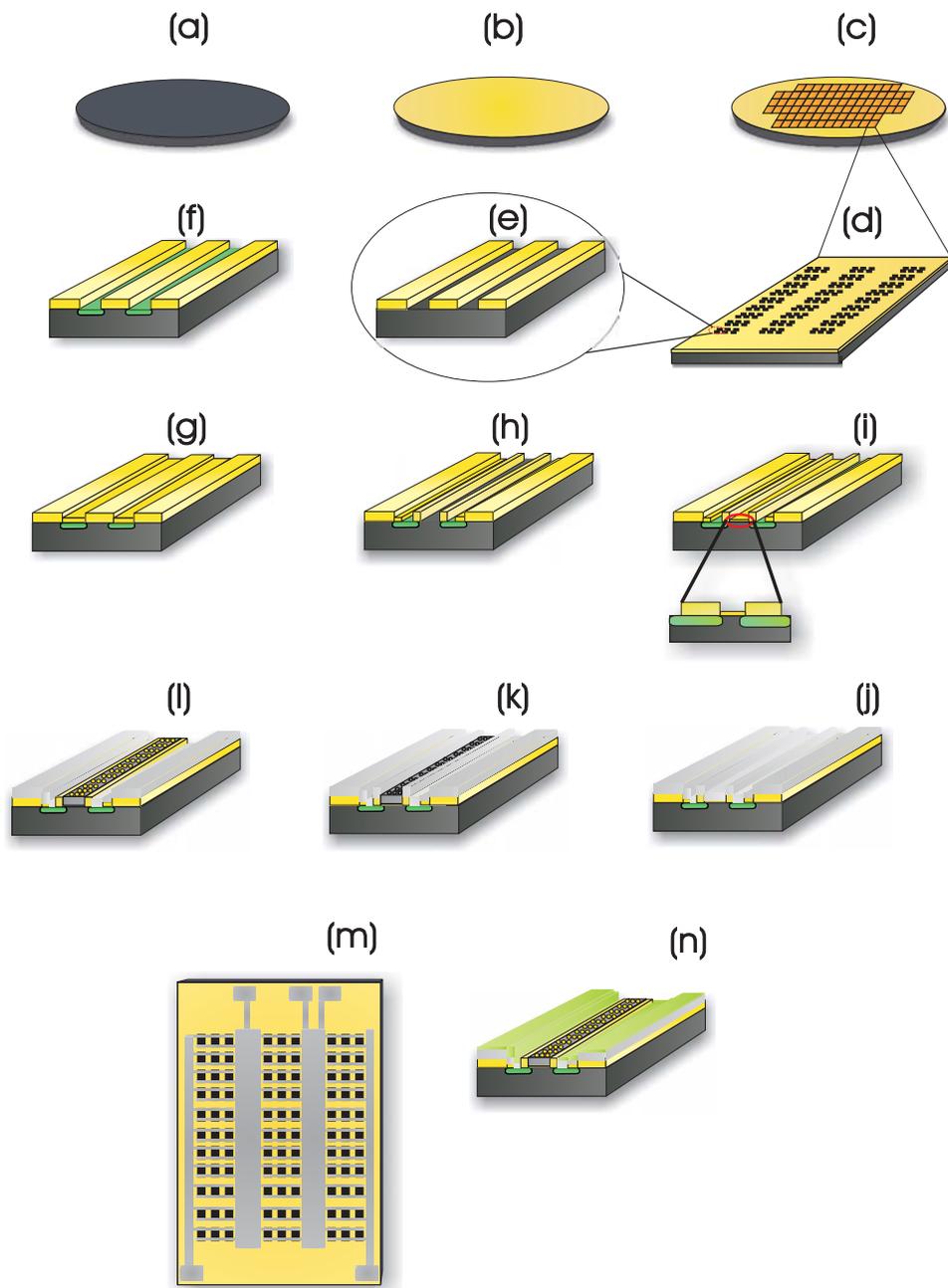


Figura 2.8: Representação esquemática das etapas de fabricação dos ISFETs.

a caracterização elétrica das mesmas. Para tanto, mediu-se as espessuras das lâminas utilizando-se um micrômetro digital Mitutoyo Absolute da marca Mitutoyo Crop. e em seguida realizou-se a medida de resistência destas empregando-se o medidor de 4 pontas Milliohmeter 503 (Keithley Instruments).

Cumprida esta etapa, as lâminas foram então submetidas a um processo de limpeza conhecido como limpeza RCA. A execução desta foi conduzida imergindo-se verticalmente as lâminas de Si por períodos específicos dentro de cada uma das soluções descritas abaixo. O objetivo do uso de cada uma destas, assim como a sua sequência é descrito a seguir:

Etapa I

Esta etapa consiste no uso de uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e água oxigenada (H_2O_2) 30% na proporção de 4:1, respectivamente. Esta solução é também conhecida como solução "piranha" e tem a finalidade de efetuar a remoção de impurezas de natureza orgânica das lâminas de silício. Para tanto, as lâminas foram mergulhadas nesta por 10 minutos e após, lavadas em água deionizada ($\rho > 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$) corrente durante aproximadamente 3 minutos e depois deixadas em repouso em água por mais 3 minutos para a remoção de todo o ácido utilizado no processo. Durante este tratamento, o H_2O_2 tem a função de oxidar a superfície da lâmina, e portanto, adsorver através do óxido formado possíveis impurezas presentes na superfície do Si. O H_2SO_4 por sua vez, tem a função de dissolver este óxido formado removendo as possíveis impurezas da superfície da lâmina.

Etapa II

Esta etapa consiste no uso de uma solução diluída de ácido fluorídrico (HF) em água na proporção de 1:10, respectivamente. Esta solução tem como função retirar qualquer tipo de óxido que esteja presente na lâmina. Para tanto, a lâmina foi imersa nesta solução por 30 segundos e após, lavada em água deionizada por 3 minutos e então deixada em repouso novamente em água deionizada por mais 3 minutos.

Etapa III

Esta etapa consiste na utilização de uma solução mista de hidróxido de amônia (NH_4OH) concentrada, água oxigenada 30% e água deionizada na proporção de 1:1:5, respectivamente. Novamente, a utilização da água oxigenada causa a oxidação do silício promovendo assim, a eliminação de possíveis compostos orgânicos e também de alguns metais adsorvidos na lâmina. A utilização específica de NH_4OH neste processo é devido a sua capacidade de reagir com metais e também formar substâncias solúveis (ex.: sais) quando em reação com espécies orgânicas (na maioria ácidos graxos). Para tanto, as lâminas foram mergulhadas nesta solução por aproximadamente 10 minutos sendo após, lavadas em água deionizada durante 3 minutos e deixadas em repouso também em água por mais 3 minutos. Neste processo de limpeza também há a formação de uma camada fina de óxido.

Etapa IV

Esta etapa consiste no uso de uma solução de ácido clorídrico (HCl) concentrado, água oxigenada 30% e água deionizada na proporção de 1:1:5, respectivamente. Esta mistura

tem como funções, remover qualquer tipo de metal ainda remanescente na lâmina, assim como, neutralizar possíveis cargas negativas (OH^-) remanescentes nesta após a etapa anterior. Como esta solução também possui H_2O_2 , da mesma forma que a anterior, ela causa também a formação de uma pequena camada de óxido no substrato, a qual então é parcialmente removida pelo HCl.

Este processo de limpeza é parte fundamental no processo de microfabricação, uma vez que o mesmo possui a finalidade de retirar a maior quantidade possível de impurezas retidas nas lâminas. Isso é necessário para que durante o processo de oxidação da lâmina obtenha-se uma interface Si / SiO_2 com um menor número possível de impurezas. Portanto, terminadas estas quatro etapas, é necessário remover o óxido não desejado formado durante as etapas III e IV. Desta forma, para eliminar tal camada, um processo também conhecido como "dip" foi realizado. Tal processo consistiu em mergulhar por 30 segundos as lâminas na solução da etapa II para que todo aquele óxido formado nas etapas anteriores fosse removido.

Implantação iônica e ajuste de V_T

Terminado a etapa inicial de limpeza, as lâminas foram submetidas ao processo de implantação iônica de $^{11}\text{B}^+$. O propósito desta foi para aumentar a quantidade de dopantes na superfície das lâminas o que consecutivamente promove um ajuste nos valores de tensão limiar dos transistores. Mas além disto, este implante também buscou aumentar a concentração de dopantes boro (dopante tipo p) nas lâminas, pois estes tendem a migrar para o óxido durante a oxidação térmica, resultando portanto num aumento de resistividade

do substrato. Desta maneira, a implantação foi realizada com uma dosagem de 5×10^{13} íons.cm⁻² e energia de 65 keV.

Oxidação e formação do óxido de campo

Na etapa seguinte, as lâminas foram novamente submetidas ao processo de limpeza RCA e em seguida conduzidas para o processo de oxidação térmica em um forno convencional (Figura 2.8(b)). Esta etapa foi realizada com o intuito de isolar os dispositivos entre si e formar um anteparo para os processos vindouros, como por exemplo, a implantação iônica para a formação das regiões de fonte e dreno. Tal processo, foi executado realizando-se a oxidação úmida. A disposição das lâminas dentro do tubo cilíndrico de quartzo foi feita de modo que as mesmas ficassem face a face. As condições desta são mostradas na Tabela 2.1.

Tabela 2.1: Processo de oxidação úmida a 1000 °C

Ambiente	Tempo(min)
N ₂	5
N ₂	30
O ₂	10
O ₂ + H ₂ O	180
N ₂	10
N ₂	5

Todas as etapas apresentadas na Tabela 2.1 que possuem N₂ foram realizadas com a função de se promover uma reestruturação e/ou recozimento da estrutura cristalina do Si. Em seguida, realizou-se uma breve oxidação seca utilizando-se somente O₂. Esta foi realizada com o intuito de se criar uma fina camada de óxido que serviu como proteção para a oxidação úmida seguinte, uma vez que o hidrogênio presente na água deixa o óxido

com baixa densidade. Além disso, esta também garantiu a ausência de qualquer espécie de N_2 utilizado na etapa anterior, que poderia estar preso na interface óxido/semicondutor. Em seguida, realizou-se a oxidação úmida propriamente dita. Para tanto, utilizou-se um sistema borbulhador de O_2/H_2O . Tal sistema consiste em utilizar um jato de O_2 para empurrar as moléculas de H_2O vaporizadas para dentro do forno sob as lâminas. Esta foi conduzida com uma taxa de 63 gotas de água por minuto. Por fim, o sistema borbulhador foi desligado e ativou-se um fluxo de N_2 . Terminado a oxidação, a espessura do óxido formado foi determinada utilizando-se um interferômetro.

Litografia e definição das regiões de fonte e dreno

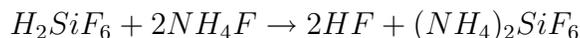
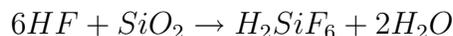
Seguidamente, com o intuito de formar-se as áreas para a implantação iônica de $^{31}P^+$ e as consequentes regiões de fonte e dreno, realizou-se o primeiro dos sete processos previstos de fotolitografia (Figura 2.8 (c) e (d)). Para tanto, cerca de 7 gotas da fotoresina positiva AZ 1350 J foram aplicadas sobre a superfície das lâminas. A aplicação desta foi realizada em sala limpa (classe 100) com umidade relativa controlada em torno de 50 %. É importante lembrar que a umidade neste caso desempenha um papel importante na aderência da fotoresina sobre o substrato, uma vez que umidades muito altas, isto é, maior do que 60%, não permitem com que o polímero tenha uma boa fixação neste. Além desta, todas as etapas seguintes foram conduzidas em sala limpa classe 100 com luz amarela devido a sensibilidade da fotoresina à luz visível. Posteriormente, as lâminas com a fotoresina foram levadas até um spinner (marca Headway Research Inc.) e conseqüentemente rotacionadas por 40 segundos a 7000 rpm. Esta última etapa é essencial pois permite uma melhor dis-

tribuição do polímero fotosensível sobre o substrato. Após este procedimento, as lâminas foram submetidas a um processo de pré-cura durante 30 minutos em uma estufa condicionada à 90 °C. Para o processo de fotogração, a primeira das sete máscaras projetadas e contendo os respectivos padrões, foi alinhada ópticamente através da fotoalinhadora Karl Suss MJB 3 com as lâminas de Si (uma a uma) contendo a fotoresina, e em seguida, ambas foram colocadas em contato e expostas a luz com comprimento de onda fixo de 405 nm durante 19 segundos. A intensidade da lâmpada de Hg neste instante foi ajustada para 9 mW.cm⁻². Um ponto importante a ser considerado neste momento é o fato da fotoresina AZ 1350 J ser do tipo positiva, assim quando exposta à luz branca as regiões escuras da máscara não permitiram com que esta ultrapassasse, não sensibilizando desta forma aquelas regiões, o mesmo no entanto não é válido para as regiões transparentes da máscara, onde através destas a luz conseguiu ultrapassar e desta forma sensibilizar a fotoresina, isto é, promover o rompimento das ligações nas cadeias poliméricas e torná-las assim menores e mais solúveis. Em seguida, as lâminas foram submetidas ao processo de revelação, neste as regiões da resina que foram expostas a luz UV foram removidas. O solvente utilizado como revelador foi o AZ 312 MIF. Este foi diluído em água em numa proporção de 1:1. O tempo total de remoção das áreas expostas foi de cerca de 30 segundos. A ratificação desta etapa de revelação foi realizada observando-se as lâminas em um microscópio óptico.

Finalizando esta etapa, as lâminas foram colocadas em estufa condicionada a 118 °C por 30 minutos com o intuito de evaporar-se o solvente da fotoresina e fixar-se ainda mais as partes não reveladas da mesma sobre o substrato de SiO₂. A finalidade desta última está relacionada com o processo de corrosão do óxido das áreas abertas durante a revelação.

Corrosão do óxido e formação dos canais de fonte e dreno

Para a corrosão do óxido, utilizou-se uma solução tampão formada por HF e NH₄F (Figura 2.8(e)). As lâminas fotogravadas foram então imersas verticalmente por aproximadamente 5 minutos nesta solução. A corrosão do óxido foi acompanhada através da mudança de coloração das regiões atacadas por observação em um microscópio óptico. Neste, quando as regiões corroídas apresentam-se totalmente brancas é um indicativo que todo o óxido foi removido. O emprego desta solução na corrosão do SiO₂, foi devido a seu ciclo de reações que regeneram o HF durante o ataque do óxido, isto é, o HF após reagir com o SiO₂ forma o H₂SiF₆, o qual é recuperado pelo NH₄F e a reação de corrosão inicia-se novamente. A reação completa deste processo pode ser descrita conforme:



A corrosão do óxido destas regiões abriram vias para o implante de ³¹P⁺ e portanto formação das ilhas, também conhecidas como "well" (poços), que compõe os terminais de fonte e dreno. Cumprida esta etapa, a fotoresina foi então removida através de limpeza orgânica. Para isto, as lâminas foram inicialmente lavadas excessivamente com acetona à temperatura ambiente e após, imersas em acetona quente (50 °C) e deixadas nesta por 10 minutos. Seguidamente, as lâminas foram transferidas para um outro recipiente contendo álcool isopropílico também a temperatura de aproximadamente 50 °C e deixadas neste por

mais 10 minutos. Na sequência as lâminas foram lavadas com água deionizada e secas com jato de nitrogênio ultra-puro.

Implantação iônica e formação das regiões de fonte e dreno

A próxima etapa consistiu na implantação iônica de $^{31}\text{P}^+$ nas regiões corroídas. Esta, foi executada utilizando-se o implantador de íons GA-4204 com um feixe de íons com energia de 80 keV e uma dose de 7×10^{15} íons. cm^{-2} (Figura 2.8 (f)). Durante esta implantação, as lâminas foram inclinadas em 7° , de modo a evitar-se os efeitos de canalização. Após, as lâminas foram novamente submetidas à limpeza RCA completa para a remoção de possíveis impurezas sobre o substrato e parcial remoção do óxido já existente.

Recozimento e Oxidação Úmida

Como a implantação de íons nas lâminas de Si causa alguns defeitos na sua rede cristalina, um processo de recozimento térmico para a reconstrução de tais regiões foi necessário. Em adição a este, as lâminas foram conjuntamente oxidadas com vapor da água (Figura 2.8(g)). O propósito desta oxidação foi aumentar a espessura do óxido de isolamento entre os dispositivos, evitando-se assim possíveis efeitos de ruptura durante as medidas elétricas. Na Tabela 2.2 são apresentadas as condições no qual o processo de recozimento e oxidação úmida das lâminas foi conduzido.

As lâminas foram primeiramente submetidas a um fluxo de N_2 , que teve a finalidade de limpar o forno e eliminar possíveis contaminações que pudessem existir no ambiente du-

Tabela 2.2: Processo de recozimento e oxidação úmida a 1000 °C

Ambiente	Tempo(min)
N ₂	5
N ₂	30
O ₂	10
O ₂ + H ₂ O	100
O ₂	10
N ₂	10
N ₂	5

rante o processo de oxidação. Durante esta etapa, em cada extremidade do tubo contendo as lâminas foram colocadas as chamadas "dummy wafers". Estas lâminas tiveram como função proteger as demais lâminas do choque direto com o fluxo de gás, ocasionando assim uma melhor uniformidade durante a oxidação. Na Figura 2.9 é apresentado um esquema mostrando o posicionamento das dummy wafers.

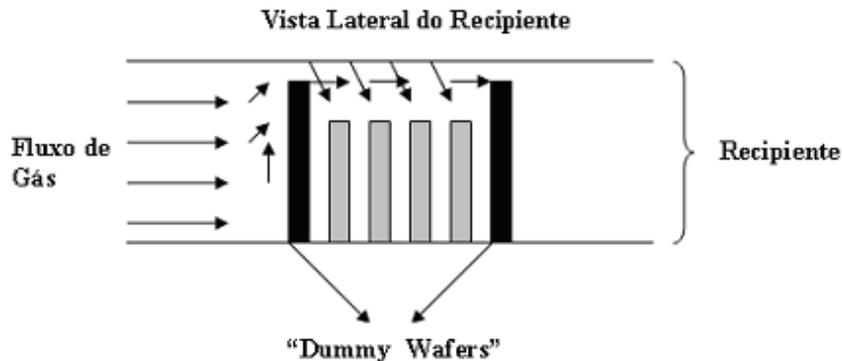


Figura 2.9: Ilustração do tubo de quartzo contendo as lâminas e as dummy wafers.

Após esta etapa, deu-se início ao processo de recozimento. Este, iniciou-se injetando gás N₂ no forno durante um tempo de 30 minutos. Este procedimento teve a finalidade de ativar eletricamente os dopantes implantados nas regiões de fonte e dreno, bem como garantir a reconstrução da camada cristalina (eliminação de defeitos) devido a implantação

de íons. Em seguida, realizou-se os processos de oxidação seca e úmida para a formação de óxido nas regiões de fonte e dreno, procurando-se desta forma evitar os efeitos de ruptura. Assim, primeiramente realizou-se uma oxidação seca utilizando gás O_2 durante 10 minutos para garantir a eliminação de todo o N_2 do forno e formar uma pequena camada de óxido. Posteriormente, realizou-se a oxidação úmida para o crescimento da camada de óxido sobre as lâminas. Por fim, os três últimos passos tiveram como finalidade retirar as possíveis espécies de hidrogênio, que eventualmente permaneceram no processo, bem como efetuar novamente o recozimento da superfície das lâminas, uma vez que os processos de oxidação também causam danos à rede cristalina.²³.

Segunda etapa de litografia: Fotogravação de porta e contatos

Na sequência, realizou-se a fotolitografia das regiões de porta e contatos de fonte e dreno. Esta foi conduzida seguindo o mesmo processo de fotogravação como descrito anteriormente, porém utilizando-se agora a segunda máscara projetada. Após esta, executou-se então a corrosão do óxido sobre a porta e os contatos de fonte e dreno. A corrosão destes foi realizada utilizando-se a solução tampão de HF/NH_4F , a qual à $30\text{ }^\circ\text{C}$ tem uma taxa de corrosão de aproximadamente $1700\text{ \AA}/\text{minuto}$ (Figura 2.8(h)). O tempo total de imersão das lâminas nesta foi de 5 minutos e 30 segundos, sendo o processo de remoção do óxido acompanhado através da mudança de coloração do substrato utilizando-se um microscópio óptico. Feito esta, removeu-se a fotoresina da superfície do substrato realizando o processo de limpeza orgânica conforme descrito anteriormente. Na sequência, as lâminas foram submetidas mais uma vez ao processo de limpeza RCA completa para limpeza das

regiões abertas durante a corrosão.

Oxidação seca e formação do óxido de porta

Abertas as regiões de porta, fonte e dreno, a etapa seguinte consistiu no crescimento de uma fina camada de óxido sobre estas (Figura 2.8(i)). Para isto, realizou-se a oxidação seca conforme as seguintes condições descritas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3: Processo de oxidação de porta, fonte e dreno

Ambiente	Tempo(min)
N ₂	5
N ₂	5
O ₂	5
O ₂ + 1% TCE	30
O ₂	5
N ₂	30
N ₂	5

O processo descrito na Tabela 2.3 pode ser resumido da seguinte maneira: os dois primeiros passos, referente a aplicação de N₂, tiveram a mesma finalidade que já foi apresentada anteriormente, ou seja, o primeiro caso é objetivando a limpeza do forno e, o segundo caso, garantir um recozimento da rede cristalina. O passo 3, aplicação de O₂ durante um tempo de estabilização de 5 minutos, teve como finalidade garantir que só houvesse O₂ no forno antes de começar o processo de oxidação seca com TCE (tricloroetileno). Feito isso, executou-se o processo de oxidação seca propriamente dito. Esse passo foi realizado durante 30 minutos para que fosse possível o crescimento do óxido, bem como para que houvesse a passivação, utilizando-se o TCE, de certas cargas presentes neste (cargas móveis). Em seguida, fez-se novamente a aplicação de O₂ (passo 5) ao processo

para assegurar que todo o TCE utilizado anteriormente fosse eliminado. Adicionalmente, as lâminas foram expostas a N_2 (passos 6 e 7) para corrigir e eliminar possíveis cargas presas no óxido, bem como para garantir a reconstrução da rede cristalina das lâminas. Terminado este processo, mediu-se as espessuras do óxido utilizando-se um elipsômetro.

Terceira etapa de litografia e corrosão do óxido das regiões de fonte e dreno

O terceiro processo de fotolitografia para a definição de canal (porta) e contatos (fonte e dreno), foi então realizado. As condições experimentais deste foram as mesmas realizadas nas etapas de litografia anteriores, com a exceção que nesta a fotoresina utilizada foi o AZ 5214-E, a qual após 30 segundos à 7000 rpm rendeu uma camada de polímero de aproximadamente $1,4 \mu\text{m}$ de espessura sobre as lâminas. O processo de pré-cura desta foi realizado em chapa de aquecimento a 100°C durante 60 segundos e seu tempo de exposição na fotoalinhadora foi de 25 segundos. A revelação foi também executada utilizando o revelador AZ 312 MIF diluído em água na proporção de 1:1. Ressalva-se que a utilização desta fotoresina que também é positiva e não a da AZ 1350 J, foi devido a sua melhor resolução, ou seja, como a região da porta deveria ser protegida com o polímero, este deve apresentar uma espessura muito fina após o processo de rotação no spinner, espessura tal, que somente é alcançada utilizando-se o AZ 5214-E. Após estas, realizou-se um processo de pós-cura. Este processo foi executado colocando-se as lâminas numa chapa de aquecimento a 120°C durante 60 segundos. Esse procedimento foi necessário para melhorar a aderência e a resistência mecânica e química da fotoresina. O próximo passo consistiu na corrosão do óxido sobre os contatos de fonte e dreno. Para tanto, repetiu-se o mesmo processo

químico descrito nas etapas anteriores.

