

Metal Oksit Yarı İletken Alan Etkili Transistör (MOSFET) Tabanlı Mikro pH Sensör Üretimi ve Karakterizasyonu

Fabrication and Characterization of a Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (MOSFET)-based Micro pH Sensor

Fikri Seven¹ ve Mustafa Şen¹

¹Biyomedikal Mühendisliği, İzmir Katip Çelebi Üniversitesi, İzmir, Türkiye
mustafa.sen@ikc.edu.tr

Özetçe —Bu çalışmanın ana amacı ultra küçük boyutta basit ve ucuz bir metal oksit yarı iletken alan etkili transistör (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor – MOSFET) ile çalışan ve lokal olarak hızlı ve hassas pH ölçümüne olanak veren prob tipi pH sensör üretimidir. İlk olarak, üretilen bir Pt ultra mikro-elektrodunun yüzeyi elektrokimyasal depozisyon kullanılarak yarı iletken bir polimer olan polipirrol ile kaplanmış ve sonrasında prob bir MOSFET'in kapı ucuna entegre edilmiştir. Geliştirilen sistemle PBS içerisinde farklı pH değerlerinde ölçüm alınmıştır. Elde edilen sonuçlar geliştirilen pH mikrosensörünün pH değişimine karşı duyarlı olduğunu göstermiştir. Üretilen mikro pH sensörlerin biyolojik örneklerde veya korozyon çalışmalarında lokal pH analizine olanak vereceği öngörülmektedir.

Anahtar Kelimeler—Mikro pH sensör, MOSFET, pirol, ultra-mikro elektrot.

Abstract—The main purpose of this study is the fabrication of an ultra-small size, simple and inexpensive metal oxide semiconductor field effect transistor-based (MOSFET) probe type pH sensor that allows fast and precise local pH measurement. First, the surface of a Pt ultra micro-electrode was coated electrochemically with polypyrrole, a semiconductor polymer, and then the probe was integrated into the gate of a MOSFET. Using the developed system, measurements were taken in PBS at different pH values. The results showed that the developed pH microsensor is sensitive to pH change. It is predicted that the micro pH sensor will allow local pH analysis in biological samples or corrosion studies.

Keywords—Micro pH sensor, MOSFET, pyrrole, ultra-micro electrode.

I. GİRİŞ

Mikro elektrot problemleri korozyon [1], tek hücre çalışmaları [2] ve nörotransmitter salınımının ölçümü [3] gibi bir çok değişik alanda lokal ölçümlerde ve elektrokimyasal görüntüleme için kullanılmaktadır. Literatürde lokal pH ölçümüne

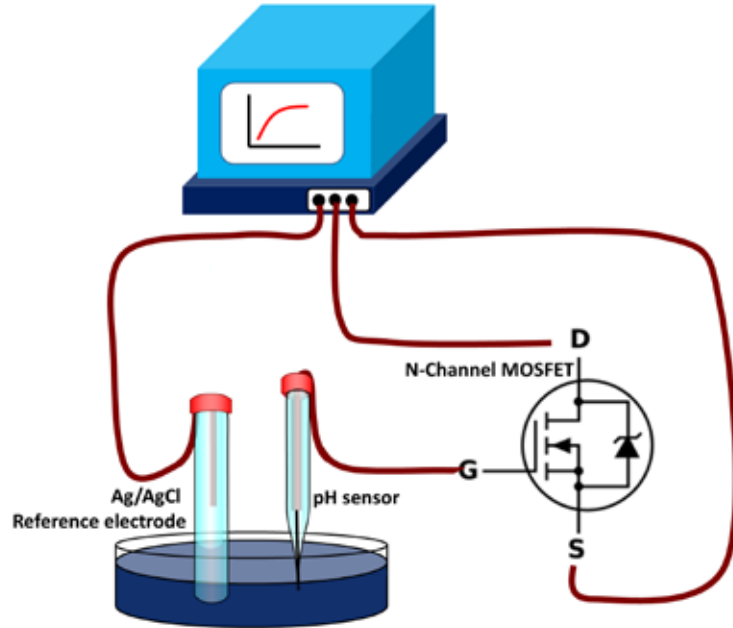
olanak veren bu tip mikro problemlerin üretimi üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur. Cam pH elektrotu gibi geleneksel ölçüm metodlarının mikro ölçekte istenilen seviyede uygulanamaması pH elektrotlarının minyatürleştirilememesi gibi nedenlerden dolayı bu mikro problemler yeni yaklaşımlar kullanılarak üretilmesine neden olmuştur. Genelde bu pH mikroproblemlerinin pH ölçüm aralığının sınırlı olması, anlamlı sinyal için beklenen süre ve hassasiyet gibi dezavantajları vardır. H⁺ iyon seçici alan etkili transistörler [4], optik pH sensörleri [5] ve mikroelektrot pH sensörleri [6] daha çok göze çarpan ve literatürde belli çalışmalarda başarıyla kullanılmış örneklerdir. Bunlardan iyon seçici alan etkili transistör temelli pH sensörlerinin minyatürleştirilmesi nispeten kolay olmasına rağmen düşük hassasiyet ve sinyal stabilizasyonunun uzun sürmesi gibi dezavantajları mevcuttur. Bunun yanında optik pH sensörleri referans elektrota ihtiyaç duymazlar ve deniz suyu H⁺ iyonunun mekansal dağılımını başarıyla tespit edebilirler [7]. Ancak, bu tür sensörler çözelti renginden ciddi şekilde etkilenebilir olması nedeniyle doğru bir sonuç için şeffaflığı önemli ölçüde değişmeyen neredeyse renksiz çözeltilerde kullanılmaktadırlar.