Metalização

Para formação dos contatos elétricos, realizou-se a evaporação de alumínio sobre as lâminas utilizando-se a técnica de deposição por feixe de elétrons que garantiu assim um alumínio de alta pureza sobre estas (Figura 2.8(j)). A deposição foi conduzida em uma evaporadora da marca Edwards ajustando-se os seguintes parâmetros:

Pressão na base = 3×10^{-7} mbar

Taxa de deposição = 12 nm/min

Corrente do feixe = 180 mA

Temperatura de deposição = 25 °C

A evaporação foi interrompida com 400 segundos, o que rendeu uma camada de alumínio com espessura de 80 nm.

Quarta etapa de litografia e definição das regiões de anodização

Na sequência, realizou-se o quarto processo de litografia que teve a finalidade de definir regiões de porta a serem anodizadas em uma etapa posterior. Para tanto, o processo de litografia agora foi conduzido utilizando-se a fotoresina AZ-4620, a qual permite com que maiores espessuras do polímero possam ser alcançadas após sua deposição e ainda assegurar assim que durante a anodização apenas as regiões expostas fossem anodizadas. Desta maneira, cerca de 6 gotas de AZ-4620 foram depositadas sobre as lâminas em sala limpa (classe 100) com umidade relativa de 53 %, e então rotacionadas num spinner por

40 segundos a 4000 rpm. Nesta velocidade, verificou-se utilizando-se um perfilômetro que uma camada de aproximadamente $8 \mu\text{m}$ do polímero foi depositada. O processo de pré-cura foi realizado em chapa de aquecimento a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos, e após então a exposição na fotoalinhadora foi conduzida por 70 segundos, onde para tal utilizou-se a quarta máscara projetada. A revelação foi feita utilizando o revelador AZ 312 MIF diluído em água na proporção de 3:1, respectivamente.

Anodização do alumínio de porta

Durante a etapa anterior, todas as lâminas foram recobertas com a resina AZ-4620, ficando expostas apenas as áreas correspondentes a porta dos transistores. Desta forma, somente o alumínio desta região estará em contato com a solução de anodização e portanto somente esta parte do dispositivo será anodizada.

Previamente à anodização, as lâminas contendo o AZ-4620 foram submetidas ao processo de pós-cura, o qual foi realizado em chapa de aquecimento a $110 \text{ }^\circ\text{C}$ por 20 minutos. Após esta então, a anodização das regiões de porta dos transistores foi executada removendo-se com acetona apenas uma pequena parte do AZ-4620 em uma extremidade da lâmina, esta permitiu com que uma região de contato elétrico fosse aberta. A anodização foi desta maneira realizada utilizando-se como cátodo uma placa de Pt. Durante a anodização o cátodo e o ânodo (lâmina de Si) foram polarizados com uma fonte de corrente contínua construída em nosso laboratório, aplicando-se para tanto uma tensão de 25 V entre os eletrodos durante 55 seg. e utilizando-se como eletrólito uma solução de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$, resultando assim em uma camada de óxido de alumínio sobre o SiO_2 (Figura

2.8(k)). Durante esta etapa, a temperatura das anodizações foi controlada em $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ através de um banho termostático Thermo Neslab RTE 7 da digital one. Após as anodizações as amostras foram lavadas excessivamente com água deionizada e secas ao ar. Previamente a sua análise por microscopia, as lâminas anodizadas foram submetidas a um processo de abertura dos poros da alumina formada. Para tanto, as amostras foram submersas em H_3PO_4 0,1 mol/L por tempos e temperaturas determinadas. Em seguida, cada amostra foi rinsada com água deionizada e após seca ao ar para posterior análise microscópica.

Crescimento de nanoestruturas de Ag e Au dentro dos poros de alumina

Para a síntese de nanoestruturas de Ag e Au, basicamente o processo empregado foi o método de redução galvânica (Figura 2.8(1)). Para tanto, soluções de nitrato de prata AgNO_3 (Cennabras) e AuCl (Strem Chemicals) de diferentes concentrações foram empregadas como material de partida. Como agente redutor, 1,4-dihidroxibenzeno (hidroquinona) (Merk) foi utilizada. O crescimento dos respectivos metais dentro dos poros da alumina que recobriu a porta dos transistores foi realizado separadamente. Em adição, em alguns dispositivos este crescimento não foi realizado com o intuito de obter-se amostras controle durante a avaliação dos ISFETs como sensores. Assim, para a síntese de cada tipo de metal os procedimentos empregados após otimização experimental foram os seguintes:

Síntese de Nanoestruturas de Ag

O processo de redução de Ag consistiu na imersão de algumas lâminas ainda recobertas com AZ-4620, mas possuindo as regiões de porta agora anodizadas e expostas ao ar, dentro

de uma solução mista de AgNO_3 100 mmol/L e hidroquinona 3 mmol/L na proporção de 5:1, respectivamente. Esta mistura possui um $\text{pH} = 4,5$ e foi levada ao ultra-som (Unique modelo T1425, potência de 54 W) com frequência de 25 kHz e deixada neste por 7 minutos. Após, as amostras foram transferidas para uma chapa de aquecimento a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e deixadas nesta por 30 minutos.

Em uma segunda etapa, as lâminas foram novamente imersas em uma mistura de 5:1 de AgNO_3 50 mmol/L e hidroquinona 3 mmol/L, respectivamente, e então deixadas em repouso ao abrigo da luz por 1 minuto. Em seguida, as amostras foram transferidas para a chapa de aquecimento a $90\text{ }^\circ\text{C}$, mas deixadas nesta agora por apenas 2 minutos.

Síntese de Nanoestruturas de Au

Para o processo de formação de nanoestruturas de Au, o procedimento empregado foi similar ao adotado para a redução de Ag. Para tanto, algumas amostras foram imersas em uma solução mista de AuCl 50 mmol/L e hidroquinona 15 mmol/L na proporção de 5:1, respectivamente, e levadas ao ultra-som por 1 minuto. o pH desta solução estava em torno de 1, sendo este ajustado através da adição de HCl concentrado à mistura. Na sequência, as amostras foram transferidas para a chapa de aquecimento a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e deixadas nesta por 30 minutos.

Em uma etapa posterior, as lâminas foram agora imersas novamente em uma mistura ácida ($\text{pH} \sim 1$) de 5:1 de AuCl 10 mmol/L e hidroquinona 15 mmol/L, respectivamente. As amostras foram deixadas nesta por 1 minuto ao abrigo da luz. Em seguida, as lâminas foram transferidas para a chapa de aquecimento a $90\text{ }^\circ\text{C}$ e deixadas nesta por 2 minutos.

As análises de microscopia das membranas porosas de alumina e das estruturas de Ag e Au crescidas nestas foram realizadas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de baixo vácuo (JEOL JSM 6360LV) equipado com um sistema EDS (Energy-Dispersive Spectrometry, Noran System Six Model 300), disponível no Instituto de Química da UNICAMP e um microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (FEG-MEV JSM 6330F) do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). Todas as análises foram conduzidas sem recobrimento das superfícies com qualquer tipo de material condutor normalmente utilizado.

A cristalinidade das estruturas metálicas foi avaliada por difração de raios-x utilizando-se para tanto um difratômetro DRX 7000 (Shimadzu) com um tubo de raios catódicos com radiação de Cu K α com $\lambda = 0,1540$ nm. Medidas de reflectância foram feitas utilizando-se um espectrofotômetro Cary Varian 5G, calibrado com um padrão de BaSO₄.

Quinta etapa de litografia: definição das áreas de contato elétrico

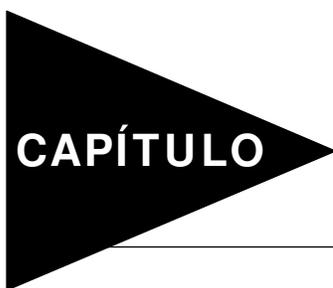
Após os procedimentos de anodização e deposição de Ag e Au dentro dos poros da alumina que recobre a porta dos transistores, a fotoresina AZ 4620 foi removida através do processo de limpeza orgânica, conforme descrito anteriormente. A etapa seguinte consistiu na fotogração e abertura das regiões de contato para a corrosão do alumínio, formação de contatos metálicos de fonte, dreno e de interconexões metálicas entre os dispositivos (Figura 2.8(m)). O processo litográfico neste caso foi conduzido sobre as mesmas condições experimentais das duas primeiras fotograções, a única exceção foi a máscara utilizada, a qual foi a quinta máscara projetada (máscara de campo claro).

Feito esta e após os processos de pós-cura, as regiões expostas foram corroídas à temperatura ambiente utilizando-se uma solução mista de H_3PO_4 e HNO_3 concentrados na proporção de 95:5, respectivamente. As lâminas foram imersas e deixadas nesta até que todo Al exposto fosse removido, este processo foi acompanhado através de um microscópio óptico. Depois desta, a fotoresina AZ 1350 J foi removida através da limpeza orgânica. É válido ressaltar que durante o processo de corrosão, as regiões de porta dos transistores contendo a alumina anódica e nanoestruturas de Ag e Au estavam protegidas com a fotoresina, assim, não houve dissolução por parte da solução ácida destas conforme observações no MEV. Cumpridas estas etapas, os transistores estavam prontos para a caracterização elétrica e primeiros testes com soluções de diferentes pHs e soluções com amostras de interesse biológico.

Medidas Elétricas

A caracterização elétrica dos transistores produzidos foi realizada utilizando-se um Semiconductor characterization system 4200 e um CV analyzer 590 da Keithley, equipado a um microscópio de alta performance Microzoom II (Cambridge Instruments) e acoplado a um micromanipulador modelo 600 (MM). As medidas foram executas à temperatura ambiente na presença de luz. Para as primeiras medidas de líquidos sobre os ISFETs, soluções de tampão fosfato 20 mmol/L contendo NaCl 100 mmol/L com diferentes valores de pH foram utilizadas. Estas medidas foram todas também realizadas à temperatura ambiente. Como amostras de interesse biológico, foram utilizadas soluções de glutatona com diferentes concentrações. O isolamento dos dispositivos foi realizado com a fotoresina AZ

1350 J, deixando assim exposto apenas as regiões de porta e os pads para acesso de contato elétrico de fonte e dreno (Figura 2.8(n)). De maneira geral, a execução destas foi conduzida adicionando-se sucessivamente pequenos volumes (1-10 μL) de solução diretamente sobre as áreas ativas expostas dos ISFETs.



CAPÍTULO

3

RESULTADOS E DISCUSSÃO

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Layout das Máscaras de Litografia Projetadas

As 7 máscaras de litografia projetadas para a construção dos ISFETs foram escritas sobre dois substratos de quartzo, sendo quatro delas desenhadas em um e mais três em outro. As máscaras assim, foram dispostas nestes de modo a formar quatro quadrantes em um (substrato com 4 máscaras) e três quadrantes em outro (substrato com 3 quadrantes), onde cada quadrante corresponde a um tipo de máscara, conforme ilustrado na Figura 3.1(a).

Cada máscara foi então dividida em pequenos compartimentos também conhecidos como "dies", sendo cada um destes constituído por três tipos de células contendo transistores de diferentes dimensões intercelular, mas de mesma dimensão intracelular. As três células são formadas por transistores de diferentes dimensões de L (largura), isto é, 2, 10 e 50 μm e W (comprimento) fixo de 50 μm . Assim, dentro de cada célula existem três canais, sendo que cada um destes apresenta um arranjo de ISFETs de mesmas dimensões dispostos de três em três horizontalmente. As diferentes dimensões de L destes, variam apenas entre as células (Figura 3.1(b)). Na células contendo transistores de 2 x 50 μm , cada canal contém 84 transistores, totalizando 252 dispositivos na célula inteira. Enquanto nas células contendo ISFETs de dimensões 10 x 50 e 50 x 50, L e W respectivamente, os canais contém 78 e 51 dispositivos, totalizando assim 234 e 171 transistores por célula, respectivamente. No geral, os compartimentos formam nas máscaras uma matriz de 4 x 5, totalizando assim

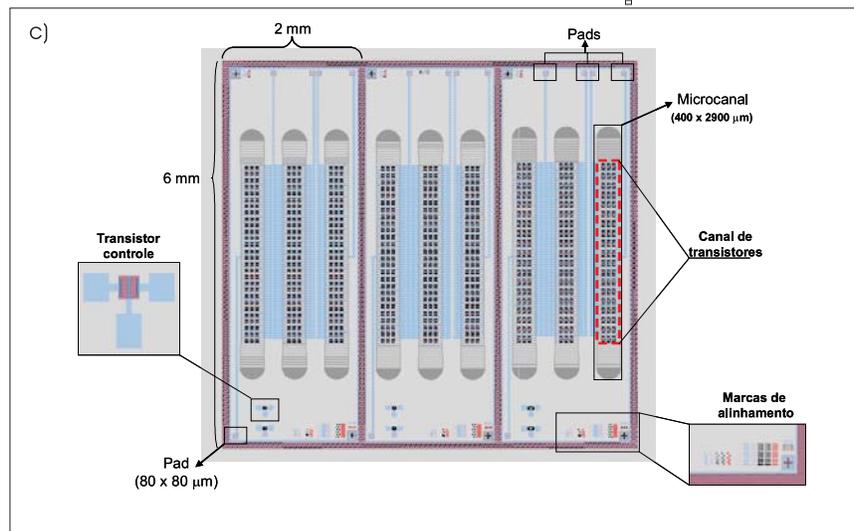
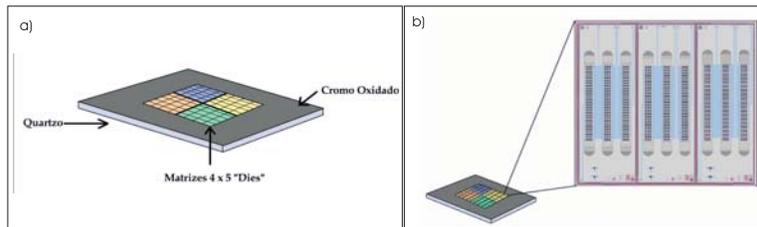


Figura 3.1: (a) Ilustração geral de um dos substratos de quartzo contendo quatro tipos de máscaras. Estas são distinguidas pelas colorações. (b) Distribuição dos dies nas máscaras. (c) sobreposição de todas as 7 máscaras destacando alguns detalhes destas.

ao final do processo a produção simultânea de 13140 transistores. Na Figura 3.1(c) é mostrada uma imagem de um compartimento (die) contendo três células com transistores de diferentes dimensões de L. Nesta, as 7 máscaras projetadas estão sobrepostas.

Alguns detalhes destas estão em destaque, no canto direito inferior é mostrado uma ampliação das marcas de alinhamento projetadas. Estas tiveram a finalidade de facilitar o alinhamento das máscaras com o substrato durante os processos de fotogração. Estas marcas foram dispostas na diagonal de cada célula. Em cada célula foram também projetados transistores controle com as mesmas dimensões do transistores dos canais da

respectiva célula. A diferença nestes, entretanto, é que sua porta contém um contato metálico (eletrodo) de alumínio, o qual permite com que o transistor seja avaliado convencionalmente, e consecutivamente forneça informações, ainda que de forma indireta, sobre o funcionamento dos ISFETs produzidos simultaneamente nos canais. A Figura ainda indica as regiões para contato elétrico (pads) de fonte e dreno, assim como as dimensões de largura e comprimento de cada célula, 2 x 6 mm respectivamente.

A escolha das dimensões dos transistores foi baseada na resolução da fotoalinhadora a ser utilizada durante os processos de litografia, a qual neste caso possui resolução máxima de $2\ \mu\text{m}$. Em adição, as demais dimensões foram projetadas por demonstrarem-se adequadas aos processos de microfabricação adotados no CCS.

Na sequência são mostrados separadamente os layouts originais de cada uma das máscaras (Figuras 3.2 a 3.8) empregadas na fabricação dos ISFETs.

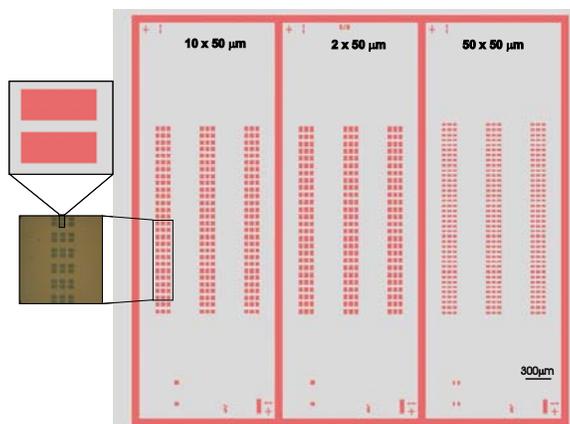


Figura 3.2: Primeira máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe da máscara fabricada. As dimensões dos transistores de cada célula são indicadas acima.

Esta primeira máscara foi projetada com o intuito de se definir as regiões de fonte e dreno.

A segunda máscara teve a finalidade de promover a abertura de contatos nas regiões de

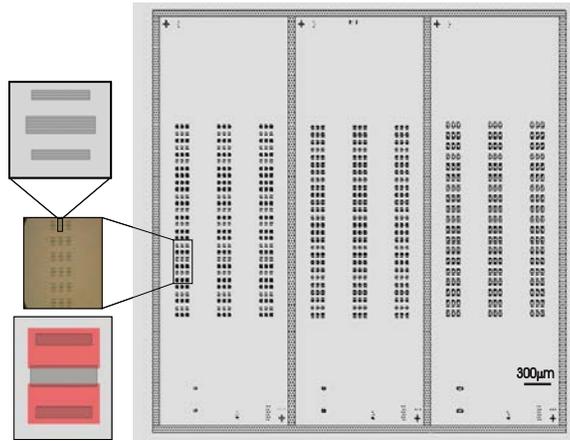


Figura 3.3: Segunda máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com a máscara anterior.

fonte e dreno, assim como da porta do transistor.

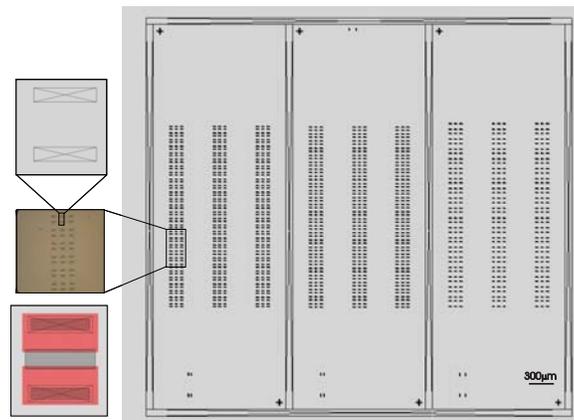


Figura 3.4: Terceira máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com as duas anteriores.

A terceira máscara foi projetada para utilização após a formação do óxido de porta, pois foi com ela que foram abertas as regiões para a corrosão e a seguinte deposição de metal para contato de fonte e dreno.

A quarta máscara definiu apenas as regiões de porta para a posterior anodização do alumínio e assim formação da alumina porosa sobre estes. Neste caso toda a lâmina foi

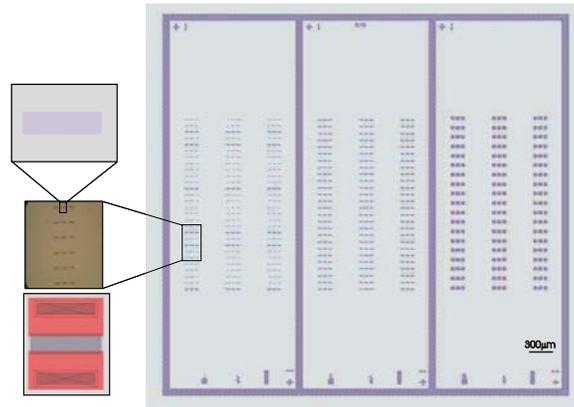


Figura 3.5: Quarta máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com as três anteriores.

recoberta com a fotoresina, ficando exposta apenas as regiões de porta.

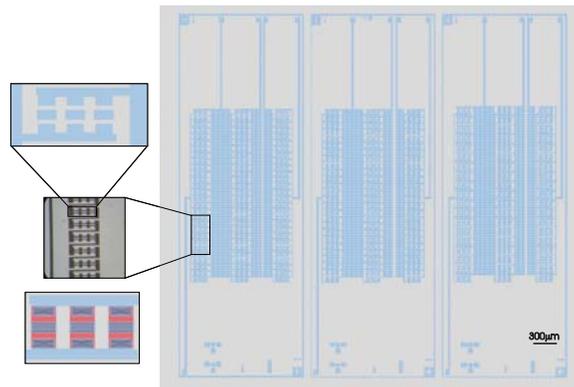


Figura 3.6: Quinta máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com as quatro anteriores.

A quinta máscara agora, é também chamada de máscara de interconexões, pois foi com ela que definiu-se as trilhas e as regiões de contato elétrico para fonte e dreno. A sexta máscara por sua vez foi designada para definir as regiões de porta e contatos. Pois após a formação das interconexões, toda a lâmina seria recoberta com Si_3N_4 para fins de isolar-se os dispositivos. Por fim a última máscara foi desenhada para a formação futura de microcanais que conduzirão as espécies a serem detectadas somente sobre a porta dos

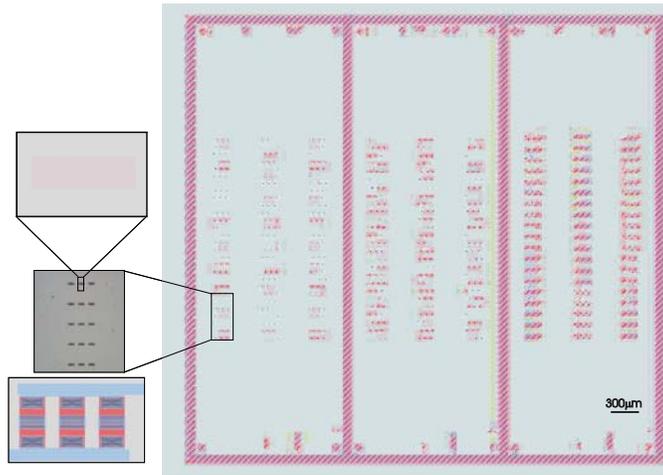


Figura 3.7: Sexta máscara empregada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo superior um detalhe da máscara. Abaixo uma foto de um detalhe desta. No esquerdo inferior é mostrado uma sobreposição desta com as cinco anteriores.

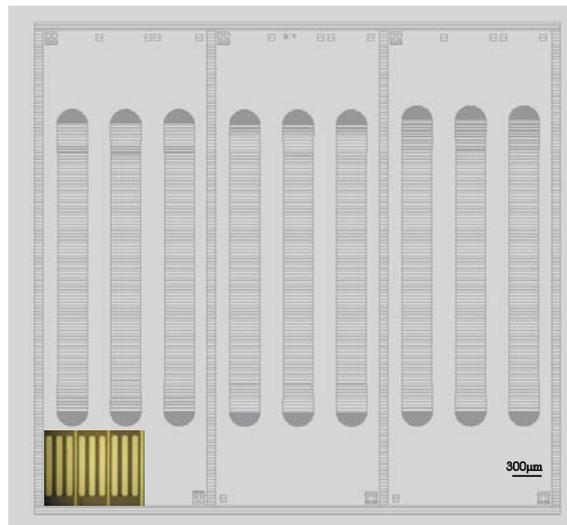


Figura 3.8: Sétima máscara projetada na fabricação dos transistores. No canto esquerdo inferior é mostrada uma foto desta.

ISFETs.

3.1.1 Regras de projeto

Previamente à projeção das máscaras, algumas regras de projeto para a fabricação destas foram consideradas. Estas são de extrema importância pois asseguram que durante o processamento dos dispositivos não haverá sobreposição de camadas de modo a ocasionar por exemplo, curto circuito entre transistores vizinhos ou mesmo entre fonte e dreno de um mesmo transistor. Na Figura 3.9 (a) é mostrado o layout de um transistor, onde as máscaras utilizadas estão todas sobrepostas. O símbolo R seguido de um número indica a regra de projeto para aquele detalhe das máscaras. Na Figura 3.9 (b) é apresentado um esquema geral do circuito dos ISFETs projetados.

Assim, cada regra deve obedecer ao seguinte:

R1 = A distância mínima entre a primeira e a terceira máscara deve ser de $2 \mu\text{m}$.

R2 = A separação mínima entre as regiões de difusão deve ser de $8 \mu\text{m}$.

R3 = A superposição mínima da primeira e da segunda máscara deve ser de $2 \mu\text{m}$.

R4 = A distância mínima da primeira máscara além da segunda, no sentido de W deve ser de $2 \mu\text{m}$.

R5 = A distância mínima entre a segunda e a terceira máscara deve ser de $2 \mu\text{m}$.

R6 = A distância mínima entre a segunda e a quinta máscara deve ser de $2 \mu\text{m}$.

R7 = A distância mínima entre metalizações deve ser de $8 \mu\text{m}$.

R8 = A distância mínima da quinta máscara além da primeira, no sentido de W deve ser de $2 \mu\text{m}$.

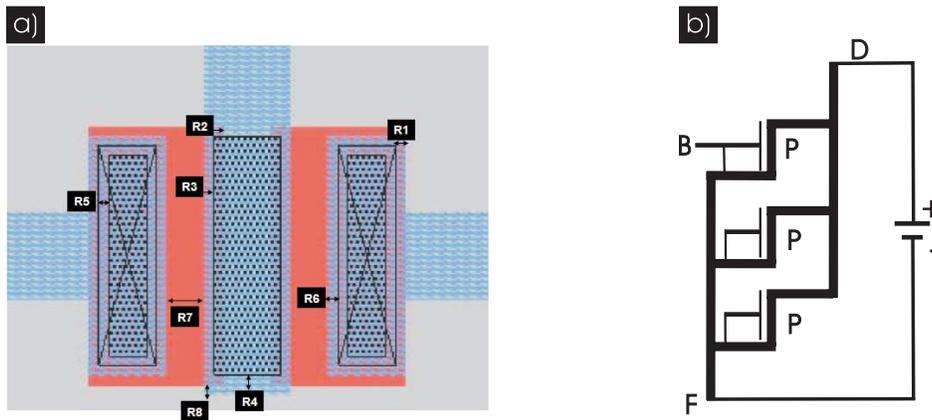


Figura 3.9: a) Sobreposição do layout de máscaras necessárias para a fabricação de um transistor e suas regras de projeto. b) Esquema geral do circuito elétrico dos ISFETs fabricados. Neste, D representa o dreno, F a fonte, P as portas e B o contato de corpo, o qual durante as medidas é curto circuitado com a fonte.

3.2 Fabricação dos ISFETs

Os processos descritos até agora foram para a fabricação de transistores com porta de dimensões de $10 \times 50 \mu\text{m}$ e $50 \times 50 \mu\text{m}$. Os transistores com porta com dimensão de $2 \times 50 \mu\text{m}$, estão sendo ainda produzidos em um processo a parte e não serão descritos aqui.

3.2.1 A escolha da orientação cristalográfica do substrato

A motivação para a escolha das lâminas de Si com orientação cristalográfica $\langle 100 \rangle$ foi baseada na energia de superfície desta, bem como de suas consequências para o processo de fabricação. Assim, sabendo que a energia de superfície do cristal de Si segue a seguinte ordem decrescente: $(111) > (110) > (100)$, verifica-se que uma vantagem da orientação $\langle 111 \rangle$ em relação as demais, é o fato desta apresentar maior reatividade na superfície, o que durante a oxidação do substrato, é capaz de formar uma maior quantidade de óxido em um tempo de oxidação relativamente curto.

Por outro lado, devido a essa maior reatividade o óxido pode apresentar alguns defeitos, uma vez que nem todo o Si acaba reagindo totalmente no processo de formação deste. No caso da orientação $\langle 100 \rangle$, a qual apresenta uma reatividade relativamente menor, a taxa de crescimento do óxido se comparada com a da lâmina possuindo orientação $\langle 111 \rangle$ é bem menor. Logo, a camada de óxido crescido em Si apresenta menos defeitos²³. Uma outra vantagem da escolha da lâmina de Si $\langle 100 \rangle$ é o processo de clivagem da mesma, o qual do ponto de vista prático demonstra-se mais fácil do que a clivagem de lâminas com outras orientações. Em Si $\langle 111 \rangle$ por exemplo, a lâmina sempre é clivada em 45° , enquanto em $\langle 100 \rangle$ esta pode ser clivada em 90° , facilitando assim a separação dos dispositivos no final do processo.

3.2.2 O ajuste da tensão limiar (V_T)

Como descrito na introdução, a tensão limiar (V_T) de um transistor é definida como a tensão necessária para a formação de uma camada de inversão na superfície do semicondutor, fazendo assim com que um canal de condução seja formado entre as regiões de fonte e dreno do transistor. No caso de uma lâmina de Si do tipo p a dopagem desta com íons $^{11}\text{B}^+$ aumenta conseqüentemente a concentração de dopantes na lâmina, como resultado é esperado que a tensão limiar também aumente. Mas para isto, a magnitude de V_T depende fortemente da concentração de dopantes, conforme indicado pela equação 22²³:

$$V_T = V_{FB} + 2 \left(\frac{\kappa T}{q} \right) \ln \left(\frac{N_{A,D}}{n_i} \right) + \left(\frac{A}{C_{max}} \right) \sqrt{4q\epsilon_{Si}\epsilon_o N_{A,D} \left(\frac{\kappa T}{q} \right) \ln \left(\frac{N_{A,D}}{n_i} \right)} \quad (Eq.22)$$

Onde os termos V_{FB} , κ , $N_{A,D}$, n_i correspondem ao potencial de banda plana, constante de Boltzmann, à concentração de doadores e/ou aceitadores e a concentração intrínseca de portadores de carga, respectivamente. Enquanto A , C_{max} , ϵ_{Si} , ϵ_o , correspondem a área de porta do transistor, a capacitância máxima na porta, a permitividade do Si e do vácuo, respectivamente. Observando-se esta, verifica-se que com excessão da concentração de dopantes ($N_{A,D}$), todos os demais termos são constantes, assim o ajuste de V_T pode ser realizado controlando-se apenas a dosagem destes. Usualmente, os ajustes são realizados com baixas doses de implantação de íons, pois pequenas modificações na concentração de dopantes são suficientes. Tipicamente, estas doses são da ordem de 10^{13} íons/cm². Em nosso caso, esta foi de 5×10^{13} íons/cm².

Uma outra razão para se aumentar a concentração de dopantes $^{11}\text{B}^+$ é devido ao fato de que durante a oxidação da lâmina estes íons tendem a migrar para o óxido, diminuindo assim a sua concentração no substrato e aumentando a resistividade do mesmo²³.

3.2.3 Caracterizações de acompanhamento da fabricação dos IS-FETs

Ao iniciar a fabricação dos transistores, algumas características elétricas como resistividade (ρ), resistência de folha (R_s) e ainda a concentração de impurezas (N_A) já existentes nas lâminas foram determinadas. Assim, a partir da seguinte expressão determinou-se a resistividade do substrato²³:

$$\rho = 4,53.t. \left(\frac{V}{I} \right) \quad (Eq.23)$$

onde t representa a espessura das lâminas utilizadas, neste caso esta foi de $325 \mu\text{m}$, (V/I) a resistência das mesmas e o valor de $4,53$ é um fator de correção inerente ao método de medida de resistência por quatro pontas²³. Este último, é o método mais comum e o mais bem conceituado para a medida de resistividade, pois nele quatro pontas de tungstênio são igualmente espaçadas lado a lado, onde duas destas (pontas externas) servem para aplicar uma corrente (I) constante, enquanto que as outras duas (pontas internas) medem a tensão (V) gerada por essa corrente. Este método é mais acurado que o de duas pontas, uma vez que este último apresenta interferências de contato e propagação de corrente durante as medidas.

A partir do valor da resistividade, calculou-se então o valor da resistência de folha, também conhecida como a resistência de substratos finos uniformes, utilizando-se para tanto a seguinte equação²³:

$$R_s = \frac{\rho}{t} \quad (Eq.24)$$

A concentração inicial de impurezas foi determinada através da equação 25²³:

$$N_{A,D} = \frac{1}{q\rho\mu_{p,n}} \quad (Eq.25)$$

Nesta, os termos q , $\mu_{p,n}$ representam a carga do elétron e a mobilidade das lacunas que é de aproximadamente $435 \text{ cm}^2/\text{V.s}$, respectivamente. Na Tabela 3.1 são mostrados os resultados destes.

Conforme esta, o valor de resistividade encontrada está dentro da faixa fornecida pelo

Tabela 3.1: Características elétricas e concentração inicial de impurezas nos substratos de Si <100>

$t(\text{cm})$	$(V/I)(\Omega)$	$\rho(\text{m}\Omega.\text{cm})$	$N_A(\text{dopantes}.\text{cm}^{-3})$	$R_s(\Omega)$
0.0325	0.62	90	10^{17}	2.81

fabricante das lâminas. A baixa resistividade encontrada é um reflexo da concentração de impurezas presentes inicialmente nas lâminas, isto é, a resistividade é inversamente proporcional à concentração de dopantes, isto pois, as impurezas ou dopantes introduzem junto a rede de átomos de Si, portadores de carga (lacunas e/ou elétrons livres) que podem se mover através da estrutura deste. Esta relação é demonstrada através da equação 25.

Oxidação inicial

Após estas etapas, as lâminas foram submetidas ao processo de oxidação úmida com o intuito de se formar uma camada de óxido, também conhecido como óxido de campo ou LOCOS (Local oxidation on silicon), capaz de isolar os futuros dispositivos. As condições utilizadas nesta etapa visavam o crescimento de uma camada com aproximadamente 700 nm de espessura, entretanto, o valor obtido conforme verificado através de medidas utilizando o interferômetro foi de 770 nm. Esta variação é normal e aceitável, uma vez que o óxido crescido apresenta-se amorfo e pode durante seu crescimento permitir que as espécies oxidantes como o O_2 e as próprias moléculas de água difundam-se ainda mais através de sua estrutura. Adicionalmente, como este óxido é apenas uma camada inicial que posteriormente terá algumas de suas regiões corroídas, esta variação em sua espessura não resultou em sérias implicações durante o processo.

Recozimento e oxidação úmida

Após o implante de $^{31}\text{P}^+$ para a formação das regiões de fonte e dreno, realizou-se como já descrito no procedimento experimental, o processo de recozimento e oxidação úmida das lâminas. Ao final desta etapa o aspecto das lâminas se apresentava como na ilustração da Figura 3.10.

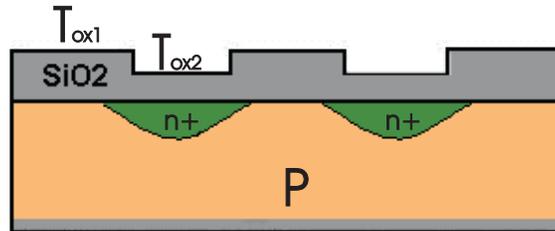


Figura 3.10: Representação das regiões de dopagem nos transistores construídos

As espessuras dos óxidos T_{ox1} e T_{ox2} foram determinadas utilizando-se novamente o interferômetro. Os valores encontrados para estas foram de 1000 e 620 nm, respectivamente. Como pode ser observado através da Figura 3.10 e também através dos valores de espessura do óxido, verifica-se que T_{ox1} e T_{ox2} não cresceram na mesma proporção. Isto ocorreu devido ao substrato de crescimento de ambos óxidos ser diferente. Isto é, enquanto T_{ox1} cresceu sobre uma camada de óxido já previamente formada, T_{ox2} cresceu direto sobre a região dopada da lâmina de Si, de modo que, os mecanismos de crescimento sobre os respectivos substratos são diferentes. Enquanto T_{ox2} cresceu diretamente sobre o Si, reagindo o oxigênio com átomos de Si proveniente da lâmina, T_{ox1} cresceu desenvolvendo-se sobre uma superfície já oxidada, e portanto, não possuindo quantidades apreciáveis de Si para reagir com o oxigênio.

A formação deste óxido com diferentes espessuras, formando degraus sobre a superfície

da lâmina foi realizada propositalmente, visando assim, evitar possíveis problemas de rupturas durante a metalização. Na Figura 3.11 são mostradas representações da necessidade de criação do degrau dentro das regiões de fonte e dreno.

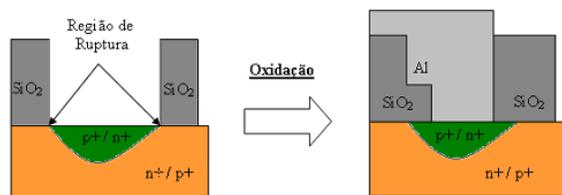


Figura 3.11: Resultado do crescimento do óxido para se evitar regiões de rupturas.

Este crescimento de óxido nas regiões de fonte e dreno, o aumento da espessura do óxido adjacente a estas, e a consecutiva formação do degrau previniu com que o alumínio depositado futuramente pudesse promover rupturas, penetrando assim junto ao silício num processo conhecido como "spike", ou mesmo formando vazios nas extremidades devido ao não preenchimento completo das regiões.

Determinação da profundidade de junção (X_j)

Após estes processos de oxidação, determinou-se novamente a resistência de folha (R_s) das lâminas e agora também a profundidade de penetração dos dopantes (X_j) durante a implantação, assim como a concentração destes nas regiões implantadas. Os resultados destas, permitem uma melhor avaliação dos processos de difusão. Para tanto, X_j foi determinado desbastando-se mecânicamente a lâmina com a ajuda do equipamento Philtec 2015 Sectioner, o qual contém um disco com uma pasta abrasiva de pó de diamante. Após, promoveu-se a corrosão da região desbastada com HF diluído em água (1:10, respectivamente) e algumas gotas de HNO_3 concentrado. A corrosão com os tais reagentes fez com

que a região contendo os dopantes do tipo p (substrato) apresentasse coloração escura, enquanto a região contendo os dopantes do tipo n permanecesse clara. Esta diferença de tonalidade permitiu então com o auxílio do equipamento Philtec 2015 Sectioner, determinar os pontos 1, 2, 3, 4 e através destes as distâncias 'a' e 'b' mostradas na ilustração 3.12. A partir destes então calculou-se o valor de X_j utilizando-se a seguinte relação:

$$X_j = \frac{a^2 - b^2}{2R} \quad (Eq.26)$$

onde R representa o raio do disco usado no desbaste mecânico. A resistência de folha neste caso foi calculada conforme o procedimento descrito anteriormente e utilizando-se a equação 24. A resistividade das lâminas foi determinada utilizando-se a Equação 23. Os resultados destas são mostrados na Tabela 3.2.

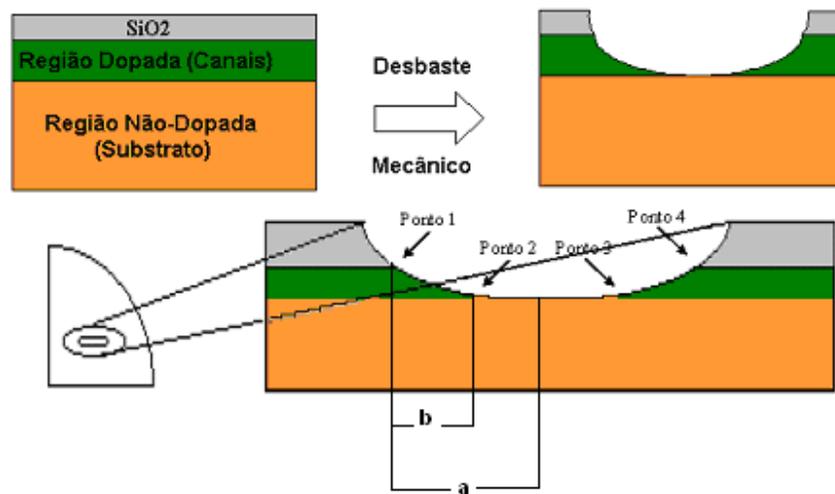


Figura 3.12: Processo utilizado na determinação de X_j .

Tabela 3.2: Perfil do processo de implantação de $^{31}\text{P}^+$ e características elétricas das lâminas de Si.

$X_j(\mu\text{m})$	$(V/I)(\Omega)$	$R_s(\Omega)$	$\rho(\text{m}\Omega.\text{cm})$
1.9	0.42	0.19	6.8

Observando-se os valores destes, verifica-se que o valor de resistividade apresenta-se como esperado mais baixo do que em relação ao valor determinado no início do processo. Isto pois, novos portadores foram agora introduzidos junto a rede cristalina do semiconductor, e portanto, como já previsto uma diminuição na resistividade do substrato pode ser observada. O valor calculado para X_j também demonstrou-se de acordo com o esperado para as condições de tempo e temperatura empregados durante o processo de recozimento e oxidação.

Comprimento efetivo de canal

Durante os processos de oxidação e recozimento, os dopantes das regiões de fonte e dreno tendem a difundir-se lateralmente para o interior do canal de condução. Esta difusão faz com que a largura do canal seja menor do que aquela definida pela máscara de litografia. Esta largura efetiva (L_{ef}) como é então chamada, pode ser definida utilizando-se a seguinte expressão:

$$L_{ef} = L_M - 1,4.X_j \quad (Eq.27)$$

onde L_M é a largura definida pela máscara de litografia e o valor de 1,4 é um fator de processo decorrente por imperfeições na litografia e durante as corrosões. Assim, para os respectivos transistores fabricados os valores de L_{ef} determinados foram de 7,4 μm para os transistores com porta com dimensão de 10 x 50 μm e 47,4 para os transistores de 50 x 50 μm .

Por este motivo, os transistores com porta com dimensão de 2 x 50 μm estão sendo

fabricados em um processo a parte, pois pelo contrário, os mesmos apresentariam um L_{ef} negativo, o que significa dizer que o transistor estaria em curto sem mesmo estar ligado.

Caracterização do óxido de porta

A espessura do óxido de porta produzido pela terceira oxidação foi determinada através de medidas utilizando um elipsômetro. O valor encontrado através deste foi de 55 nm, o qual também está dentro da faixa de espessura esperada para as condições de tempo e temperatura empregados durante a oxidação. A rugosidade deste foi determinada utilizando-se um microscópio de força atômica (AFM) modelo Nanoscope IIIa da Digital Instruments (Santa Barbara, CA). As análises através deste indicaram como já previsto, uma rugosidade muito baixa com cerca de $0,26 \text{ nm} \pm 0,03 \text{ nm}$. A imagem desta é mostrada na Figura 3.13.

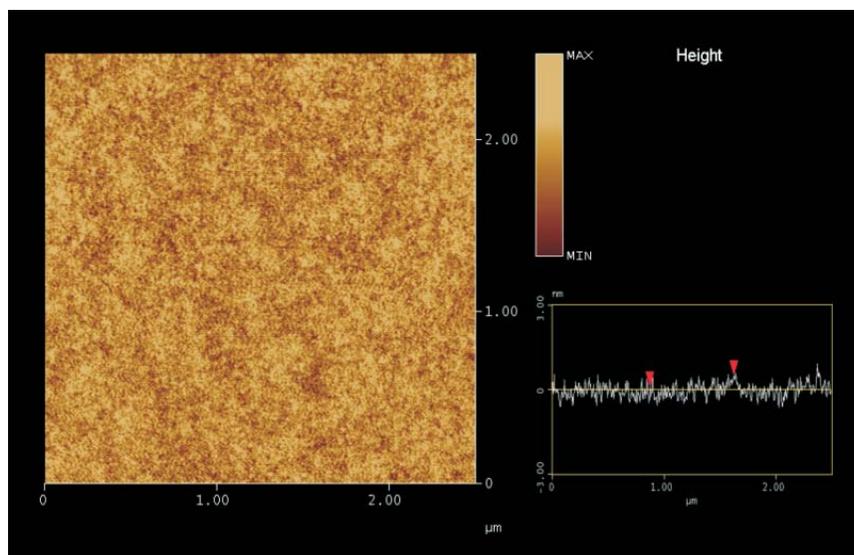


Figura 3.13: Imagem superficial de SiO_2 (55 nm de espessura) crescido por oxidação seca sobre a porta dos transistores. O perfil de rugosidade do óxido é mostrado na figura da direita ao lado.

É importante destacar que a qualidade deste óxido deve ser a melhor possível pois este é a essência do chaveamento do transistor, ou seja, é através dele que o potencial gerado na superfície da porta modulará a corrente entre a fonte e o dreno, e portanto, determinará o funcionamento do transistor.

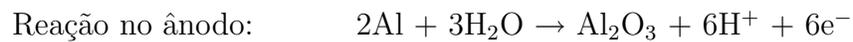
Uma importante advertência quanto ao processo de oxidação seca utilizando o TCE, é que o fluxo inicial de O_2 deve ser realizado com o intuito de remover todo o N_2 das etapas anteriores. Esta remoção é necessária, pois na próxima etapa ao se introduzir o TCE, este pode a altas temperaturas (acima de $900\text{ }^\circ\text{C}$) reagir com N_2 formando então o gás fosgeno (cloreto de carbonila), o qual é extremamente letal.

Adicionalmente, o uso de TCE foi também necessário, tendo em vista que este possui em sua estrutura três átomos de cloro, os quais a alta temperatura (neste caso $1000\text{ }^\circ\text{C}$) são ionizados. Estes assim, são capazes de neutralizar íons com carga positiva como Na^+ presentes no SiO_2 ou mesmo nas paredes do forno, e desta forma passivar estes de modo que o óxido da porta do transistor fique isento da maior quantidade possível deste tipo de impureza. A baixa concentração do TCE fez-se também necessária em virtude de sua ação toxicológica e, principalmente em função de sua decomposição e geração de espécies como Cl^- , as quais, se em alta concentração, podem representar também uma fonte de contaminação no SiO_2 .

Anodização de alumínio de porta e formação de alumina porosa

Após a metalização das lâminas e a conseguinte fotogração utilizando a quarta

máscara projetada (a qual deixou exposta apenas as regiões de porta dos transistores), estas foram então anodizadas. A anodização do alumínio de porta foi completa, atestando-se esta através de um decaimento na corrente elétrica durante a anodização até aproximadamente zero. Esta também pode ser confirmada visualmente, uma vez que a alumina formada demonstra-se transparente, e portanto, permite a visualização da coloração do substrato de SiO₂ quando o processo é completo. A reação de formação da alumina é mostrada na sequência.



Na Figura 3.14 são apresentadas imagens da alumina formada pelo processo de anodização adotado. Observando-se estas, verifica-se que as membranas formadas apresentam uma distribuição regular de poros com um formato quase cilíndrico sobre sua superfície. O tempo total de anodização do Al nas condições experimentais utilizadas foi de 55 segundos. A alumina então formada, tem uma boa aderência sobre o substrato de SiO₂. A análise destas e outras imagens da mesma alumina utilizando o programa Image J de domínio público⁶⁵ mostram que o diâmetro médio dos poros (D_{poro}) e sua distância centro a centro (D_{int}) (interporos) é de aproximadamente 30 ± 6 nm e 55 ± 3 nm respectivamente (Figuras inseridas).