Bu çalışmada yeni bir yaklaşımla ultra küçük boyutta basit ve ucuz bir mikro pH sensörünün üretimi gerçekleştirilmiştir. Kısaca, metal oksit yarı iletken alan etkili transistör (Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor – MOSFET) ile yüzeyi yarı iletken bir polimer olan polipirrol ile kaplı Pt ultra mikro elektrotu (UME) entegre edilerek geliştirilen bu mikro pH sensörü lokal olarak hızlı ve hassas pH ölçümüne olanak verme potansiyeli mevcuttur. Üretilen sensörün küçük hacimli ortamlarda, biyolojik örneklerde veya korozyon çalışmalarında lokal pH ölçümünde kullanılabileceği öngörülmektedir.

II. MATERYAL VE METOT

A. Materyal

Fosfat tamponlu tuzlu çözeltisi (PBS) (Sigma Aldrich, ABD), NaOH (Sigma-Aldrich, ABD), HCl (Sigma-Aldrich, ABD), pyrrole (Sigma-Aldrich, ABD), Ag paste (Sigma-



Şekil 1: Yüzeyi yarı iletken bir malzeme olan polipirol ile modifiye edilmiş Pt mikroelektrodu ile MOSFET'in entegrasyonu sonucunda elde edilen mikro-pH sensörü ve pH ölçümü için gerekli sistem bileşenleri

Aldrich, ABD), n-tipi MOSFET (IRFZ44N, International Rectifier, USA), Pt tel (Sigma-Aldrich, ABD) cam kılcal tüp (World Precision Instruments, USA) .

B. Pt ultramikroelektrot (Pt-UME) üretimi

Platin mikroelektrotlar çeşitli şekillerde üretilebilmekte olup bu çalışmada Pt telinin cam kılcal (capillary) tüpünün içine geçirilmesi şeklinde üretimi gerçekleştirilmiştir [8]–[12]. 25 μm çapa sahip Pt telinin tekli cam kılcal tüpünün iç kısmına kolayca yerleştirilebilmesi için Pt tel bu işlem öncesi sadece uç kısımları açık iletken olmayan bir malzeme ile kaplı bir bakır tele bağlanmıştır. Bağlama işlemi için Pt ve Cu teller gümüş (Ag) pastası kullanılarak bir birlerine tutunması sağlanmış ve sonrasında gümüş pastasının 180 C derecede katılaşması şeklinde bağlantı kalıcı hale getirilmiştir. Bir sonraki işlemde Pt tel tekli cam kılcal tüpünün içine, sabitlendiği bakır tel yardımıyla tersten yerleştirilmiş ve bir mikroçekme (PC-10, Narishige, Japan) makinesiyle cam kılcal tüp Pt tel üzerine geçirilmiştir. Bir “microforge” (MF-830, Narishige, Japan) cihazı yardımıyla cam ile Pt tel arasında var olan boşluk giderilerek probun sızdırmaz bir şekilde üretimi sağlanmıştır. Son olarak bir mikro öğütücü (Microgrinder, Narishige, Japan) yardımıyla probun ucu öğütülerek hem prob uç kısmında var olan fazla Pt tel ortamdaki uzaklaştırılmış hem de elektrodun mikro-disk şeklinde üretimi gerçekleştirilmiştir.

C. pH duyarlı polimerin Pt-UME üzerine depozisyonu

Bu bölümde üretilen Pt-UME'lerin yüzeyi elektrokimyasal depozisyon yöntemiyle yarı iletken özelliği bulunan polipirol polimeri ile kaplanmıştır. Polimerin kaplanmasında dönüşümlü voltametri kullanılmıştır. Kısaca, 0.1 mM pirol solüsyonu içeri-

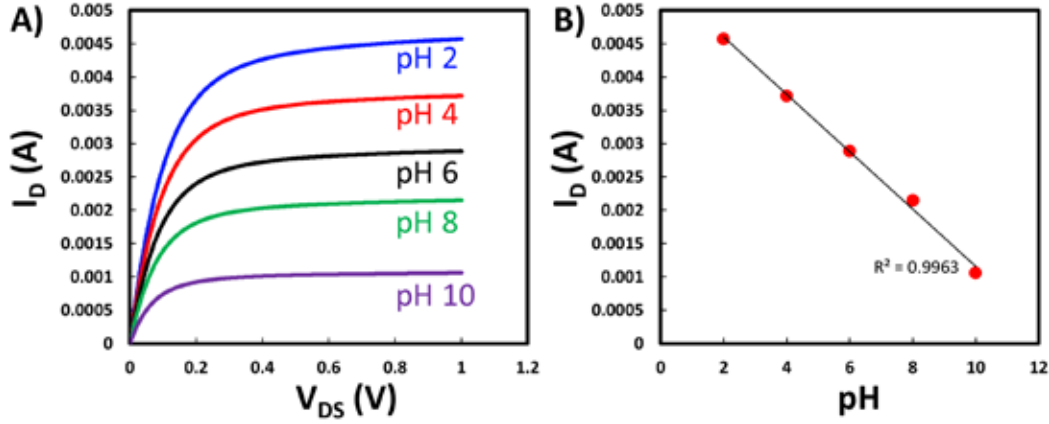
sine daldırılmış Pt-UME'ye uygulanan potansiyel 0 ile +0.8 V (vs. Ag/AgCl) arasında 4 kez taranmıştır [13].

D. Mikro pH sensörün MOSFET ile entegrasyonu sonrası pH ölçümünde kullanımı ve karakterizasyonu

Alan etkili transistör (FET) analiz ünitesi (B2901A Precision Source/Measure Unit) kullanılarak üretilen problemlerin farklı pH değerlerine sahip solüsyonlarda pH ölçüm kapasitesinin gösterimi ve karakterizasyon işlemi gerçekleştirilmiştir. Ölçüm için kullanılan n-tipi MOSFET alan etkili transistörün kaynak ve oluk kısımları FET analiz ünitesinin kaynak ve oluk girişlerine bağlanırken kapı kısmı üretilen mikro pH sensörüne bağlanmıştır (Şekil 1). Ölçümün daha hassas ve stabil olması için pH ölçümü Ag/AgCl referans elektrot varlığında gerçekleştirilmiştir. Hazır hale getirilen sistemin pH sensörü ve Ag/AgCl referans elektrot bileşenleri farklı pH değerlerine sahip solüsyonlara daldırılarak ölçümler gerçekleştirilmiştir. Ölçüm için i-v eğrileri elde edilmiştir. Kısaca, kaynak ile oluk arasında sabit bir potansiyel uygulanırken (+1 V) kapıya uygulanan potansiyel geniş bir aralıkta (0'ten +1 V'a kadar) taranmıştır. Ölçümler, pH değerleri 2, 4, 6, 8, 10 ve 12 olan PBS solüsyonları içerisinde gerçekleştirilmiştir.