A partir destes dados estimou-se (considerando a área de único poro como sendo igual 7×10^{-12} cm²) a densidade média de poros, a qual foi de 140×10^9 poros/cm² (140 bilhões de

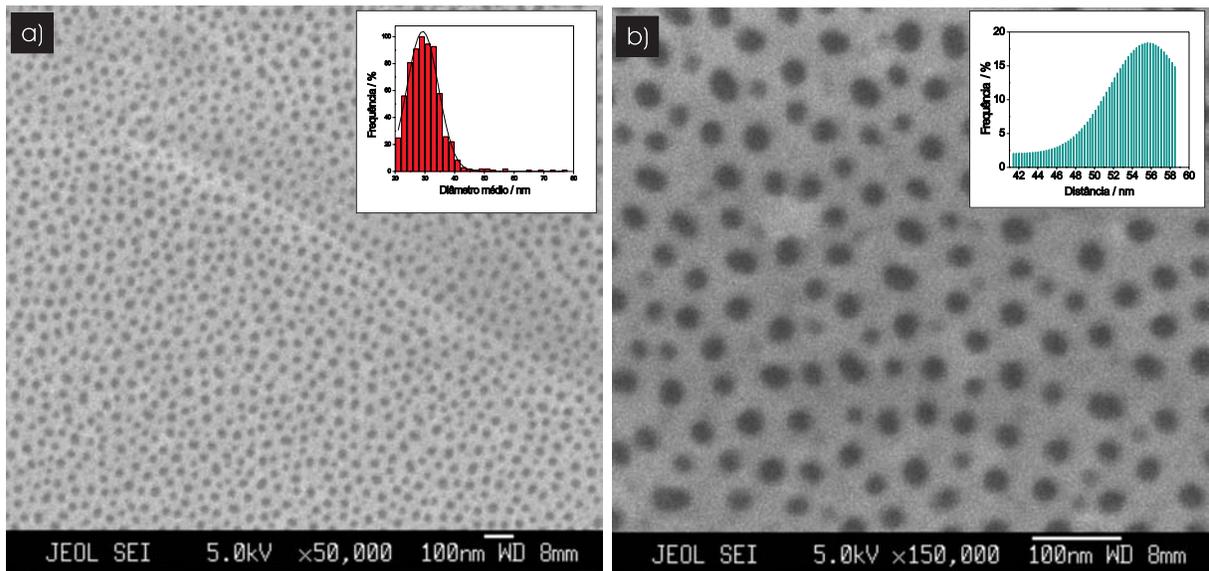


Figura 3.14: Imagens de microscopia eletrônica com emissão de campo com diferentes magnificações mostrando a alumina porosa formada por anodização em solução de H_2SO_4 0,5 mol/L a 2 °C por 55 segundos com potencial de 25 V. Após a anodização as amostras foram submersas verticalmente por 24 minutos em solução de H_3PO_4 0,1 mol/L a 26 °C. Os histogramas inseridos correspondem em (a) ao diâmetro médio dos poros formados e em (b) a distância média entre os poros.

poros por centímetro quadrado). Assim, a partir destes calculou-se a densidade porosa (d_p) para a porta de cada tipo de transistor fabricado. A área porosa total na superfície (A_{sp}) foi calculada pela multiplicação de d_p vezes a área de único poro, enquanto a área total não porosa na superfície (A_{np}) foi encontrada através da subtração da área de um transistor não contendo poros em sua porta ($5 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ para transistores de $10 \times 50 \mu\text{m}$ e $25 \times 10^{-6} \text{ cm}^2$ para transistores de $50 \times 50 \mu\text{m}$) pelo valor de A_{sp} calculado anteriormente. Sabendo ainda que a espessura da camada de alumina, conforme determinado por medidas de AFM, é de aproximadamente 60 nm, e considerando então que esta é também a altura dos poros (a espessura da camada barreira neste caso é desprezível), determinou-se considerando a partir do diâmetro dos poros encontrado, a sua área transversal. O valor encontrado para esta, o qual foi igual $1,8 \times 10^{-11} \text{ cm}^2/\text{poro}$, foi ainda multiplicado pela densidade de poros,

forneendo desta forma um parâmetro conhecido como área fracional de poro (F_p)⁶⁶, o que corresponde a área total da superfície da parede dos poros. A área total porosa (A_{total}) foi então calculada a partir do somatório de todas estas. Os resultados destes são mostrados na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Características geométricas da alumina anódica produzida sobre a porta dos transistores.

	ISFET(curto)	ISFET(longo)
L (μm)	10	50
W (μm)	50	50
d_p (poros/ISFET)	714×10^3	3571×10^3
A_{sp} (cm^2/ISFET)	4.99×10^{-6}	24.99×10^{-6}
A_{np} (cm^2/ISFET)	2×10^{-9}	3×10^{-9}
F_p	12.8×10^{-6}	64.3×10^{-6}
A_{total} (cm^2/ISFET)	17.8×10^{-6}	89.3×10^{-6}

Observando-se assim os valores da área total A_{total} da porta dos transistores contendo a alumina, verifica-se um aumento na área superficial de aproximadamente 3,6 vezes ou $\sim 255\%$ com relação a área de dispositivos sem esta, sugerindo assim que uma maior densidade de carga pode se desenvolver na superfície dos sensores durante seu funcionamento, o que porventura pode implicar num aumento de sensibilidade do mesmo.

A morfologia da alumina foi observada por AFM, sendo o valor médio de rugosidade encontrado para esta igual a $7,5 \text{ nm} \pm 0,7 \text{ nm}$. Este representa um aumento em cerca de 2500% na rugosidade do óxido de porta em relação ao SiO_2 crescido inicialmente. Este aumento é efetivamente grande em comparação a rugosidade inicial do SiO_2 , mas bastante aceitável de forma geral tendo em vista as condições de formação da alumina, isto é, em meio fortemente ácido e sobre ação de alto campo elétrico ($\sim 10^7 \text{ V/cm}$)⁴⁸. A morfologia desta é mostrada na Figura 3.15.

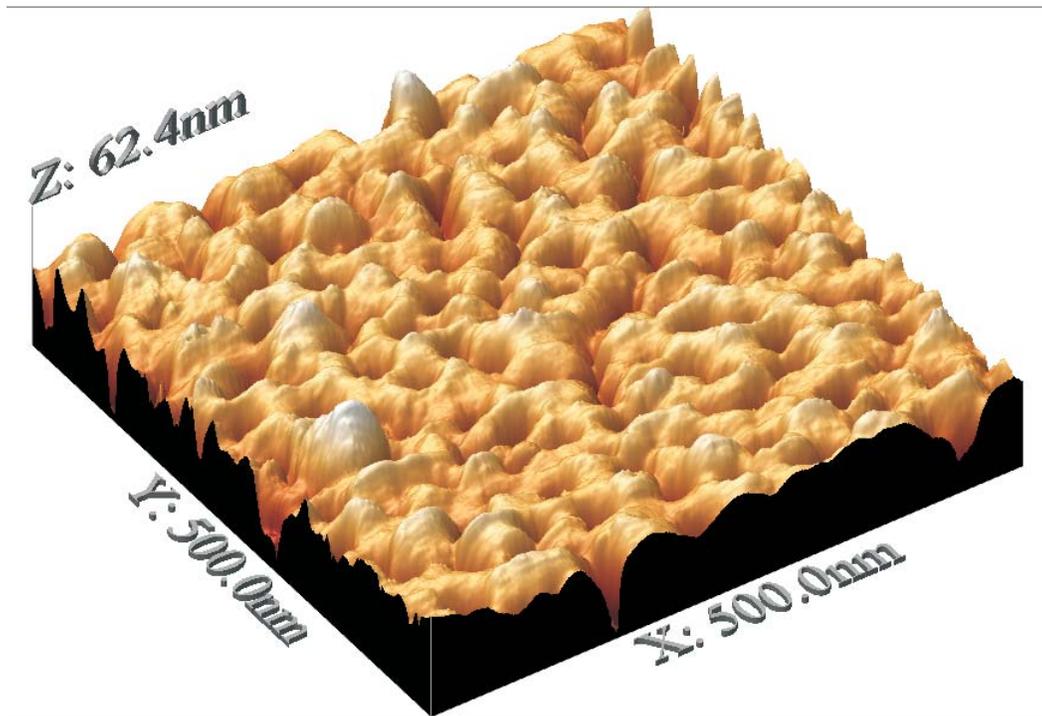


Figura 3.15: Morfologia da camada de alumina produzida conforme as condições indicadas anteriormente.

Mecanismo de formação dos poros

Embora o processo de anodização do alumínio tenha sido criado a mais de um século atrás⁴⁸, o mecanismo completo de formação dos poros não é ainda totalmente compreendido. A hipótese mais aceita para este é baseada numa dissolução localizada do óxido, assistenciada pela ação de um campo elétrico⁴⁹.

Conforme esta hipótese, o crescimento do filme pode ser dividido em 4 estágios (Figura 3.16). No primeiro, inicialmente há a formação de uma fina camada de óxido, também conhecida como camada barreira. A espessura desta pode ser controlada pela tensão aplicada e pelo eletrólito utilizado. Normalmente tensões abaixo de 30 V conduzem a camadas menos espessas (≤ 5 nm). Devido a sua forte acidez, anodizações em H_2SO_4 proporcionam também camadas barreira mais finas⁴⁸. Neste momento, linhas de campo

se desenvolvem no sentido de crescimento desta fina camada de óxido (Figura 3.16(a)).

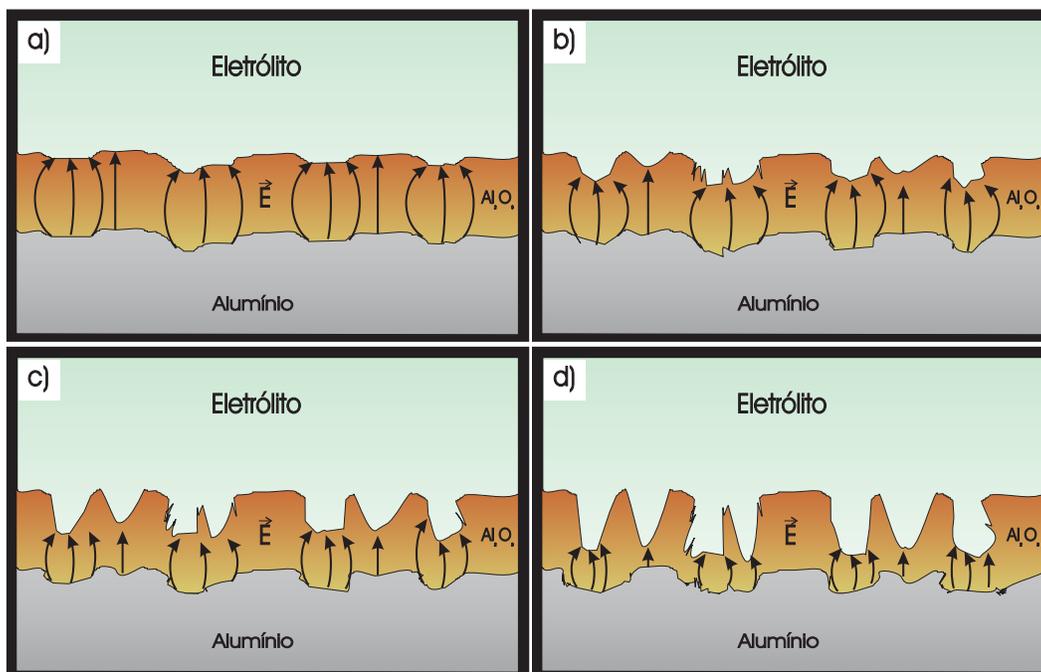


Figura 3.16: Representação do mecanismo de formação dos poros em alumina.

Num segundo estágio as linhas de campo elétrico se concentram em regiões localizadas ao longo da superfície do óxido (Figura 3.16(b)). Esta localização de campo causa então uma aceleração na dissolução local destas regiões e como resultado, centros de nucleação para formação dos poros se desenvolvem. Neste momento a corrente elétrica cai exponencialmente. Como a distância entre os poros é função da tensão aplicada, alguns destes param de crescer devido a uma competição pela dissolução assistenciada pelas linhas de campo. Enquanto isso, a espessura do óxido aumenta e a corrente continua caindo (Figura 3.16(c)). Numa última etapa, a corrente atinge um estado de equilíbrio e os poros passam a crescer de uma maneira estável, desenvolvendo-se assim perpendicularmente ao substrato (Figura 3.16(d)). O óxido então formado, apresenta-se amorfo contendo algumas espécies como OH^- , O^{2-} , O^+ , SO_4^{2-} e H^+ presas em sua estrutura^{48,93,94}.

O estresse mecânico e a organização dos poros

Observando-se a circularidade dos poros nas Figuras 3.14(a) e (b), é possível perceber que existe uma pequena variação no seu tamanho e também no seu formato. Desta maneira, baseando-se no mecanismo de formação destes, assim como no modelo de stress mecânico para a organização dos mesmos, atribui-se esta variação à expansão de volume na interface óxido/metal durante o processo de crescimento dos poros.

Recentemente, Gösele e seu grupo descreveram um modelo que permite controlar experimentalmente esta expansão de volume⁴⁹. Neste modelo, a expansão é descrita através do coeficiente de expansão (ξ) como sendo a razão entre o volume de óxido crescido (V_{ox}) e o volume de alumínio (V_{Al}) expandido para a solução durante a anodização, ou seja $V_{ox}/(V_{Al})$. Caso $\xi = 2$, a camada de óxido formada praticamente não apresenta poros, sendo esta normalmente produzida em eletrólitos neutros. Desta forma, o modelo ideal descreve que uma máxima organização na distribuição e também no tamanho dos poros ocorre quando $\xi \sim 1,2$, para valores abaixo deste uma maior desorganização nestas características pode ser esperada⁴⁹.

Experimentalmente, a situação ideal, isto é, $\xi \sim 1,2$, corresponde a uma porosidade (P) equivalente a 10 % da camada anódica. Assim, sabendo-se que a porosidade P é função de parâmetros experimentais como a tensão (V) e a temperatura (T) de anodização e também do pH do eletrólito utilizado, pode-se através da equação 28 controlar-se esta

razão de expansão.

$$P = \frac{\pi}{2\sqrt{3}} \left(\frac{D_{poro}}{D_{int}} \right)^2 = f(V, T, pH) \quad (Eq.28)$$

Na Figura 3.17 é mostrada uma imagem da alumina anódica antes do tratamento final para alargamento dos poros com H_3PO_4 0,1 mmol/L. O diâmetro médio dos poros (D_{poro}) e a distância entre cada centro destes (D_{int}) foi determinada como sendo 20 e 47 nm, respectivamente. Calculando-se desta forma a porosidade das membranas formadas, estimou-se que $P \approx 16\%$, um valor um pouco acima do valor considerado ideal para formação de poros completamente organizados sobre a superfície de alumina. Este valor corresponde também como predito pelo modelo de expansão de volume, a um coeficiente de expansão $< 1,2$, justificando assim as variações na distribuição e circularidade observadas nas figuras 3.14(a) e (b) e 3.17. Este também sugere que pequenos ajustes nas condições experimentais podem conduzir a formação de poros em alumina com um maior grau de organização.

Crescimento de nanoestruturas de Ag e Au em alumina porosa

Posteriormente a etapa de formação da alumina porosa, nanoestruturas de Ag e Au foram crescidas dentro desta através do método "bottom-up", empregando-se para tanto um processo de redução galvânica utilizando-se como redutor o reagente hidroquinona. O processo de redução dos respectivos metais, foi como descrito no procedimento experimental, realizado em duas etapas. Desta forma, para a avaliação do efeito da concentração dos sais de Ag e Au no crescimento de seus cristais, diferentes concentrações destes foram

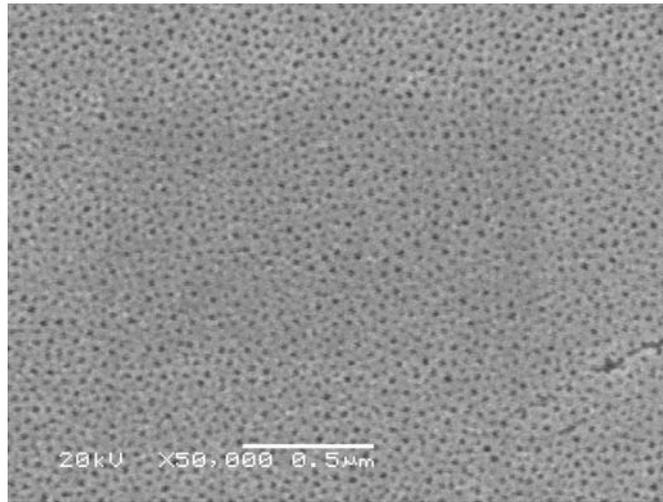


Figura 3.17: Imagem de MEV da camada de alumina produzida por anodização em solução de H_2SO_4 0,5 mmol/L a 2 °C por 55 segundos com potencial de 25 V, sem o processo de alargamento dos poros.

utilizadas durante a segunda etapa do processo de redução. Uma maior ênfase foi dada a esta etapa pois durante o processo de otimização das condições experimentais, verificou-se que esta é a etapa que desempenha o papel mais fundamental durante o crescimento das estruturas. Os resultados desta etapa para Ag e Au são mostrados separadamente na sequência.

Avaliação do efeito da concentração de AgNO_3

Na Figura 3.18 são mostradas imagens de MEV do crescimento de nanocristais de Ag quando diferentes concentrações de AgNO_3 foram empregadas na segunda etapa do processo de redução. Através destas, observa-se claramente uma diferença significativa entre as nanoestruturas crescidas empregando AgNO_3 10 mmol/L (Figura 3.17 (a)) e AgNO_3 75 mmol/L (Figura 3.17 (d)). Enquanto que na concentração de 10 mM verifica-se que a maioria dos cristais apresenta um diâmetro menor que o próprio diâmetro da

alumina, em 75 mmol/L muitas estruturas crescidas ultrapassam o topo da camada porosa, perdendo assim controle no seu crescimento lateral. Em adição, observa-se ainda que a superfície desta última está repleta de pequenas partículas de Ag com diâmetro médio de aproximadamente $7 \text{ nm} \pm 0,5 \text{ nm}$.

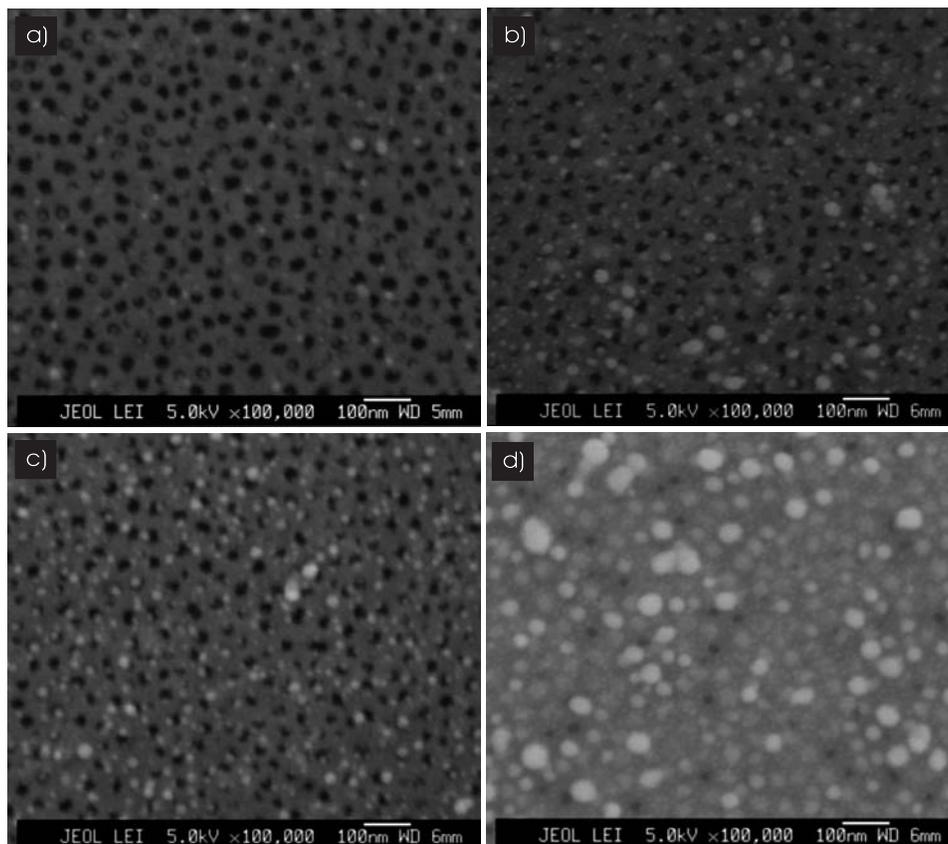


Figura 3.18: Imagens de MEV de nanoestruturas de Ag crescidas em alumina utilizando quatro diferentes concentrações de AgNO_3 . a) 10 mmol/L, b) 30 mmol/L, c) 50 mmol/L e d) 75 mmol/l.

Apresentando diferenças, entretanto, não com tanta significância são as estruturas crescidas nas concentrações intermediárias de 30 e 50 mmol/L (Figuras 3.18(b) e (c) respectivamente). Observando-se estas, verifica-se que as nanoestruturas crescidas em 50 mmol/L, apresentam um grau de preenchimento de poros levemente maior do que aquelas preparadas em 30 mmol/L. Em ambas superfícies observa-se também uma série

de nanopartículas de Ag com diâmetros variando entre 5 e 7 nm \pm 0.5 nm. A partir destes, estabeleceu-se como processo padrão para o crescimento de nanoeletrodos de Ag em alumina a concentração de AgNO₃ 50 mmol/L. Embora, é válido ressaltar que qualquer uma das condições avaliadas poderia também, ajustando-se as condições experimentais como concentração de reagentes e tempo de deposição, ser utilizada.

Avaliação do efeito da concentração de AuCl

Para o crescimento das nanoestruturas de Au, assim como para Ag, quatro diferentes concentrações de AuCl foram avaliadas. Os resultados destas são mostrados na Figura 3.19.

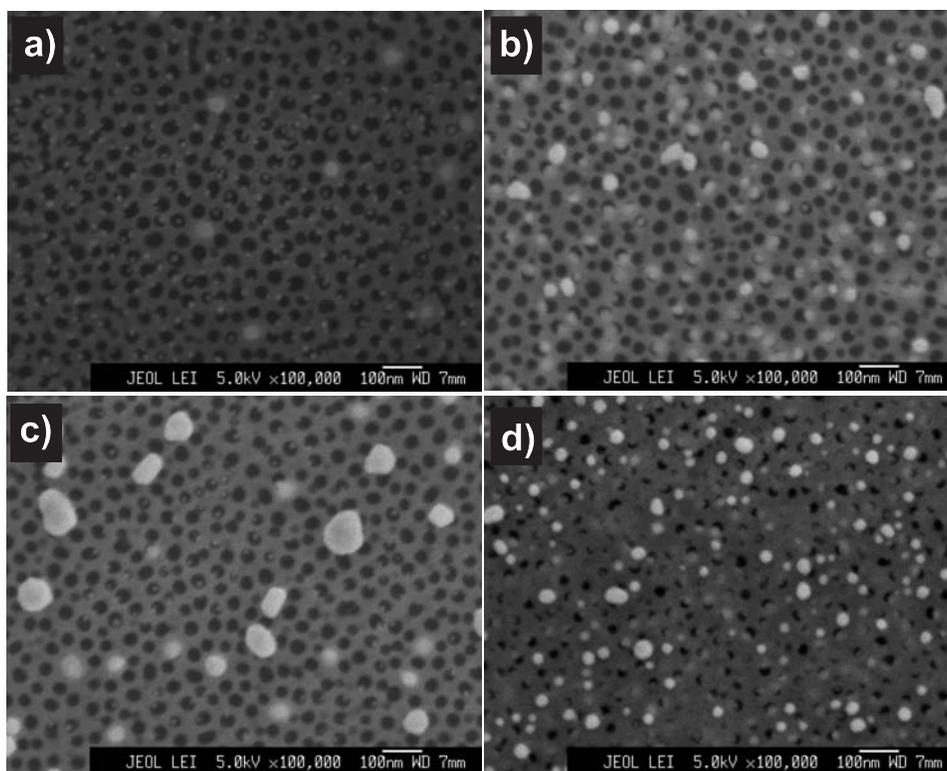


Figura 3.19: Imagens de MEV de nanoestruturas de Au crescidas em alumina utilizando quatro diferentes concentrações de AgCl. a) 1 mmol/L, b) 10 mmol/L, c) 30 mmol/L e d) 50 mmol/L.