III. SONUÇLAR

Önerilen üretim tekniği kullanılarak Pt-UME'ler başarıyla üretilmiştir. Mikro-pH sensöründe kullanım öncesi Pt-UME'ler elektrokimyasal olarak karakterize edilmiştir. 1 mM ferrosen metanol solüsyonunda 0 ila + 0.5 V (Ag/AgCl) elde edilen dönüşümlü voltametri eğrileri teorik olarak elde edilen veri ile uyumlu olduğu görülmüş ve dolayısıyla üretilen bu problemlerin sızdırmaz olduğu ve sayısal analizde kullanılabilceği sonucuna varılmıştır. Polipirol kaplama esnasında elde edilen



Şekil 2: Farklı pH değerlerinde elde edilen I-V eğrileri (A). Kullanılan her bir pH seviyesinde +1 V_{DS} 'de ölçülen I_D değerleri kullanılarak elde edilen kalibrasyon eğrisi (B).

dönüştürümlü voltametri eğrisi de beklenildiği şekilde olup her kaplama sonrasında +0.8 V'de elde edilen akım değeri düşme eğilimi göstermiştir. Üretimi gerçekleştirilen Pt-UME Şekil 1'de gösterildiği üzere bir n-tipi MOSFET'e bağlanmış ve farklı pH değerlerine sahip PBS solüsyonlarında I-V eğrileri alınmıştır. Şekil 2A'da görüldüğü üzere elde edilen I-V eğrileri içinde ölçüm yapılan solüsyonun pH'ına bağlı olarak farklılık göstermiştir. Kaplamada kullanılan yarı-iletken özellikteki polipirolün farklı pH değerlerinde sahip olduğu iletkenliğin değişmesi kapı elektrot aracılığıyla MOSFET içinde bulunan ve kaynak ile oluk arasındaki kanala uygulanan potansiyeli de değiştirmiştir. Bu durum farklı pH değerlerinde farklı I-V eğrilerinin elde edilmesine neden olmuştur. +0.1 V_{DS} 'de farklı pH solüsyonlarında elde edilen I_D değerleri ile elde edilen kalibrasyon eğrisi bu iki veri (pH ve I_D) arasındaki ilişkinin lineer ($R^2 = 0.9963$) olduğunu göstermektedir. Bu sonuç nispeten geniş bir aralık olan pH 2 ile 10 arasında mikro pH sensörünün doğru sonuç verdiğini kanıtlamaktadır. Mikroelektrotlar, hızlı tepki, yüksek akım yoğunluğu, yüksek sinyal-gürültü oranı, düşük i-R düşüşü, küçük çift katmanlı kapasitans gibi geleneksel makro ölçekli elektrotlara kıyasla çeşitli avantajlara sahiptir. Mikroelektrotlar fizyoloji, mikrobiyal ekoloji, tıp, nörobilim ve çevre izleme gibi çeşitli alanlarda in vivo veya yerinde ölçümler için güçlü araçlar olarak kabul edilirler. Literatürde, cam pH mikroelektrot pH sensörleri yüksek seçiciliği, güvenilirliği ve geniş dinamik aralığı gibi avantajları nedeniyle lokal pH ölçümünde etkin kullanımı üzerine çeşitli çalışmalar mevcuttur [14]. Bu tip pH sensörler daha çok taramalı elektrokimyasal mikroskop (scanning electrochemical microscopy – SECM) probu olarak kullanılmakta ve bu mikroskop yapısı gereği bu problemlerle lokal pH dağılımlarını görüntüleyebilmektedir [15]. SECM deneylerinde elektrokimyasal sinyaller uç-substrat ayrımına karşı oldukça hassastır [16] ve daha küçük ölçeklerde pH ölçümü yapılabilmesi prob pozisyonunun çok hassas bir şekilde kontrol edilmesini gerektirmektedir. Mikroelektrot pH sensörlerde en büyük handikap kısa kullanım ömrü olup bunlar daha çok biyolojik örneklerin analizinde kullanılmaktadırlar [17]. Üretilen mikro pH sensörlerin özellikle doku mühendisliği ve tek hücre çalışmalarını gibi lokal analizin önemli olduğu alanlarda yüksek

kullanım potansiyelinin olduğu düşünülmektedir.

TEŞEKKÜR

Bu çalışma İzmir Katip Çelebi Üniversitesi Bilimsel Araştırma Projeleri tarafından desteklenen 2017-ÖDL-MÜMF-0010 nolu projesi kapsamında gerçekleştirilmiştir.