Observando-se estas é possível perceber que a concentração de AuCl desempenha um papel importante nas dimensões das estruturas crescidas, isto é, enquanto que no processo realizado com AuCl 1 mmol/L o diâmetro médio dos nanocristais é de aproximadamente $12 \text{ nm} \pm 1 \text{ nm}$, ou seja, um valor cerca de três vezes menor que o diâmetro médio dos poros, no processo conduzido com AuCl 50 mmol/L grande parte das estruturas preencheu os poros por completo e em alguns casos excedeu sua superfície. Adicionalmente, diferente dos processos envolvendo Ag, neste nenhuma partícula é observada sobre as superfícies, sugerindo, como já bem conhecido para Au, uma fraca adesão deste sobre a alumina. Este fato é ainda confirmado observando-se a Figura 3.19 (a), na qual verifica-se que grande parte dos depósitos de Au estão no centro dos poros e não nas paredes destes.

De um modo geral, observando-se todas estas imagens e ainda imagens com menor magnificação, verifica-se que as nanoestruturas crescidas com AuCl 10 mmol/L apresentam uma maior homogeneidade no preenchimento lateral dos poros, além de não excederem de forma excessiva a superfície dos mesmos. Desta forma, esta concentração foi adotada nos processos seguintes de redução de Au dentro dos poros de alumina. Novamente, ressalta-se que assim como no caso de Ag, qualquer uma das condições avaliadas poderia também, ajustando-se as condições experimentais como concentração de reagentes e tempo de deposição, ser utilizada.

Propriedades ópticas

Determinadas as condições de crescimento de ambos metais em alumina, verificou-se após as condições de concentração estabelecidas, que as respectivas superfícies apresentam

propriedades ópticas diferentes daquelas apresentadas por padrões (bulk) dos respectivos metais. Assim, uma característica marcante em ambos processos de deposição, foi a dependência das propriedades ópticas como reflectância em função do diâmetro das estruturas formadas, ou seja, é possível acompanhar visualmente o crescimento das estruturas, simplesmente observando a mudança de cor da superfície de alumina, a qual é incolor.

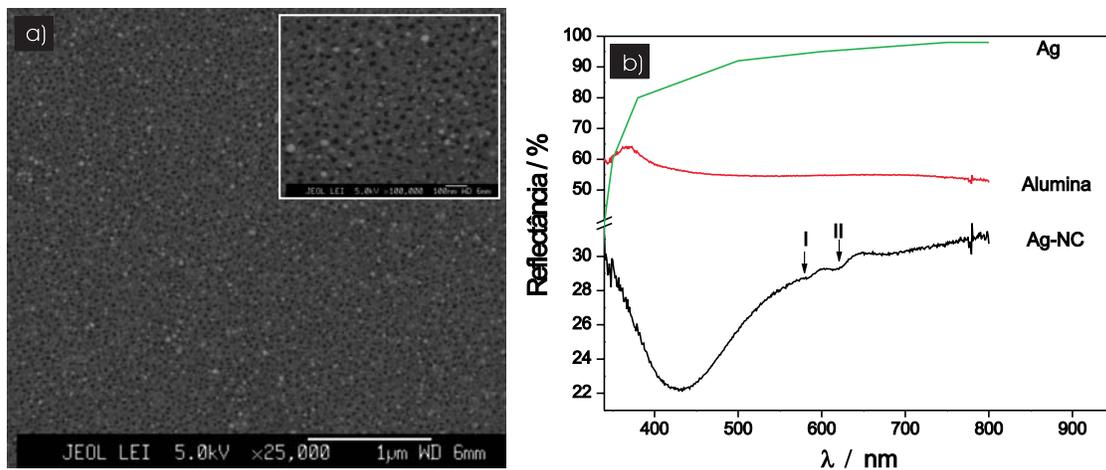


Figura 3.20: (a) Imagens de MEV-FEG com diferentes magnificações de nanoestruturas de Ag crescidas dentro dos poros de alumina. (b) Espectro de reflectância das estruturas formadas (Ag-NC) comparadas a alumina pura e também a um padrão de Ag.

Na Figura 3.20 (a) são mostradas imagens superficiais apenas de nanocristais de Ag crescidos nas condições estabelecidas, enquanto na 3.20 (b) são apresentados os espectros de reflectância do substrato (alumina), dos filmes de alumina contendo nanocristais de Ag (Ag-NC) e também de um padrão de Ag⁶⁹. Conforme esta, é possível observar-se no espectro correspondente as nanoestruturas de Ag, uma larga banda com um máximo de absorbância em 430 nm, a qual não é observada no espectro da placa de Ag ou mesmo somente em alumina. Esta larga banda, pode ser atribuída à oscilação coletiva dos elétrons de condução (plasmons de superfície) das estruturas de Ag, que neste caso podem ser

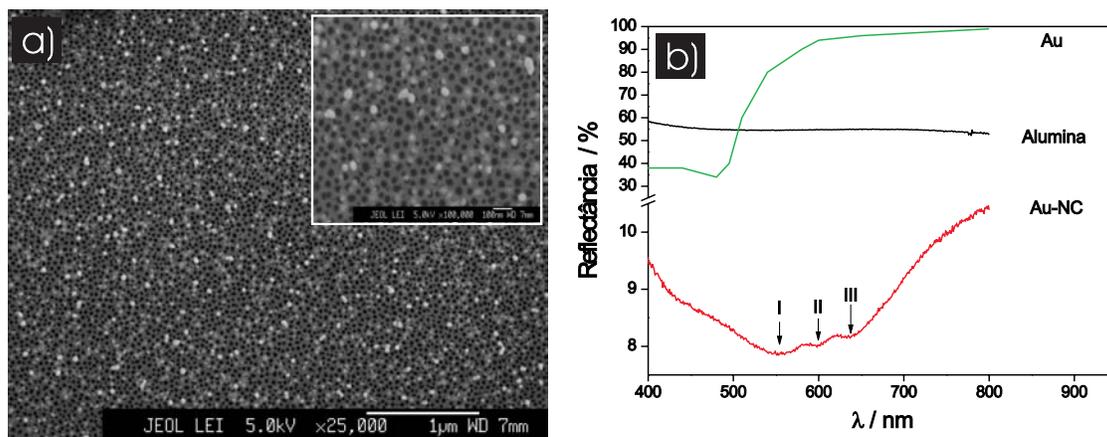


Figura 3.21: (a) Imagens de MEV-FEG com diferentes ampliações de nanoestruturas de Au crescidas dentro dos poros de alumina. (b) Espectro de refletância das estruturas formadas (Au-NC) comparadas a alumina pura e também a um padrão de Au.

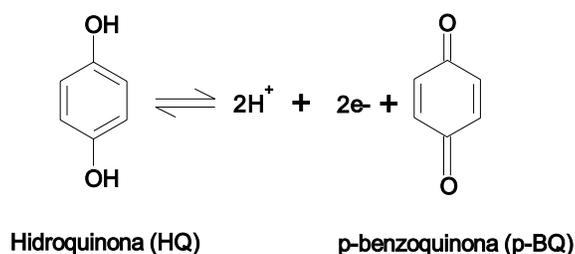
consideradas como partículas, pois a incidência da luz é frontal a estas e não ao longo de seu eixo. Duas outras bandas, I e II, também largas mas menos intensas são vistas em 590 nm e 620 nm. Este alargamento nas bandas de absorvância é de fato reportado na literatura^{67,68,69,70}, a qual indica ainda que o alargamento das bandas é inversamente proporcional ao diâmetro das nanoestruturas, isto é, quanto menor a estrutura maior o alargamento.

Nas Figuras 3.21 (a) e (b) são mostradas as imagens superficiais dos nanocristais de Au e os espectros de refletância, respectivamente. Assim como já visto nas nanoestruturas de Ag, aqui estas também consideradas como partículas mas de Au, exibem três largas bandas I, II, III, com máximos de absorvância em 550, 600 e 637 nm, respectivamente. Estas também são atribuídas à ressonância dos elétrons de plasmon do metal com o campo elétrico do feixe de luz incidente^{67,68,69,71}. Os resultados deste indicam a possibilidade de exploração das propriedades ópticas destas estruturas como sensores ópticos para a

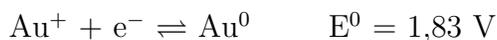
detecção de macromoléculas biológicas⁶⁷.

Reação de formação

O processo de redução e formação das nanoestruturas de Ag e Au foi conduzido utilizando-se como agente redutor a hidroquinona, a qual possui um potencial padrão (E^0) de 0,6992 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio (EPH). Assim, sabendo-se que



e que para as espécies Ag^+ e Au^+ (em relação a EPH):



As respectivas reações de redox são



Desta maneira, os potenciais de oxi-redução em cada célula são descritos conforme as seguintes relações:

$$E_{cel} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} - E_{\text{HQ}/\text{p-BQ}}$$

$$E_{cel} = E_{\text{Au}^+/\text{Au}} - E_{\text{HQ}/\text{p-BQ}}$$

Substituindo-se os respectivos valores nas relações acima, determinou-se o potencial de célula para ambos processos. Os valores então determinados para a redução de Ag e Au foram 0,1 V e 1,13 V, respectivamente. Demonstrando assim que em ambos processos as reações ocorrem de forma espontânea.

Considerando agora a Equação de Nernst (Equação 1), e substituindo-se nesta os potenciais padrão da espécie redutora e dos respectivos metais (Me= Ag ou Au), obtém-se

$$E_{Me}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{1}{[Me^+]^2} = E_{HQ}^0 - \frac{0,0592}{2} \log \frac{[HQ]}{[p - BQ][H^+]^2} \quad (Eq.29)$$

Rearranjando-se esta chega-se então a seguinte expressão (Equação 30) que permite calcular as constantes de equilíbrio (K_{eq}) para as reações⁷²

$$\log K_{eq} = \frac{nE_{cel}}{0,0592} = \frac{n(E_{Me}^0 - E_{HQ}^0)}{0,0592} \quad (Eq.30)$$

nesta, n representa o número de elétrons envolvidos na reação. Os valores de K_{eq} determinados foram $2,4 \times 10^3$ para a reação de redução de Ag e 2×10^{38} para a reação de redução de Au. Conforme estes, verifica-se que em ambos processos a formação dos produtos é extremamente favorável. No caso da reação envolvendo Au, o valor de K_{eq} apresenta uma magnitude de cerca de 1×10^{35} vezes maior do que a reação envolvendo Ag. Sugerindo assim, uma reatividade elevada durante o processo redox, o que implica na necessidade de um controle físico e/ou químico da reação para um crescimento organizado das estruturas metálicas somente dentro dos poros.

Crescimento

Dois aspectos importantes a se considerar durante o processo de redução e deposição dos metais dentro dos poros da alumina são, a energia de superfície e também a sua polaridade. Durante a anodização muitas espécies como OH^- , O^{2-} , O^+ , SO_4^{2-} e H^+ são formadas e ficam retidas na estrutura superficial da alumina^{48,93,94}. A presença destes íons é mais pronunciada na parede dos poros e portanto uma maior polaridade, assim como uma maior energia de superfície nestes, pode ser esperada^{73,74,75}. Na Figura 3.22 é mostrada uma representação da distribuição de impurezas na parede de um poro de alumina. Esta mais alta energia de superfície na parede dos poros do que no restante da superfície do óxido, favorece a redução e também a deposição dos metais dentro destes. A característica polar aumenta ainda a sua interação com as moléculas de água (solvente), a qual possui um momento de dipolo elevado (≈ 80 pF/m), e desta forma diminui sua energia de superfície, preenchendo assim os poros com a solução.



Figura 3.22: Representação da distribuição de impurezas ao longo da estrutura de um poro de alumina anódica.

O processo de crescimento das nanoestruturas se deu em duas etapas, sendo a primeira delas realizada utilizando-se um aparelho de ultra-som. A execução desta etapa prévia teve

a finalidade de acelerar o processo de preenchimento dos poros com as soluções através do fenômeno de capilaridade, assim como, promover um aumento no transporte de massa para dentro destes. Adicionalmente, baseado na alta energia de superfície dos nanomateriais, esta etapa inicial foi ainda realizada com o intuito de formar pequenas partículas (clusters) do metal a ser depositado dentro dos poros, criando assim sítios de nucleação para favorecer o crescimento das estruturas metálicas na etapa posterior (Figura 3.23). Como este processo inicial é realizado utilizando-se o ultra-som, o que conforme mostrado

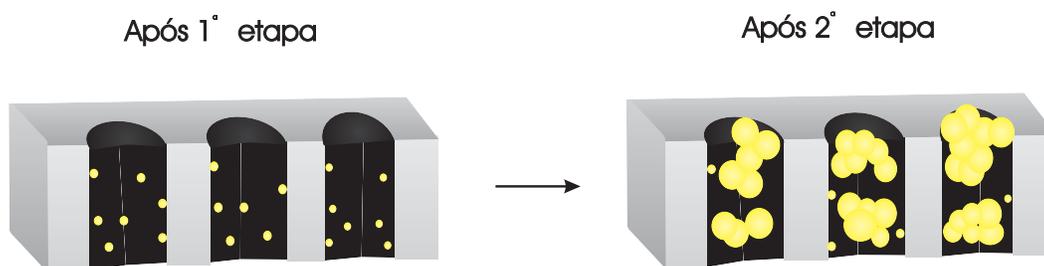


Figura 3.23: Ilustração esquemática de um mecanismo sugerido para o crescimento dos nanocristais de Ag e Au.

na literatura é capaz de acelerar de maneira substancial as reações^{76,77,78,79,80} e, como já visto anteriormente que as constantes de equilíbrio para as reações de redução dos metais são bastante elevadas, favorecendo assim sua formação, controlou-se o processo redox otimizando-se as concentrações iniciais dos reagentes, bem como o pH da solução para o caso da reação de Au. No caso da reação de redução de Ag o efeito do pH também foi avaliado, porém verificou-se que em soluções com $\text{pH} < 4,5$ o tempo de crescimento das estruturas na segunda etapa torna-se relativamente longo (> 30 min.). A presença de complexantes como citrato foi também avaliada, porém os melhores resultados para as condições de tempo estabelecidas foram aquelas reportadas na seção experimental.

Nas Figuras 3.24 (a) e (b) são mostradas imagens de alumina porosa após a primeira e também após a segunda etapa de redução dos respectivos metais (Figuras inseridas). Nas Figuras 3.24 (c) e (d) são apresentadas as micrografias de corte transversal das respectivas estruturas. Estas últimas, mostram que o crescimento dos cristais dentro dos poros não é contínuo, ou seja, não ocorre aparentemente a formação de nanofios dentro destes, mas sim de partículas ou mesmo agregados dos respectivos metais.

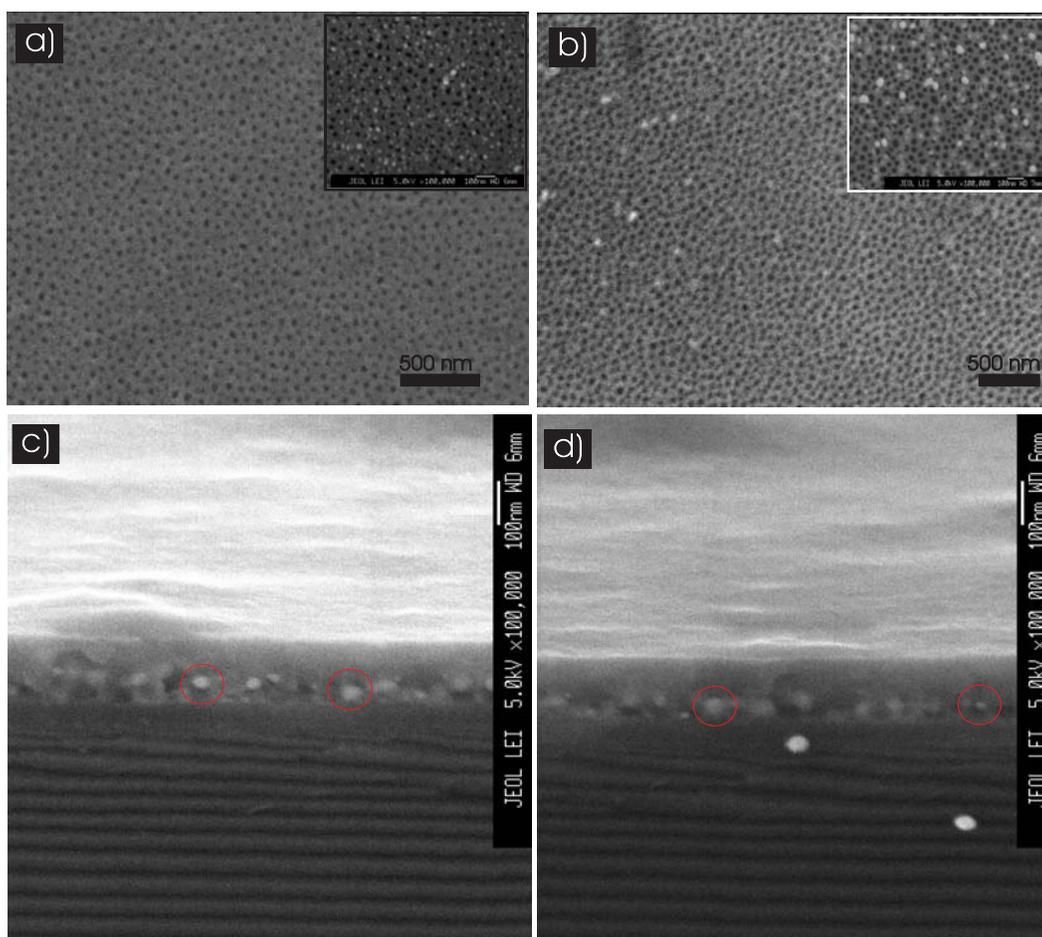
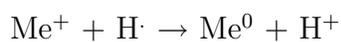


Figura 3.24: Imagens de FEG-MEV de alumina após a primeira etapa de redução de a) Ag e b) Au. As Figuras inseridas nestas são imagens das mesmas aluminas, mas agora após a segunda etapa de redução. c) Imagem transversal de alumina após a segunda de redução de Ag. d) Imagem transversal de alumina após a segunda de redução de Au. Os círculos em c) e d) mostram as partículas metálicas formadas.

O ajuste de pH no caso da reação de redução de Au^+ , teve a finalidade de controlar de maneira eletrostática a deposição e o crescimento controlado do metal. É válido ainda ressaltar que devido as condições drásticas de temperatura e pressão envolvidas nas reações com ultra-som, moléculas de água podem sofrer cisão homolítica gerando espécies radicalares como mostrado na sequência^{76,77}.



assim espécies como o hidrogênio radicalar podem também participar do processo de redução dos respectivos metais conforme a seguinte reação:



Como consequência, um abaixamento no pH da solução pode ser esperado. No caso da reação de Au esta redução no pH é praticamente desprezível, tendo em vista que o pH inicial da solução já é bastante baixo ($\text{pH} \approx 1$). Todavia, para a reação envolvendo Ag esta diminuição ocorre *in situ*.

Um ponto importante a se considerar neste momento é a influência do movimento Browniano e a natureza de algumas forças atuantes durante a formação das nanoestruturas. De um modo geral, forças eletrostáticas e interações de van der Waals são predominantes. Uma combinação de todas estas pode resultar na redução descontrolada dos metais com conseguinte formação de aglomerados. Desta forma, o efeito da concentração dos reagentes assim como o pH das soluções desempenham um papel importante na prevenção da formação destes. Isto é, enquanto o ultra-som tende a aumentar o movimento Browniano e portanto favorecer a formação de aglomerados, a acidez do meio tende a promover uma maior repulsão eletrostática entre os íons, diminuindo assim também suas

interações de van der Waals e controlando desta maneira o crescimento das nanoestruturas de Ag e Au.

Cristalografia

A estrutura cristalográfica das respectivas estruturas de Ag e Au foi determinada pela técnica de raios-x. Os difratogramas da alumina sem os metais, alumina e Ag, e ainda alumina e Au são mostrados na Figura 3.25.

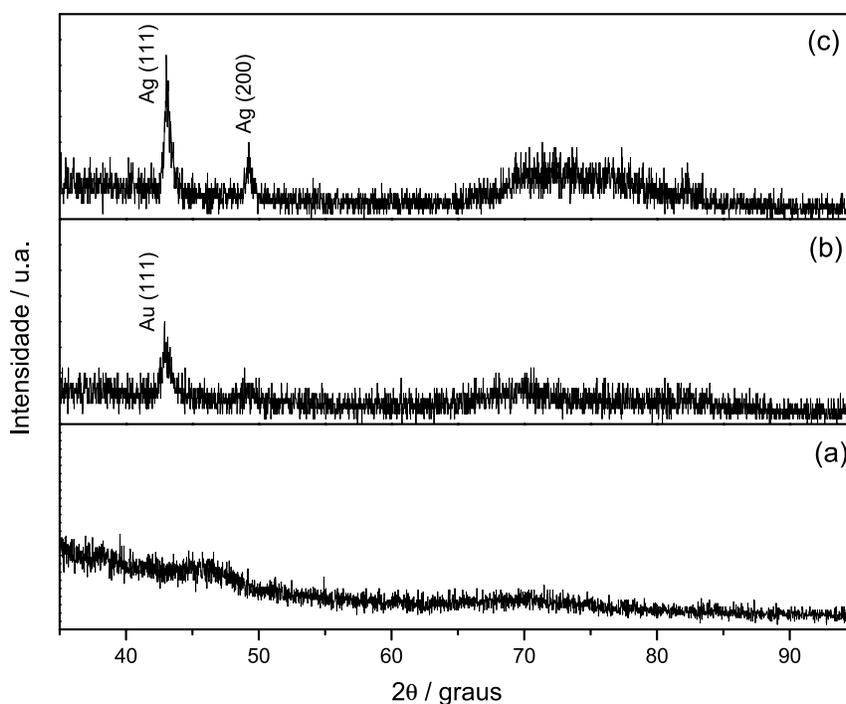


Figura 3.25: Difratogramas de a) somente alumina, b) alumina contendo nanocristais de Au e c) alumina contendo nanocristais de Ag.

Conforme esta, verifica-se como já esperado que a alumina anódica produzida possui uma estrutura amorfa⁴⁸. Ao passo que, as nanoestruturas de Ag e Au depositadas apresentam-se cristalinas com Ag possuindo planos cristalográficos $\langle 111 \rangle$ e $\langle 200 \rangle$ e Au apenas

$\langle 111 \rangle$. Planos estes que confirmam a estrutura cúbica de face centrada (CFC) típica destes metais^{81,82}.

Uma característica marcante nos difratogramas observados, é um alargamento nos picos de difração de ambos metais. Este alargamento é comumente observado em difratogramas de partículas metálicas inclusas dentro de estruturas amorfas, assim como a alumina⁸³. A natureza precisa deste alargamento é um tanto incerta, todavia, uma razão mais aceita é devido a própria inclusão das estruturas metálicas dentro de um material amorfo, o qual então promove o alargamento do picos observados. Uma outra possível razão é a presença de cristais com diferentes tamanhos, o que associado às distribuições e orientações dos átomos nestes pode conduzir ao alargamento observado⁸³.

Desta forma, para fins de determinar-se a presença ou não de uma orientação cristalográfica preferida nos respectivos cristais de Ag e Au, calculou-se utilizando-se a Equação 31 o coeficiente de textura (TC)^{83,84} dos respectivos metais.

$$TC_{(hkl)} = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{N^{-1} \sum \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} \quad (Eq.31)$$

Nesta, $TC_{(hkl)}$ representa o coeficiente de textura do plano (hkl), $I(hkl)$ é a intensidade relativa medida do plano (hkl), $I_0(hkl)$ é a intensidade relativa de um padrão do plano correspondente^{81,82}, e N é o número de picos de difração. A textura ou orientação preferida de um dado plano é uma condição na qual a distribuição das orientações de um cristal não são randômicas. Assim, como visto pela Equação 31, qualquer variação que leve $TC_{(hkl)}$ a ser diferente da unidade, resulta numa orientação preferida no crescimento do cristal. Os resultados para os coeficientes de textura calculados são mostrados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Resultados dos coeficientes de textura calculados para os planos cristalográficos de Ag e Au observados na Figura 3.24

Metal	Plano(hkl)	I/I ₀	TC _(hkl)
Ag	111	1,03	0,95
Ag	200	1,14	1,06
Au	111	0,63	1,28

Baseando-se nos valores de $TC_{(hkl)}$ encontrados, observa-se que para os três casos os valores encontrados indicam que os respectivos metais não apresentam um plano de textura preferido, sendo a orientação de seus átomos ao longo dos respectivos planos, randômica. Isto é, as nanoestruturas formadas apresentam-se cristalinas porém sem plano de orientação (textura) preferido. Tal fato, fortalece as observações feitas quanto ao alargamento dos picos de difração. A formação de estruturas cristalinas mas sem plano de textura preferido é considerada praticamente uma excessão⁸³. Assim, do ponto de vista prático esta característica das nanoestruturas influencia fortemente algumas de suas propriedades inerentes, como por exemplo, suas propriedades elétricas e a própria cinética de adsorção de moléculas sobre a superfície destes, que como reportado na literatura se dá de modo termodinamicamente mais estável sobre determinadas orientações²⁷.

3.2.4 Caracterização elétrica dos dispositivos formados

Como os ISFETs produzidos não possuem eletrodo de porta, e como as regiões de fonte e dreno destes formam um diodo (junção pn), medidas de I-V destes diodos foram realizadas (Fig. 3.26(e) e (f)). O propósito destas foi verificar o comportamento elétrico e conseqüentemente o funcionamento do respectivos transistores. Para isso, foram realizadas medidas em transistores isolados, também chamados de transistores controle, e do conjunto

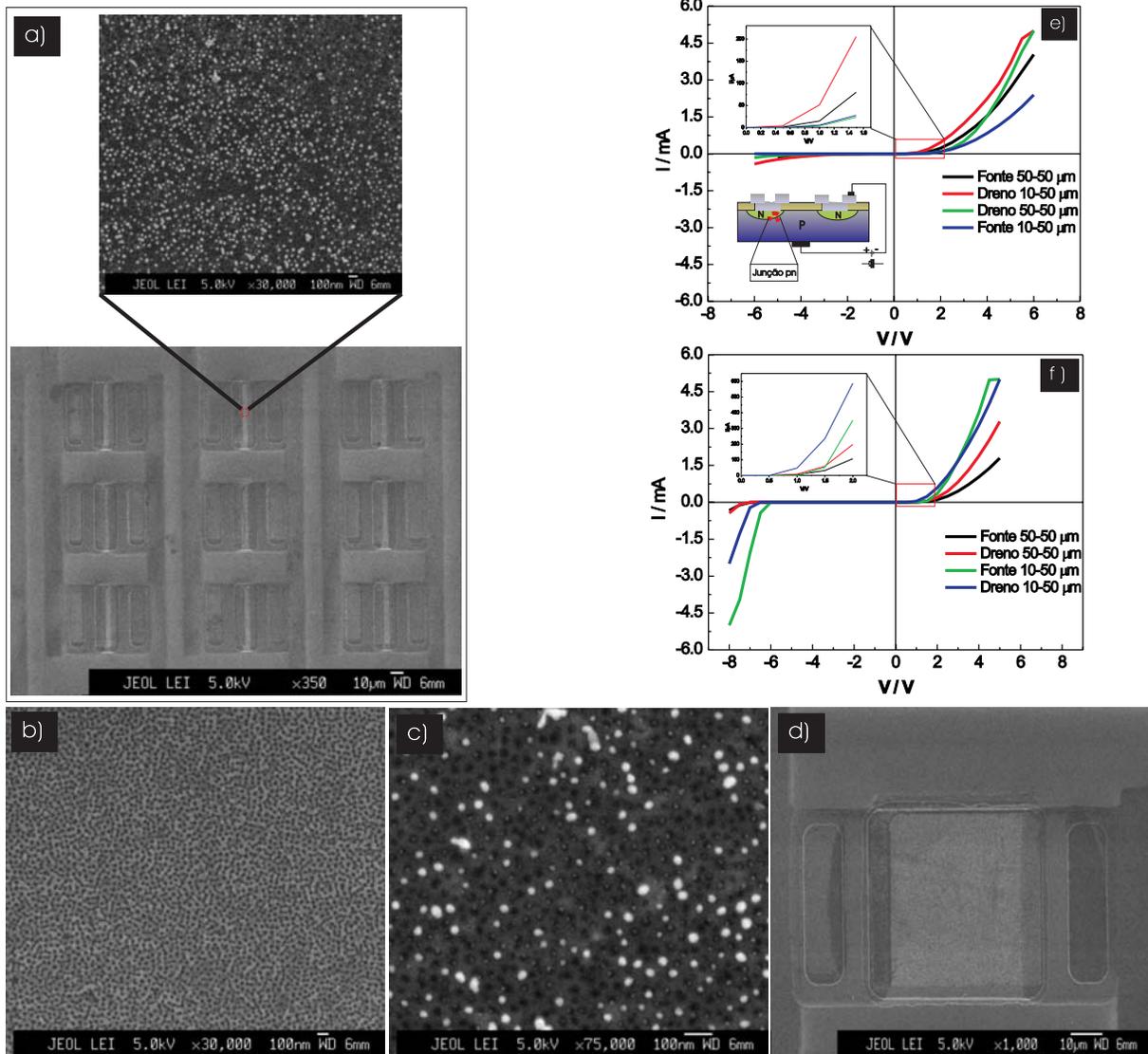


Figura 3.26: (a) Conjunto de transistores de dimensões de $10 \times 50 \mu\text{m}$ (L e W, respectivamente) contendo nanocristais de Au em sua porta. (b) Imagem de alumina não contendo Ag ou Au, crescida sobre a porta ($50 \times 50 \mu\text{m}$) de transistores. (c) Imagem de alumina crescida sobre a porta de transistores de $50 \times 50 \mu\text{m}$ e contendo nanoestruturas de Ag. (d) Transistor com porta de dimensões $50 \times 50 \mu\text{m}$, L e W respectivamente. (e) Curvas I-V das regiões de fonte e dreno do conjunto de transistores de $10 \times 50 \mu\text{m}$ e $50 \times 50 \mu\text{m}$. (f) Curvas I-V das regiões de fonte e dreno de transistores de isolados.

de transistores. Nas Figuras 3.26 (e) e 3.26 (f), a legenda indica o terminal (fonte ou dreno) medido e as dimensões da porta do(s) respectivo(s) transistor(es) avaliado(s). Em todos os casos, quando os diodos, neste caso fonte e dreno dos transistores, são polarizados diretamente, isto é, aplicando-se tensão negativa no terminal n e positiva no corpo do dispositivo, um aumento de corrente mais pronunciado é observado em uma faixa de tensão entre 0.2 e 1 V. A corrente total (I_D) nestes diodos é descrita pela Equação 32:

$$\ln I_D = \ln I_0 + \frac{qV_D}{\eta\kappa T} \quad (Eq.32)$$

onde $\ln I_0$ é a corrente reversa do diodo, V_D é a tensão de polarização e o termo η representa o fator de idealidade do diodo, o qual varia entre 1 e 2 dependendo da natureza da corrente, os demais termos da equação possuem seu significado usual. Assim, para valores de η iguais ou próximos da unidade, há uma predominância da corrente de difusão (portadores majoritários da região tipo N difundem-se para a região tipo P), enquanto para valores de $\eta = 2$ a corrente predominante é a corrente de deriva (portadores minoritários (lacunas) da região tipo N se deslocam para a região tipo P e elétrons livres, portadores minoritários nesta se deslocam para a região tipo N). Quando ambas correntes são comparáveis, o valor de η deve estar entre 1 e 2. O valor deste para cada diodo foi encontrado a partir da inclinação da curva de $\log I_D$ vs V_D , com η apresentando valores entre 1.4 e 2.4, sugerindo assim, que ambas correntes, difusão e deriva, predominam durante a polarização destes.

Estes valores estão de acordo com os valores esperados conforme simulação prévia, corroborando assim o funcionamento das regiões de fonte e dreno dos dispositivos. No sentido de corrente reversa, observa-se ainda que as tensões de ruptura são maiores que 7

V, indicando assim que durante a ruptura dos respectivos diodos apenas o efeito avalanche predomina. Na Figura 3.26 são mostradas as imagens de microscopia dos dispositivos fabricados e contendo em suas portas as nanoestruturas de Ag e Au.

3.2.5 Caracterização elétrica dos transistores controle

Para a caracterização elétrica dos transistores controle, medidas de I_D (corrente no dreno) versus V_{DS} com diferentes valores de tensão (V_{GS}) aplicados no eletrodo de porta foram realizadas. Os resultados destas assim como das curvas de I_D versus V_{GS} para os dois tipos de transistores ($10 \times 50 \mu\text{m}$ e $50 \times 50 \mu\text{m}$) são apresentados nas Figuras a seguir.

A partir das curvas de $I_D \times V_{DS}$, verifica-se que, quando os valores de V_{DS} para a Figura 3.27 variam entre 0 e 0,5 V, e entre 0 e 1,5 V para a Figura 3.28, para valores de V_{GS} entre 10 e 14 V (Figura 3.27) e 14 e 20 V (Figura 3.28), a relação $I_D - V_{DS}$ apresenta-se linear, mostrando portanto, um comportamento ôhmico. Esta região é conhecida também como região de triodo, pois $V_{DS} < V_{GS} - V_T$. Esta relação linear entre I_D e V_{DS} ocorre nesta região, pois nesse momento o canal de condução na porta é contínuo.

A partir de 0,5 V (Figura 3.27) e 1,5 V (Figura 3.28)(nestes $V_{DS} = V_{GS} - V_T$), o transistor começa operar na região de saturação, isto é, a medida que aumenta-se o valor de V_{DS} , o canal na porta torna-se mais estreito e consecutivamente sua resistência aumenta, ou seja $V_{DS} \gg V_{GS} - V_T$. Como resultado a curva $I_D - V_{DS}$ sofre o respectivo curvamento. O aumento excessivo de V_{DS} pode levar o canal de condução do transistor a sofrer o efeito de estrangulamento (pinch-off), ou seja, o canal se move discretamente da fonte para o dreno e o valor de V_{DS} não afeta mais o canal. Um parâmetro para quantificar

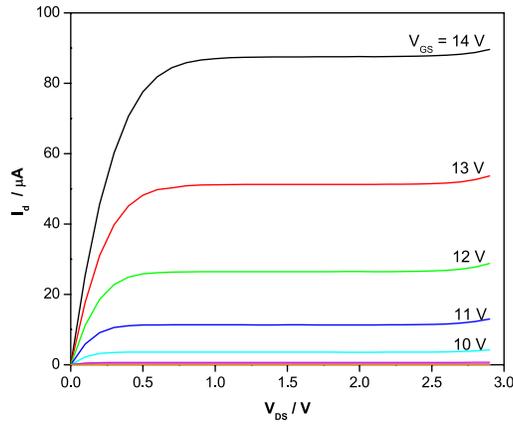


Figura 3.27: Curvas de I_D x V_{DS} com diferentes valores de V_{GS} de um MOSFET tipo NMOS (NPN) de $L = 10 \mu\text{m}$ e $W = 50 \mu\text{m}$.

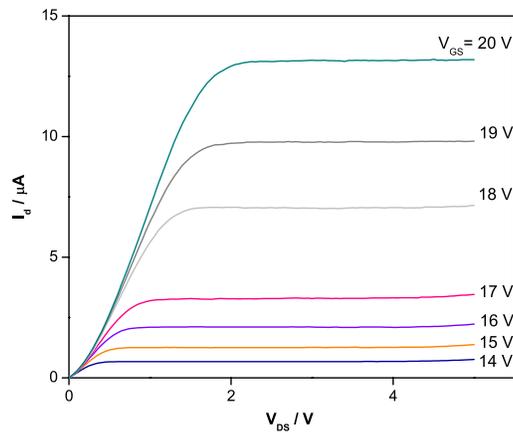


Figura 3.28: Curvas de I_D x V_{DS} com diferentes valores de V_{GS} de um MOSFET tipo NMOS (NPN) de $L = 50 \mu\text{m}$ e $W = 50 \mu\text{m}$.

esta modulação do comprimento do canal é a tensão de Early (V_A), a qual pode ser obtida extrapolando-se a região linear das curvas I_D x V_{DS} ao longo do eixo negativo de V_{DS} , onde neste então todas as curvas tenderão a convergir em um mesmo ponto, indicando assim o valor de V_A . Este é também representado pelo coeficiente de modulação do canal (λ'), o qual é obtido pelo inverso de V_A , estando seus valores normalmente entre 0.1 e 0.005 V. As inclinações das curvas de extrapolação fornecem o valor da condutância de saída

(G_{out}) entre os terminais de fonte e dreno, enquanto o seu inverso propicia a resistência de saída (R_{out}).

Os valores destes para as tensões de $V_{GS} = 14$ e 20 V para os transistores controle com porta de dimensões de $10 \times 50 \mu\text{m}$ e $50 \times 50 \mu\text{m}$, respectivamente são mostrados na Tabela 3.5. Conforme esta, verifica-se como esperado que a resistência de saída R_{out} durante o estrangulamento do canal apresenta-se bastante alta (baixo G_{out}), uma vez que durante este efeito a corrente entre fonte e dreno atinge um estado de saturação e praticamente não se altera. Na prática, um transistor é polarizado na região de saturação quando o mesmo

Tabela 3.5: Características elétricas de fonte e dreno durante o efeito pinch-off.

	NMOS(curto)	NMOS(longo)
L (μm)	10	50
W (μm)	50	50
V_A (V)	500	170
λ'	0.002	0.006
G_{out} (nS)	170	75
R_{out} (M Ω)	5.7	13

é utilizado como amplificador, por isso os valores de G_{out} , os quais para a aplicação de um transistor como chave são considerados altos, nesta região não representam risco para o funcionamento de um dispositivo.

A determinação da tensão de limiar (V_T) para os respectivos transistores foi realizada a partir das curvas de $I_D \times V_{GS}$ mostradas nas Figuras 3.29 e 3.30.

Conforme indicado nestas, os valores de V_T podem ser encontrados extrapolando-se a região linear da curva. Os valores de g_m (transcondutância) são determinados através da inclinação destas. Lembrando ainda, que g_m é representado pela razão I_D/V_{GS} com V_{DS} constante. A corrente de fuga (I_{off}) foi também determinada através desta, graficando-

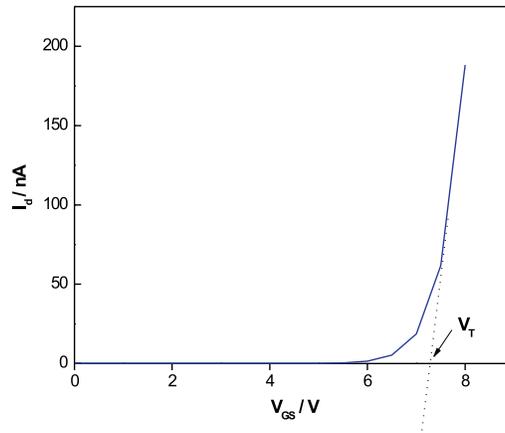


Figura 3.29: Curva de I_D x V_{GS} com V_{DS} de 1 V para o MOSFET tipo NMOS (NPN) de $L = 10 \mu\text{m}$ e $W = 50 \mu\text{m}$.

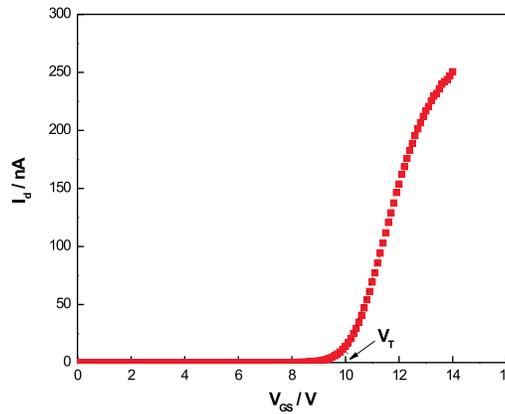


Figura 3.30: Curva de I_D x V_{GS} com V_{DS} de 1 V para o MOSFET tipo NMOS (NPN) de $L = 50 \mu\text{m}$ e $W = 50 \mu\text{m}$.

se para tanto o $\log I_D$ em função V_{GS} . A mobilidade (μ_n) dos portadores no canal de condução foi calculada utilizando-se a seguinte expressão:

$$\mu_n = \frac{LAgm}{WC_{ox}V_{DS}} \quad (Eq.33)$$

sendo A a área da porta dos transistores e C_{ox} a capacitância do óxido de porta (SiO_2).

Assim sabendo-se que o valor da permitividade do vácuo (ϵ_0) é $8,854 \times 10^{-14}$ F/cm, e que a constante dielétrica do SiO₂ é 3,9, sendo ainda t_{ox} sua espessura, determinou-se a seguinte razão

$$\frac{C_{ox}}{A} = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ox}}{t_{ox}} = 6,2 \times 10^{-8} F.cm^{-2} \quad (Eq.34)$$

Os resultados de todos estes parâmetros são apresentados na Tabela 3.6. Conforme os resultados destes e também de observação dos respectivos gráficos, verifica-se que os transistores produzidos apresentam as características esperadas. No entanto, os valores de V_T e g_m determinados estão ainda fora da faixa esperada, ou seja, enquanto os valores de V_T deveriam ser cerca de 10 vezes menores, os valores de g_m deveriam ser cerca de aproximadamente 10 vezes maiores. Esta diferença é no entanto aceitável, tendo em vista que os respectivos dispositivos não foram ainda sinterizados. A sinterização destes tende a diminuir a resistência de contato, melhorando assim as características observadas, além ainda de ativar eletricamente alguns dopantes, tornando a superfície da porta mais sensível ao efeito de campo.

Tabela 3.6: Características elétricas gerais dos transistores controle (MOSFETs).

	NMOS(curto)	NMOS(longo)
L (μm)	10	50
W (μm)	50	50
g_m (μS)	8	0.09
V_T (V)	7	10
I_{off} (pA)	98	87
μ_n ($\text{cm}^2/\text{V.s}$)	725	140

Os valores de mobilidade encontrados também refletiram o efeito da razão W/L, isto

é, quanto maior esta, maior mobilidade pode ser esperada no canal de condução. E como visto através dos valores, transistores com $W/L = 5$ demonstram um valor de mobilidade cerca de 5 vezes maior do que aqueles com $W/L = 1$.

As dosagens de dopantes e o ajuste de tensão limiar refletem também os resultados observados. Embora, as curvas de $I_D \times V_{DS}$ apresentem-se ainda um pouco inclinadas, sugerindo assim, possíveis defeitos no óxido, como por exemplo cargas presas na interface óxido/semicondutor, mesmo após os processos de passivação. A determinação destes não reflete a mesma situação nos ISFETs, porém fornece uma base para um controle de processo geral sobre as características elétricas de todos os dispositivos produzidos, sendo estas de extrema importância ao se avaliar as características como sensibilidade dos sensores.

3.2.6 Primeiras medidas de pH utilizando os ISFETs produzidos

A avaliação inicial dos ISFETs produzidos foi realizada mediante medidas de $I_D - V_{DS}$ para diferentes valores de pH, utilizando em princípio apenas os transistores com dimensão de porta de $10 \times 50 \mu\text{m}$. Os resultados destes para os dispositivos contendo somente alumina na porta, alumina com nanofios de Ag e alumina com nanofios de Au, são mostrados na Figura 3.31.

Observando-se estas verifica-se que os ISFETs produzidos, apresentam de uma maneira geral o comportamento elétrico esperado, isto é, quando solução tampão pH 2 recobriu a porta dos transistores, um valor maior de corrente no dreno (I_D) foi obtido. Este todavia, diminuiu a medida que valores maiores de pH foram adicionados.

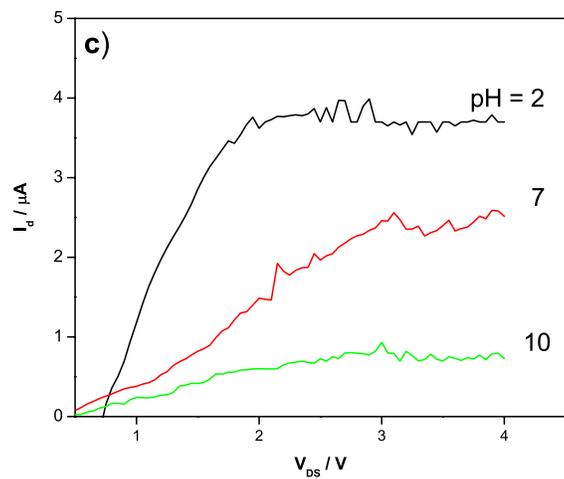
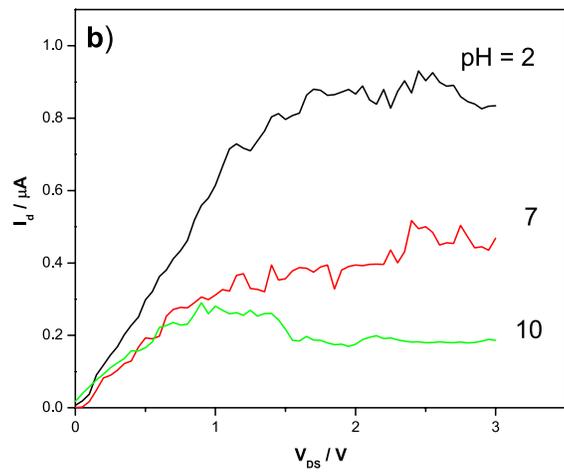
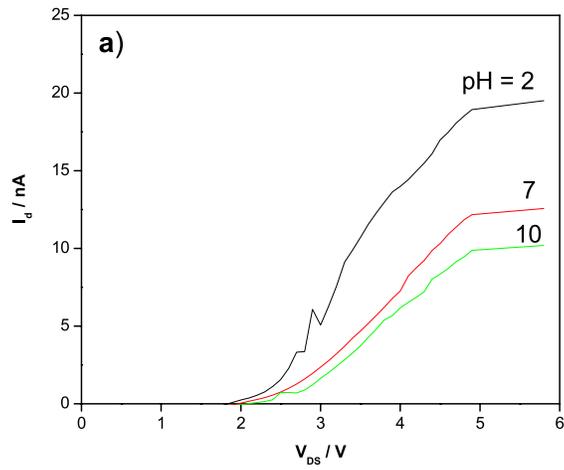


Figura 3.31: Curvas de I_D x V_{DS} com soluções tampão fosfato para os ISFETs com porta de $10 \times 50 \mu m$ contendo a) somente alumina na porta, b) alumina com nanocristais de Ag e c) alumina e nanocristais de Au.