KAYNAKÇA

- [1] K. Fushimi, Y. Takabatake, T. Nakanishi, and Y. Hasegawa, "Microelectrode techniques for corrosion research of iron," *Electrochimica Acta*, vol. 113, pp. 741–747, 2013.
- [2] Y. Lin, R. Trouillon, M. I. Svensson, J. D. Keighron, A.-S. Cans, and A. G. Ewing, "Carbon-ring microelectrode arrays for electrochemical imaging of single cell exocytosis: fabrication and characterization," *Analytical chemistry*, vol. 84, no. 6, pp. 2949–2954, 2012.
- [3] N. Xiao and B. J. Venton, "Rapid, sensitive detection of neurotransmitters at microelectrodes modified with self-assembled swcnt forests," *Analytical chemistry*, vol. 84, no. 18, pp. 7816–7822, 2012.
- [4] Z. Dong, U. C. Wejinya, and I. H. Elhajj, "Fabrication and testing of isfet based ph sensors for microliter target solutions," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 194, pp. 181–187, 2013.
- [5] S. Chen, Q. Yang, H. Xiao, H. Shi, and Y. Ma, "Local ph monitoring of small cluster of cells using a fiber-optic dual-core micro-probe," *Sensors and actuators B: Chemical*, vol. 241, pp. 398–405, 2017.
- [6] S. R. Ng and D. O'Hare, "An iridium oxide microelectrode for monitoring acute local ph changes of endothelial cells," *Analyst*, vol. 140, no. 12, pp. 4224–4231, 2015.
- [7] X. Liu, Z. A. Wang, R. H. Byrne, E. A. Kaltenbacher, and R. E. Bernstein, "Spectrophotometric measurements of ph in-situ: laboratory and field evaluations of instrumental performance," *Environmental science & technology*, vol. 40, no. 16, pp. 5036–5044, 2006.
- [8] M. Şen, K. Ino, H. Shiku, and T. Matsue, "A new electrochemical assay method for gene expression using hela cells with a secreted alkaline phosphatase (seap) reporter system," *Biotechnology and bioengineering*, vol. 109, no. 8, pp. 2163–2167, 2012.
- [9] M. Şen and A. Demirci, "ph-dependent ionic-current-rectification in nanopipettes modified with glutaraldehyde cross-linked protein membranes," *RSC advances*, vol. 6, no. 89, pp. 86 334–86 339, 2016.
- [10] M. Sen, "Using electropolymerization based doping for electro-addressable functionalization of a multi-electrode array probe for nucleic acid detection," *Analytical Sciences*, p. 18P324, 2019.



- [11] A. Bayram, M. Serhatlioglu, B. Ortac, S. Demic, C. Elbuken, M. Sen, and M. E. Solmaz, "Integration of glass micropipettes with a 3d printed aligner for microfluidic flow cytometer," *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. 269, pp. 382–387, 2018.
- [12] M. Sen, Y. Takahashi, Y. Matsumae, Y. Horiguchi, A. Kumatani, K. Ino, H. Shiku, and T. Matsue, "Improving the electrochemical imaging sensitivity of scanning electrochemical microscopy-scanning ion conductance microscopy by using electrochemical pt deposition," *Analytical chemistry*, vol. 87, no. 6, pp. 3484–3489, 2015.
- [13] V. K. Aydin and M. Şen, "A facile method for fabricating carbon fiber-based gold ultramicroelectrodes with different shapes using flame etching and electrochemical deposition," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 799, pp. 525–530, 2017.
- [14] H. Kaden, H. Jahn, and M. Berthold, "Study of the glass/polypyrrole interface in an all-solid-state ph sensor," *Solid State Ionics*, vol. 169, no. 1-4, pp. 129–133, 2004.
- [15] J. Izquierdo, L. Nagy, I. Bitter, R. M. Souto, and G. Nagy, "Potentiometric scanning electrochemical microscopy for the local characterization of the electrochemical behaviour of magnesium-based materials," *Electrochimica acta*, vol. 87, pp. 283–293, 2013.
- [16] M. Etienne, J.-P. Moulin, and S. Gourhand, "Accurate control of the electrode shape for high resolution shearforce regulated secm," *Electrochimica acta*, vol. 110, pp. 16–21, 2013.
- [17] J. Chu, Y. Zhao, S.-H. Li, H.-Q. Yu, G. Liu, and Y.-C. Tian, "An integrated solid-state ph microelectrode prepared using microfabrication," *Electrochimica Acta*, vol. 152, pp. 6–12, 2015.