Esta diferença é explicada nos mesmos princípios de um transistor NMOS com eletrodo de porta. Assim, quando soluções ácidas são colocadas em contato com a porta de ISFETs tipo NMOS, o efeito de campo gerado pelos íons H^+ na superfície do dispositivo faz com que um canal condutor se forme entre fonte e dreno, e logo, é a magnitude deste campo que delimitará os valores de corrente no canal.

Adicionando-se solução tampão pH 10, o efeito contrário é observado, pois o efeito de campo gerado na superfície da porta dos ISFETs pelos íons OH^- , causa uma depleção dos portadores de carga do tipo n no canal, e assim um menor valor de corrente pode ser esperado. É interessante ainda notar que nos ISFETs contendo Ag e Au, a corrente I_D começa a apresentar aumentos com valores abaixo de 1 V, enquanto nos ISFETs contendo só alumina este aumento começa a ocorrer somente em torno de 2 V. Isto sugere que ISFETs contendo Ag e Au apresentam uma maior sensibilidade elétrica quanto a variações de carga em sua superfície do que aqueles ISFETs produzidos somente com alumina. Esta diferença pode ser atribuída a diferença de função trabalho entre o semiconductor e as nanoestruturas metálicas sobre sua superfície. Maiores detalhes quanto a esta diferença estão ainda sendo estudadas, porém estes resultados sugerem que a presença dos nanocristais causa uma modificação na sensibilidade dos dispositivos.

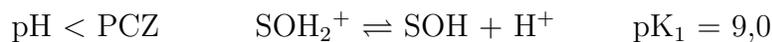
Uma outra característica observada são os valores baixos de I_D entre as soluções com diferentes valores de pH. Esta entretanto, é também aceitável, pois como visto através das medidas elétricas nos transistores controle, as magnitudes de tensão limiar e transcondutância somente atingem um patamar considerado significativo quando tensões elevadas são aplicadas na porta. Ressalta-se portanto, que a sinterização dos dispositivos pode

melhorar a sensibilidade destes de forma a propiciar uma maior diferenciação nos valores de I_D para diferentes valores de pH.

Medidas em tempo real

Uma representação do efeito de campo gerado pelos íons H^+ e OH^- , assim como também pelas propriedades ácido/base de Arrhenius e Brönsted-Lowry na superfície do óxido de porta é mostrada na Figura 3.32 (A). Nesta são mostrados também os primeiros resultados em tempo real da variação de condutância entre fonte e dreno durante as medidas de diferentes valores de pH.

Sem fazer comparações sobre as diferentes dimensões dos transistores utilizados nestas, observa-se que uma característica marcante nos ISFETs contendo apenas alumina na porta (Figura 3.32(B)), é a sua baixa sensibilidade para soluções com pH entre 7 e 5. Esta, pode ser explicada baseando-se tanto na densidade de cargas na superfície do óxido assim como nas suas constantes de acidez (pK). O ponto isoelétrico ou ponto de carga zero (PCZ) da alumina anódica é descrito ser em torno de 9,1^{39,85}, assim dois estados de equilíbrio e portanto duas constantes de acidez podem ser associadas a esta⁸⁵. Os respectivos estados de equilíbrio e os seus valores de pK são mostrados na sequência:



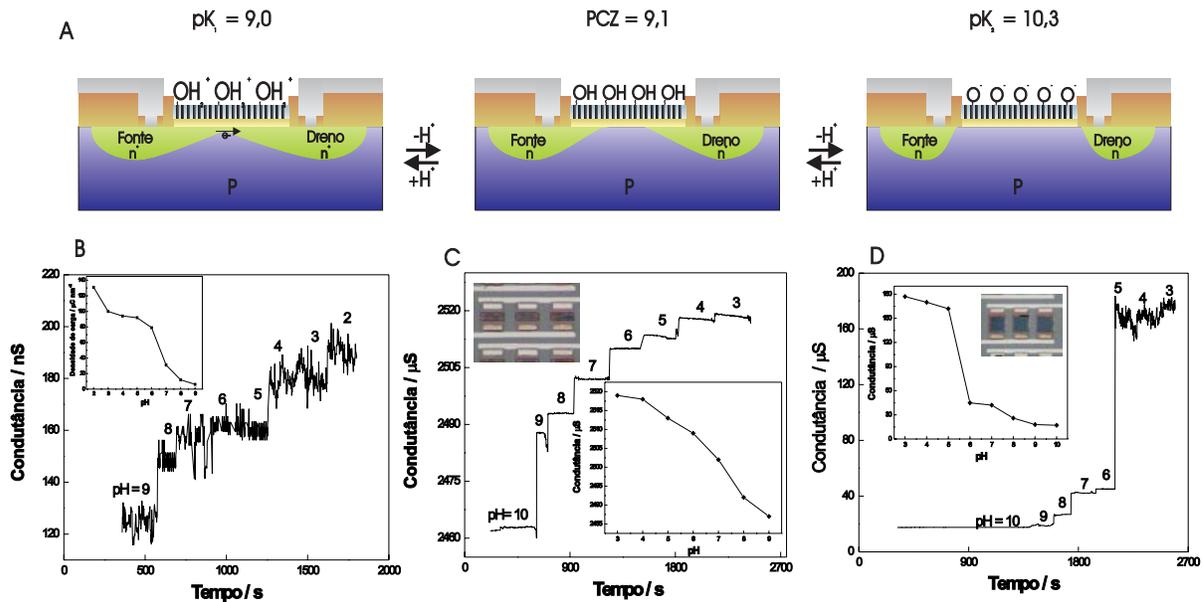


Figura 3.32: Detecção de pH com os ISFETs produzidos. (A) Representação esquemática do equilíbrio químico sobre a porta de ISFETs com alumina e o comportamento elétrico no canal quando em diferentes ambientes químicos. (B) Detecção de pH em tempo real com ISFETs (porta $10 \times 50 \mu m$) contendo somente alumina em sua porta. A figura inserida na parte esquerda superior representa a densidade de carga sobre alumina em diferentes pHs. (C) Detecção de pH em tempo real com ISFETs (porta $10 \times 50 \mu m$) contendo nanoestruturas de Ag. A figura inserida na parte esquerda superior é uma foto de uma parte do conjunto de ISFETs. Enquanto a figura inserida na parte direita inferior representa a curva da variação de condutância ao longo do canal em função dos diferentes pHs. (D) Detecção de pH em tempo real com ISFETs (porta $50 \times 50 \mu m$) contendo nanoestruturas de Au. A figura inserida na parte esquerda superior demonstra a variação da condutância em diferentes pHs. A figura inserida nesta é uma foto de uma parte do conjunto de ISFETs. Durante as medidas, a tensão aplicada entre fonte e dreno (V_{DS}) foi de 1 V.

Estas, onde S representa a superfície, indicam que mesmo em meio alcalino a superfície da alumina já apresenta cargas positivas (SOH_2^+). Desta maneira, adicionando-se íons H^+ ao meio, a densidade de cargas positivas conforme o princípio de Le Chatelier tende a aumentar, e conforme mostrado na Figura inserida na Figura 3.32(B), este aumento não segue uma relação linear, ou seja, a variação na densidade de cargas na superfície da alumina entre os pHs 6 e 3 é pequena e portanto uma baixa sensibilidade nesta faixa de

pH pode ser esperada. De fato, estas observações são também descritas na literatura⁸⁵.

A densidade de cargas neste caso, foi calculada a partir das concentrações de SOH_2^+ na superfície da alumina para diferentes valores de pH. A concentração deste foi determinada através da seguinte expressão de K_a

$$K_a = \frac{[\text{SOH}][\text{H}^+]}{[\text{SOH}_2^+]} \quad (\text{Eq.35})$$

Assumindo que a concentração total de espécies SOH^{85} na superfície de alumina anódica é $0.0023 \text{ mol/g}^{85}$ ou também 5 hidroxilas por nm^2 . A densidade de cargas (Q) foi assim calculada utilizando-se a Equação 36

$$Q = \frac{[\text{SOH}_2^+]96500}{A_s} \quad (\text{Eq.36})$$

onde 96500 representa a constante de Faraday e A_s a área superficial total da alumina em todos os transistores do canal utilizado.

Uma outra importante consideração sobre a pequena variação na condutância entre os pHs 7 e 5, é relatada à variação entre os valores de pK para os dois estados de equilíbrio assumidos para a alumina. A pequena variação entre estes indica que dentro dos poros a concentração de espécies neutras como SOH mesmo em meio alcalino é muito inferior em relação a concentração de espécies SOH_2^+ , sugerindo assim que, em pHs levemente ácidos a concentração desta última atinge já um estado de saturação e portanto a densidade de cargas na superfície não apresenta uma mudança significativa, podendo esta explicar a pequena variação de condutância observada entre os pHs 7 e 5. O aumento na acidez pode

levar à corrosão e portanto formação de novos grupos SOH_2^+ na superfície de alumina, proporcionando desta forma um aumento na condutância, assim como observado para pHs mais ácidos. É importante ainda ressaltar que por simplicidade as influências da adsorção de contra-íons não foi considerada neste caso.

As mesmas observações são válidas também para o caso de transistores contendo as nanoestruturas de Ag e Au. Nestas, todavia, considerações a respeito da diferença de função de trabalho entre os metais e o semiconductor devem ser feitas. A quantidade de cargas na superfície da porta dos transistores neste caso é dada não somente pela alumina porosa, mas também pela superfície dos nanocristais metálicos. Nestes, embora não determinado, mas espera-se como reportado na literatura⁸⁶ que a sua função trabalho seja menor do que seus materiais em escala macro (bulk). Assim, como a função trabalho é considerada ser menor, pequenas variações de carga e portanto de campo elétrico na sua superfície, causam também uma variação entre o campo elétrico estabelecido entre o metal e o semiconductor. Estas variações podem ocorrer por exemplo, devido a queda de potencial dentro da dupla camada elétrica, presente na superfície das nanoestruturas quando expostas a soluções com diferentes valores de pH⁸⁶.

No caso dos transistores contendo nanocristais de Ag (Figura 3.32(C)), observa-se que a detecção de diferentes pHs apresenta uma boa linearidade numa faixa de pH entre 3 e 9. Para os transistores de $50 \times 50 \mu\text{m}$ contendo Au (Figura 3.32(D)), uma variação abrupta na condutância entre os pHs 6 e 5 seguida de uma pequena variação até pH=3 é observada. A causa desta, pode ser atribuída a sensibilidade dos dispositivos em função da densidade de carga na superfície dos nanocristais de Au, que são esperados apresentar em relação a

Ag ($\Phi_{Ag,bulk} = 4,3$ eV) uma menor sensibilidade a variações de carga, isto pois, sua função trabalho ($\Phi_{Au,bulk} = 5,1$ eV) é relativamente maior.

Este sugere, que ISFETs contendo nanocristais de Au em suas portas podem ser aplicados não propriamente como sensores para uma larga faixa de pH, assim como mostrado na Figura 3.32(D), mas sim como sensores para variações de pH em uma pequena faixa, como por exemplo, o caso de um sensor que se baseia na produção *in situ* de espécies ácidas ou alcalinas e que portanto promovem uma pequena variação no pH local, podendo desta forma ser detectado pelo sistema proposto.

3.2.7 Detecção de glutathiona em tempo real

A avaliação dos sensores para a detecção de moléculas de interesse biológico foi realizada através medidas de condutância em função do tempo, quando diferentes concentrações de glutathiona foram adicionadas. Esta última, cuja estrutura molecular é mostrada na Figura 3.33, é um tripeptídeo formado pelos aminoácidos L-cisteína, ácido L-glutâmico e L-glicina, que desempenha entre outras funções no organismo a redução de dopamina no sistema nervoso e de proteínas citoplasmáticas, além de proteger as células de toxinas como radicais livres. Por isso, a determinação de glutathiona é um parâmetro importante na avaliação da toxicidade celular^{87,88,89}.

Os resultados da detecção de glutathiona para os transistores contendo somente alumina na porta, alumina e Ag e alumina e Au, são mostrados na Figura 3.34.

O princípio para a detecção desta é baseado no efeito de campo gerado pela densidade de cargas da molécula, isto é, a glutathiona possui conforme mostrado na Figura 3.34(B),

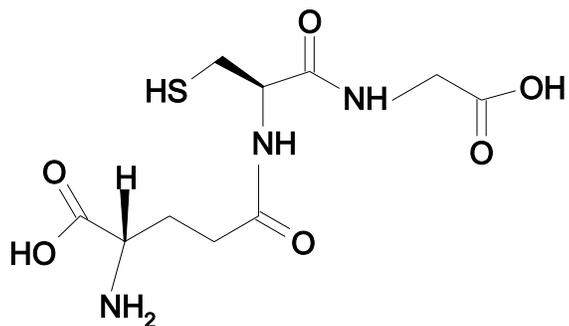


Figura 3.33: Estrutura molecular de glutathiona.

quatro grupos ionizáveis, sendo no pH avaliado dois deles com carga negativa (grupos carboxílicos) e um com carga positiva (grupo amina), enquanto o grupo sulfidril permaneceu protonado e portanto não está ionizado. Assim, é esperado que a presença desta sobre a superfície da porta dos transistores, cause uma depleção dos portadores no canal de condução, diminuindo desta forma a sua condutância. Este de fato foi observado nos três tipos de transistores avaliados.

Nas Figuras 3.34(C), (D) e (E), as Figuras inseridas representam o início das medidas de detecção de glutathiona em tempo real. Nas Figuras 3.34 (C) e (D) os números 1, 2 e 3 representam as adições apenas da solução tampão fosfato (pH 7.2) 0.5 mmol/L contendo 5 mmol/L de NaCl, enquanto 4 indica o momento da primeira adição da solução contendo 0,29 $\mu\text{mol/L}$ (Figura 3.34(C)) e 0,20 $\mu\text{mol/L}$ (Figura 3.34(D)) de glutathiona. Na Figura 3.34(E) os números 1 e 2 indicam as adições apenas de tampão fosfato, enquanto 3 indica a primeira adição de solução contendo 0,30 $\mu\text{mol/L}$ de glutathiona. Através de todas estas, verifica-se que só a adição de tampão fosfato não altera de forma significativa a condutância dos canais ao longo do tempo.

Esta de fato, só é alterada significativamente após a primeira adição de glutathiona. Uma

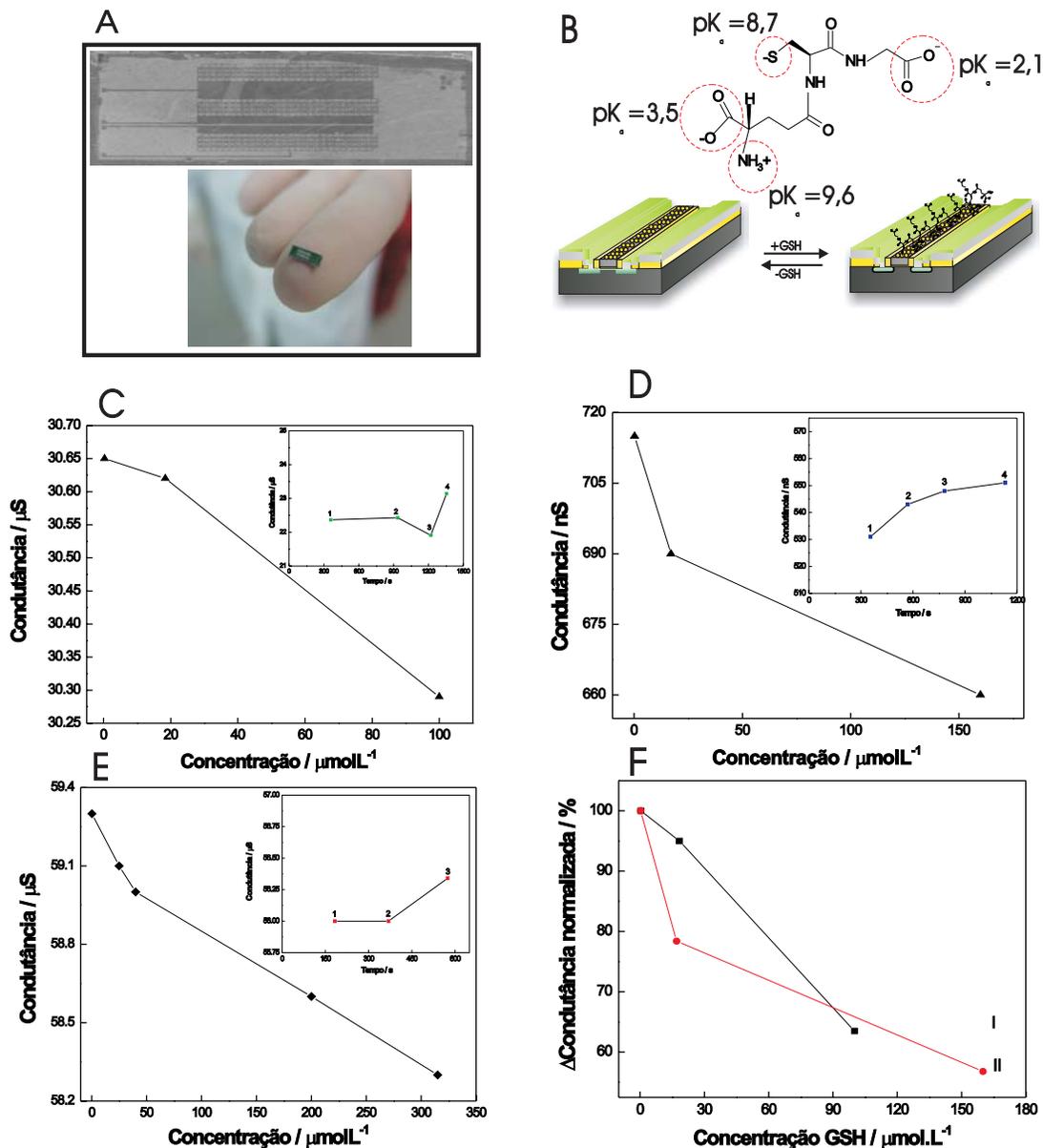


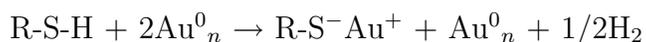
Figura 3.34: Detecção de glutathiona (GSH) com os ISFETs produzidos. (A) Imagem de uma célula contendo os três canais com conjuntos de ISFETs com porta de $10 \times 50 \mu m$ (parte superior). Foto do dispositivo produzido (parte inferior). (B) Estrutura molecular de GSH indicando seus quatro grupos ionizáveis em meio aquoso e representação esquemática do comportamento elétrico nos ISFETs quando GSH se liga sobre as estruturas metálicas na porta do transistor. (C) Variação de condutância durante a detecção de GSH com ISFETs (porta $10 \times 50 \mu m$) contendo somente alumina em sua porta. (D) Variação de condutância durante a detecção de GSH com ISFETs (porta $10 \times 50 \mu m$) contendo nanoestruturas de Ag em sua porta. (E) Variação de condutância durante a detecção de GSH com ISFETs (porta $50 \times 50 \mu m$) contendo nanoestruturas de Au em sua porta. As Figuras inseridas nestas representam o início das medidas de detecção de glutathiona em tempo real, onde as primeiras adições (representadas pelos números) correspondem apenas à adição de solução tampão fosfato (pH 7.2) 0,5 mmol/L contendo 5 mmol/L de NaCl. (F) Variação das condutâncias das Figuras 3.34 (C)(I) e (D)(II) normalizadas vs as concentrações de GSH adicionadas. Durante as medidas, a tensão aplicada entre fonte e dreno (V_{DS}) foi de 1 V.

característica observada em todas as três curvas após esta primeira adição, foi uma elevação na condutância. Esta, ao contrário do esperado é associada a um aumento da capacitância de porta devido a adsorção inicial das moléculas de glutathione que comportam-se como um dielétrico. Logo, como este aumento de capacitância ocorre sobre a alumina, a qual como mostrado anteriormente, no pH em torno de 7 possui uma quantidade considerável de cargas positivas sobre sua superfície, este aumento de capacitância induz assim, inicialmente a um aumento de corrente, e portanto de condutância, entre os terminais de fonte e dreno. Isto pois, a densidade de cargas positivas sobre a alumina é muito superior a densidade de cargas negativas das moléculas de glutathione. Entretanto, a medida que o número de moléculas de glutathione que se difundem para a superfície da porta dos transistores aumenta, a densidade de cargas negativas sobre este também aumenta, induzindo assim a uma diminuição da condutância entre fonte e dreno. Esta diminuição ocorre, pois o efeito de campo gerado pela densidade de cargas negativas sobre a porta dos transistores, supera o efeito inicial do aumento da capacitância⁸⁶. Este tipo de efeito de aumento seguido de decaimento de potencial em ISFETs é também reportado na literatura^{90,91,92}.

Observando-se ainda a Figura 3.34(C), verifica-se que para os transistores contendo somente alumina na porta, as variações de condutância em função das sucessivas adições de glutathione são muito pequenas, sugerindo que a densidade de carga para as concentrações de glutathione adicionadas não foram suficientes para promover uma variação significativa na densidade de carga positiva total da alumina. Comparando-se os sinais normalizados desta última (Figura 3.34(F) I) com os de ISFETs de mesmas dimensões, mas contendo nanocristais de Ag (Figura 3.34(F) II), verifica-se que estes últimos demonstram apre-

sentar uma sensibilidade levemente maior ao efeito de campo elétrico que os ISFETs contendo apenas alumina. Porém, para maiores detalhes sobre estes, demais análises fazem-se necessárias.

Nos transistores contendo Ag e Au (Figuras 3.34(D) e (E) respectivamente), onde as adições sucessivas de glutathione conduziram a um decréscimo na condutância. A forte interação do grupo tiol pelas superfícies de Ag e Au deve ser considerada. Esta forte interação, a qual é reportada de forma extensiva na literatura^{2,31,32,93,94}, não tem ainda sua natureza totalmente elucidada, porém a hipótese mais aceita é uma adição oxidativa da ligação S-H à superfície do metal, seguida por uma eliminação redutiva de hidrogênio conforme mostrado na sequência



Assim, diferentemente da alumina, a adição de glutathione nos respectivos transistores pode conduzir a ligação desta sobre a superfície dos metais, aumentando assim a densidade de cargas negativas sobre estes e portanto promovendo variações de campo elétrico em sua superfície, o que por sua vez afeta o campo gerado pela diferença de função trabalho entre os metais e o semicondutor. Conforme estas, observa-se que os primeiros resultados apontam para uma boa sensibilidade dos sensores, sendo estes capazes de detectar concentrações da ordem de submicromolar, mesmo sem ter passado pela etapa de sinterização. Em adição, como destacado na introdução, o comprimento de Debye é um outro fator importante na sensibilidade destes nanomateriais. Neste caso, para a concentração de NaCl utilizada o

comprimento de Debye foi estimado em torno de 7 nm, assim considerando o tamanho médio dos cristais de Ag e Au como 38.5 ± 11 nm e 26 ± 11 nm, respectivamente, a amplitude do canal de condução (L_c) foi calculada através da Equação 21, resultando em valores de $L_c = 24.5$ nm para Ag e $L_c = 12$ nm para Au, e sugerindo desta forma que o comprimento de Debye é também um dos responsáveis pela variação de campo elétrico na superfície dos cristais, uma vez que o diâmetro destes é levemente maior que $2L_D$. Logo, um maior efeito na mobilidade de cargas localizadas nos metais é esperado.

Em resumo, o campo elétrico criado pela diferença de função trabalho entre o semicondutor e os metais é afetado pela densidade de cargas na superfície destes últimos. Assim, a presença de espécies eletricamente carregadas em sua superfície pode afetar de forma significativa esta densidade de cargas, sendo este efeito mais pronunciado quando as dimensões dos nanocristais se aproximam do comprimento de Debye, o qual quanto mais longo, menor o campo elétrico na superfície do material. Afetando desta maneira o campo criado pela diferença de função trabalho.

CAPÍTULO 4

CONCLUSÕES

4. CONCLUSÕES

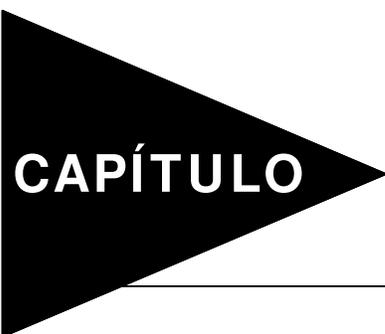
- A configuração e projeção de máscaras litográficas, seguida da utilização destas para a fabricação de conjuntos de ISFETs com portas de dimensões de $10 \times 50 \mu\text{m}$ e $50 \times 50 \mu\text{m}$ interligados paralelamente, foi possível de ser realizada, implementando-se para tanto, uma etapa adicional, etapa de anodização e crescimento de nanoestruturas metálicas, em relação a um processo convencional para a formação de transistores MOS.
- A configuração da 4ª máscara de litografia utilizada na etapa adicional implementada, permitiu a formação de uma fina camada de alumina contendo uma alta densidade de poros ($\sim 10^{11}$ poros/cm²) com dimensões nanométricas regularmente distribuídos sobre a porta dos transistores, aumentando assim sua área superficial de forma significativa.
- A formação desta fina camada de alumina altamente porosa sobre a porta dos transistores representa um dos caracteres inovadores do trabalho, assim como a sua utilização como um molde para o crescimento vertical de nanocristais de metais nobres sobre os dispositivos. Um controle nas condições experimentais pode ainda resultar em camadas de alumina com poros com diferentes dimensões, permitindo assim a formação de cristais com distintos tamanhos.
- O processo de crescimento da alumina porosa e a deposição separada de nanocristais de Ag e Au dentro de seus poros, foi conduzida de forma relativamente simples, rápida e eficiente em relação a processos similares descritos na literatura, podendo

assim ser estendido para a deposição de outros materiais e, demonstrando-se altamente atrativo para processos tecnológicos envolvendo a fabricação de ISFETs.

- A presença destes nanocristais metálicos sobre a porta dos transistores, sugere que cada um destes pode atuar como um nanoeletrodo de porta, onde em uma área de 1 cm² cerca de 1,000,000,000 de nanoeletrodos podem ser produzidos. Característica tal, que torna estes dispositivos vantajosos em termos de sensibilidade em relação a ISFETs comerciais.
- A caracterização elétrica dos transistores controle mostrou o funcionamento dos dispositivos, assim como, serviu como um indicativo para as características de V_T e transcondutância nos sensores.
- Os primeiros testes destes ISFETs como sensores para a detecção de soluções com diferentes valores de pH, demonstraram que mesmo sem a etapa de sinterização os dispositivos formados respondem para estas conforme os princípios elétricos de transistores NMOS. Análises em tempo real mostram que os tempos de resposta (t) para os sensores são extremamente curtos ($t < 30s$). Os resultados indicam ainda que a presença dos nanocristais metálicos aumenta a sensibilidade dos sensores em relação àqueles contendo somente alumina.
- Os primeiros testes para a detecção de moléculas de interesse biológico, mostraram que mesmo para moléculas pequenas e com uma baixa densidade de cargas, assim como é a glutathione, os sensores apresentaram resposta elétrica conforme o efeito de campo gerado em sua superfície. Esta foi mais pronunciada naqueles possuindo as

nanoestruturas de Ag e Au, nos quais concentrações de até $0,2 \mu\text{mol/L}$ e $0,29 \mu\text{mol/L}$ respectivamente, foram detectadas. Estes, mostram que mesmo sem a etapa de sinterização os sensores foram capazes de apresentar resposta para este tipo de espécie, sugerindo assim que resultados melhores podem ser alcançados após a sinterização e otimização das medidas.

- Os transistores com dimensões de $2 \times 50 \mu\text{m}$, estão ainda sendo fabricados em um procedimento diferenciado. Neste, as etapas de recozimento e oxidação são realizadas com temperaturas relativamente mais baixas, com intuito de evitar-se uma difusão excessiva dos dopantes das regiões de fonte e dreno e portanto, ocasionar contato entre ambas, o que acarretaria em um curto circuito no canal.



CAPÍTULO

5

TRABALHOS FUTUROS

5. TRABALHOS FUTUROS

- Como etapas futuras pretende-se finalizar a fabricação dos transistores com dimensões de $2 \times 50 \mu\text{m}$ e otimizar as condições que afetam as medidas dos dispositivos como sensores para diferentes valores de pH, utilizando assim os três tipos de dispositivos formados, isto é, transistores só com alumina e alumina contendo nanoestruturas de Ag e Au, além ainda de verificar a sensibilidade destes quanto a soluções contendo espécies biológicas como proteínas, anti-corpos e/ou ácidos nucleicos.
- Associado a estas, o trabalho tem o propósito futuro de construir microcanais sobre somente a porta dos transistores, para facilitar assim a entrega em fluxo de soluções diretamente sobre a área ativa dos dispositivos, permitindo desta forma um monitoramento com análise temporal.

CAPÍTULO 6

REFERÊNCIAS

Referências Bibliográficas

- [1] B. Leca-Bouvier, L. J. Blum, Biosensors for protein detection. *Analytical Letters* 38, 1491 (2005).
- [2] K. D. Pavey, Quartz crystal analytical sensors: the future of label-free, real-time diagnostics? *Future Drugs* 2, 173 (2002).
- [3] H. Chen, Y. Long, Study of biomolecules by combining electrochemistry with UV/Vis,IR and surface enhanced Raman scattering spectroscopy by novel flow microcell. *Analytica Chimica Acta* 382,171 (1999).
- [4] M. Bonizzoni, L. Fabbrizzi, G. Piovani, A. Taglietti, Fluorescent detection of glutamate with a dicopper(II) polyamine cage. *Tetrahedron* 60, 11159 (2004).
- [5] E. Haustein, P. Schwille, Single-molecule spectroscopic methods. *Current Opinion in Structural Biology* 14, 531 (2004).
- [6] T. Kobayashi, N. Okamoto, T. Sawasaki, Y. Endo, Detection of protein-DNA interactions in crude cellular extracts by fluorescence correlation spectroscopy. *Analytical Biochemistry* 332, 58 (2004).

- [7] A. Szabo, L. Stolz, R. Granzow, Surface plasmon resonance and its use in biomolecular interaction analysis (BIA). *Current Opinion in Structural Biology* 5, 699 (1995).
- [8] I. Dufour, L. Fadel, Resonant microcantilever type chemical sensors: analytical modeling in view of optimization. *Sensors and Actuators B: Chemical* 91, 353 (2003).
- [9] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Biosensors and Bioelectronics* 16, 121 (2001).
- [10] G. S. Wilson, R. Gifford, Biosensors for real-time in vivo measurements. *Biosensors and Bioelectronics* 20, 2388 (2005).
- [11] S. V. Dzyadevych, A. P. Soldatkin, A. V. El'skaya, C. Martelet, N. Jaffrezic-Renault, Enzyme biosensors based on ion-selective field effect transistors. *Analytica Chimica Acta* 568, 248 (2006).
- [12] J. A. Plaza, J. Esteve, Sensores y microistemas - Tecnologías de fabricación. Subprograma IX - Microelectrónica. Red IX.I - Tecnologías para el desarrollo de sensores y microistemas. vol. I, p.13, (2004).
- [13] NEXUS task Force Market Analysis, Microsystems World Market Analysis 2005-2009. <http://www.wtc-consult.de/english/rn3e.html>. (Consultado em 25 de Agosto de 2007)

- [14] K. D. Wise, J. B. Angell, A. Starr, An integrated-circuit approach to extracellular microelectrodes. *Transactions on Bio-medical Engineering* 17, 238 (1970).
- [15] P. Bergveld, Development of an ion-sensitive solid state device for neurophysiological measurements. *IEEE Transactions on Bio-medical Engineering* 17, 70 (1970).
- [16] P. Bergveld, Development, operation and application of the ion-sensitive field effect transistor as a tool for electrophysiology. *IEEE Transactions on Bio-medical Engineering* 19, 342 (1972).
- [17] T. Matsuo, K.D. Wise, An integrated field effect electrode for biopotential recording. *IEEE Transactions on Bio-medical Engineering* 21,485 (1974).
- [18] T. Matsuo, H. Nakajima, Characteristics of reference electrodes using a polymer gate ISFET. *Sensors and Actuators B: Chemical* 5, 293 (1984).
- [19] W. Gumbrecht, W. Schelter, B. Montag, On line blood electrolyte monitoring with a ChemFET microcell system. *Sensors and Actuators B: Chemical* 1, 477 (1990).
- [20] R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, P. Bergveld, A novel description of ISFET sensitivity with the buffer capacity and double layer capacitance as key parameters. *Sensors and Actuators B: Chemical* 24, 201 (1995).
- [21] A.A. Shul'ga, L. I. Netchiporouk, A.K. Sandrovsky, A.A. Abalov, O. S. Frolov, Yu. G. Kononenko, H. Maupas, C. Martelet, Operation of an ISFET with non-insulated substrate directly exposed to the solution, *Sensors and Actuators B: Chemical* 30, 101 (1996).

- [22] 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 B* 88, 1 (2003).
- [23] S. M. Sze, Semiconductor Devices: Physics and technology, 2^a edition, John Wiley & Sons, Nova Iorque (2002).
- [24] A. S. Sedra, K. C. Smith, Microeletrônica, 4^a edição. Tradução: A. C. Seabra, M. L. Netto, S. G. S. Filho, W. A. M. Van Noije, Pearson Makron Books, São Paulo (2000).
- [25] D. C. Duffy, J. C. McDonald, O. J. A. Schueller, G. M. Whitesides, Rapid prototyping of microfluidic systems in poly(dimethylsiloxane). *Analytical Chemistry* 70, 4974 (1998).
- [26] T. H. Park, M. L. Shuler, Integration of cell culture and microfabrication technology. *Biotechnology Progress* 19, 243 (2003).
- [27] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, 2^a edition, John Wiley and Sons, Nova Iorque (2001).
- [28] P. Bergveld, ISFET, Theory and Practice. *IEEE Sensor Conference* - Toronto 1, (2003).
- [29] P. Bergveld, Theory and application of material work function for chemical sensors based on field effect principle. *Measurement Science and Technology* 9, 1801, (1998).
- [30] I. Lundström, A. S. Shivaraman, C. M. Svensson, L. Lundkvist, Hydrogen sensitive MOS field effect transistor. *Applied Physics Letters* 26, 55 (1975).

- [31] A. Huczko, Template-based synthesis of nanomaterials. *Applied Physics A* 70, 365 (2000).
- [32] H. X. He, S. Boussaad, B. Q. Xu, C. Z. Li, N. J. Tao, Electrochemical fabrication of atomically thin metallic wires and electrodes separated with molecular-scale gaps. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 522, 167 (2002).
- [33] J. Hu, T. W. Odom, C.M. Lieber, Chemistry and Physics in one dimension: Synthesis and properties of nanowires and nanotubes. *Accounts of Chemical Research* 32, 435 (1999).
- [34] J. I. Pascual, J. Méndez, J. Gómez-Herrero, A. M. Baró, N. Garcia, U. Landman, W. D. Luedtke, E. N. Bogachek, H. -P. Cheng, Electrical and mechanical properties of metallic nanowires: Conductance quantization and localization. *Journal of Vacuum Science and Technology B* 13, 1280 (1995).
- [35] Z. Geng-Min, E. Roy, L. Hong-Wen, L. Hei-Min, Field-emission from an array of free-standing metallic nanowires. *Chinese Physics Letters* 19, 1016 (2002).
- [36] V. A. Podolsky, A. K. Sarychev, V. M. Shalaev, Plasmon modes in metal nanowires and left-handed materials. *Journal of Nonlinear Optical Physics and Materials* 11, 65 (2002).
- [37] H. Ogawa, M. Nishikawa, A. Abe, Hall measurement studies and an electrical conduction model of tin oxide ultra-fine particle films. *Journal of Applied Physics* 53, 4448 (1982).

- [38] F. Tessier, G. W. Slater, Effective Debye length in closed nanoscopic systems: A competition between two length scales. *Electrophoresis* 27, 686 (2006).
- [39] G. Cao, Nanostructures and nanomaterials: Synthesis, properties and applications, Imperial College Press, Londres (2004).
- [40] G. Monty, K. Ng, M. Yang, Formation of metal nanowires for use as variable-range hydrogen sensors. US Patent - USPTO, número 6849911(2004).
- [41] J. R. Heath, C. M. Knobler, D. V. Leff, Pressure/Temperature phase diagrams and superlattices of organically functionalized metal nanocrystal monolayers: The influence of particle size, size distribution, and surface passivant. *Journal of Physical Chemistry B* 101, 189 (1997).
- [42] J. Liu, J. L. Duan, M. E. Toimil-Molaes, S. Karim, T. W. Cornelius, D. Dobrev, H. J. Yao, Y. M. Sun, M. D. Hou, D. Mo, Z. G. Wang, R. Neumann, Electrochemical fabrication of single-crystalline and polycrystalline Au nanowires: the influence of deposition parameters. *Nanotechnology* 17, 1922 (2006).
- [43] S. Karim, M. E. Toimil-Molaes, F. Maurer, G. Miehe, W. Ensinger, J. Liu, T. W. Cornelius, R. Neumann, Synthesis of gold nanowires with controlled crystallographic characteristics. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 84, 403 (2006).
- [44] F. Maurer, J. Brötz, S. Karim, M. E. Toimil-Molaes, C. Trautmann, H. Fuess, Preferred growth orientation of metallic fcc nanowires under direct and alternating electrodeposition conditions. *Nanotechnology* 18, 135709 (2007).

- [45] S. R. Ekanayake, M. B. Cortie, M. J. Ford, Design of nanocapacitors and associated materials challenge. *Current Applied Physics* 4, 250 (2004).
- [46] H. Masuda, K. Fukuda, Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* 268, 1466 (1995).
- [47] Y. Kobayashi, C. R. Martin, Highly sensitive methods for electroanalytical chemistry based on nanotubule membranes. *Analytical Chemistry* 71, 3665 (1999).
- [48] J. W. Diggle, T. C. Downie, C. W. Goulding, Anodic Oxide Films on Aluminum. *Chemical Reviews*, 69, 365, (1969).
- [49] K. Nielsch, J. Choi, K. Schwirn, R. B. Wehrspohn, U. Gösele, Self-ordering regimes of porous alumina: The 10 % porosity rule. *Nano Letters* 2, 677 (2002).
- [50] S. Chakraborty, K. Nemoto, K. Hara, P. T. Lai, Moisture sensitive field effect transistors using $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ gate structure. *Smart Materials Structures* 8, 274 (1999).
- [51] J. L. Lin, Y. M. Chu, S. H. Hsaio, J. L. Chin, T. P. Sun, Structures of anodized aluminum oxide extended-gate field effect transistors on pH sensors. *Japanese Journal of Applied Physics* 45, 7999 (2006).
- [52] T. Konuma, A. Sugawara, T. Tsuji, Process for fabricating an insulated gate field effect transistor with an anodic oxidized gate electrode. US Patent - USPTO, número 460775 (1996).

- [53] S. Yamazaki, Y. Takemura, H. Zhang, Insulated gate field effect semiconductor devices having a LDD region and an anodic oxide film of a gate electrode. US Patent - USPTO, número 5308998 (1994).
- [54] Y. Takemura, Method of fabricating a TFT. US Patent - USPTO, número 5403762 (1995).
- [55] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, K. Nielsch, Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Materials* 5, 741 (2006).
- [56] B. Das, C. Garman, Capacitance-voltage characterization of thin film nanoporous alumina templates. *Microelectronics Journal* 37, 695 (2006).
- [57] J. Choi, Y. Luo, R. B. Wehrspohn, R. Hillebrand, J. Schilling, U. Gösele, Perfect two-dimensional porous alumina photonic crystals with duplex oxide layers. *Journal of Applied Physics* 94, 4757 (2003).
- [58] B. J. Murray, Q. Li, J. T. Newberg, J. C. Hemminger, R. M. Penner, Silver oxide microwires: Electrodeposition and observation of reversible resistance modulation upon exposure to ammonia vapor. *Chemistry of Materials* 17, 6611 (2005).
- [59] Y. Im, C. Lee, R.P. Vasquez, M. A. Bangar, N. V. Myung, E. J. Menke, R. M. Penner, M. Yun, Investigation of a single Pd nanowire for use as a hydrogen sensor. *Small* 2, 356 (2006).

- [60] F. Patolsky, G. Zheng, O. Hayden, M. Lakadamyali, X. Zhuang and C.M. Lieber, Electrical detection of single viruses. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 101, 14017 (2004).
- [61] G. Zheng, F. Patolsky, Y. Cui, W.U. Wang and C.M. Lieber, Multiplexed electrical detection of cancer markers with nanowire sensor arrays. *Nature Biotechnology* 23, 1294 (2005).
- [62] Y. Cui, Q. Wei, H. Park, C.M. Lieber, Nanowire nanosensors for highly sensitive and selective detection of biological and chemical species. *Science* 293, 1289 (2001).
- [63] <http://vlsi.cornell.edu/magic/> (consultado em 29 de Julho de 2007)
- [64] <http://www.microtronicsinc.com/> (consultado em 29 de Julho de 2007)
- [65] <http://rsb.info.nih.gov/ij/> (consultado em 29 de Julho de 2007)
- [66] V. P. Menon, C. R. Martin, Fabrication and evaluation of nanoelectrode ensembles. *Analytical Chemistry* 67, 1920 (1995).
- [67] S. R. Nicerwarner-Pena, R. G. Freeman, B. D. Reiss, L. He, D. J. Peña, I. D. Walton, R. Cromer, C. D. Keating, M. J. Natan, Submicrometer metallic barcodes, *Science* 294, 137, (2001).
- [68] R.M. Dickson, L. A. Lyon, Unidirectional Plasmon Propagation in Metallic Nanowires, *Journal of Physical Chemistry B* 104, 6095, (2000).
- [69] M. Bass, E. W. Van Stryland, Handbook of optics. vol. 2 (2nd ed.), McGraw-Hill (1994).

- [70] J. Zhang, Y. Yan, X. Cao, L. Zhang, Microarrays of silver nanowires embedded in anodic alumina membrane templates: size dependence of polarization characteristics. *Applied Optics* 45, 297 (2006).
- [71] B. G. McMillan, L. E. A. Berlouis, F. R. Cruickshank, P. F. Brevet, Reflectance and electrolyte electroreflectance from gold nanorod array embedded in a porous alumina matrix. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 599, 177 (2007).
- [72] D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, S. R. Crouch, Fundamentos de Química Analítica, 8ª edição. Tradução: M. T. Grassi, Thomson Learning Ltda, São Paulo (2004).
- [73] R. Redón, A. Vázquez-Olmos, M. E. Mata-Zamora, A. Ordóñez-Medrano, F. Rivera-Torres, J. M. Saniger, Contact angles studies on anodic porous alumina. *Review on Advanced Materials Science* 11, 79 (2006).
- [74] Y. F. Mei, G. G. Siu, R. K. Y. Fu, P. Chen, X. L. Wu, T. F. Hung, P. K. Chu, Formation mechanism of alumina nanotubes and nanowires from highly ordered porous anodic alumina template. *Journal of Applied Physics* 97, 034305 (2005).
- [75] X. F. Shao, X. L. Wu, G. S. Huang, T. Qiu, M. Jiang, J. M. Hong, Alumina nanotubes and nanowires from Al-based porous alumina membranes. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 81, 621 (2005).
- [76] V. G. Pol, D. N. Srivastava, O. Palchik, V. Palchik, M. A. Slifkin, A. M. Weiss, A. Gedanken, Sonochemical deposition of silver nanoparticles on silica spheres. *Langmuir* 18, 3352 (2002).

- [77] T. Fujimoto, S. Terauchi, H. Umehara, I. Kojima, W. Henderson, Sonochemical preparation of single-dispersion metal nanoparticles from metal salts. *Chemical of Materials* 13, 1057 (2001).
- [78] J. Zhu, S. Liu, O. Palchik, Y. Kolytyn, A. Gedanken, Shape-controlled synthesis of silver nanoparticles by pulse sonoelectrochemical methods. *Langmuir* 16, 6396 (2000).
- [79] Y. Mizukoshi, K. Okitsu, Y. Maeda, T. A. Yamamoto, R. Oshima, Y. Nagata, Sonochemical preparation of bimetallic nanoparticles of gold/palladium in aqueous solution. *Journal of Physical Chemistry B* 101, 7033 (1997).
- [80] K. Okitsu, Y. Mizukoshi, H. Bandow, Y. Maeda, T. Yamamoto, Y. Nagata, Formation of noble metal particles by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 3, S249 (1996).
- [81] JCPDS Ag, 04-0783. (www.icdd.com) - consultado em 29 de Julho de 2007.
- [82] JCPDS Au, 04-0784. (www.icdd.com)- consultado em 29 de Julho de 2007.
- [83] B. D. Cullity, S. R. Stock, Elements of x-ray diffraction, 3^a edição. Prentice-Hall, Nova Jersey (2001).
- [84] G.Riveros, H.Gómez, A.Cortes, R.E.Marotti, E. A.Dalchiele, Crystallographically-oriented single-crystalline copper nanowire arrays electrochemically grown into nanoporous anodic alumina templates. *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 81, 17 (2005).

- [85] Y. Wang, C. Bryan, H. Xu, P. Pohl, Y. Yang, C. J. Brinker, Interface chemistry of nanostructured materials: Ion adsorption on mesoporous alumina. *Journal of Colloid and Interface Science* 254, 23 (2002).
- [86] R. M. Nyffenegger, R. M. Penner, R. Schierle, Electrostatic force microscopy of silver nanocrystals with nanometer-scale resolution. *Applied Physics letters* 71, 1878 (1997).
- [87] L. Struznka, M. Chalimoniuk, G. Sulkowski, The role of astroglia in Pb-exposed adult rat brain with respect to glutamate toxicity. *Toxicology* 212, 185 (2005).
- [88] C. F. Pereira, C. R. Oliveira, Oxidative glutamate toxicity involves mitochondrial dysfunction and perturbation of intracellular Ca^{2+} homeostasis. *Neuroscience Research* 37, 227 (2000).
- [89] P. F. Torrence, Biomedical Chemistry: Applying chemical principles to the understanding and treatment of disease. John Willey and Sons - Nova Iorque, (2000).
- [90] S. Purushothaman, C. Thoumazou, C. Ou, Protons and single polymorphism detection: A simple use for the ion sensitive field effect transistor. *Sensors and Actuators B: Chemical* 114, 964 (2006).
- [91] J. Fritz, E. B. Cooper, S. Gaudet, P. K. Sorger, S. R. Manalis, Electronic detection of DNA by its intrinsic molecular charge. *Proceedings of the National Academy of Science* 99, 14142 (2002).

- [92] A. Poghossian, M. H. Abouzar, M. Sakkari, T. Kassab, Y. Han, S. Ingebrandt, A. Offenhäusser, M. J. Schöning, Field effect sensors for monitoring layer-by-layer adsorption of charged macromolecules. *Sensors and Actuators B: Chemical* 118, 163 (2006).
- [93] G. E. Thompson, Porous anodic alumina: fabrication, characterization and applications. *Thin Solid Films* 297, 192 (1997).
- [94] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters* 72, 1173 (1998).