

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS – CBPF

**FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS DE
ZnO PARA O DESENVOLVIMENTO
DE SENSORES DE pH BASEADOS EM
SEMICONDUCTORES DO TIPO EGFET**

Jose Antonio Fontes de Carvalho Ribeiro Rodrigues

Orientador:

Dr. Pablo Diniz Batista

Rio de Janeiro

2019

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS – CBPF

**FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS DE
ZnO PARA O DESENVOLVIMENTO
DE SENSORES DE pH BASEADOS EM
SEMICONDUCTORES DO TIPO EGFET**

Jose Antonio Fontes de Carvalho Ribeiro Rodrigues

Dissertação de mestrado apresentada ao
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
como parte dos requisitos necessários à
obtenção do título de Mestre em Física
com ênfase em Instrumentação Científica

Orientador:

Dr. Pablo Diniz Batista

Rio de Janeiro

2019



Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

Rua Doutor Xavier Sigaud, 150, Rio de Janeiro, Brasil
Tel.: +55 21 2141-7100 Fax.: +55 21 2141-7400 - CEP:22290-180
<http://www.cbpf.br>

MINISTÉRIO DA
**CIÊNCIA, TECNOLOGIA,
INOVAÇÕES E COMUNICAÇÕES**



**“FABRICAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZnO PARA O
DESENVOLVIMENTO DE SENSORES DE Ph BASEADOS EM
SEMICONDUCTORES DO TIPO EGFET”**

**JOSE ANTONIO FONTES DE CARVALHO RIBEIRO
RODRIGUES**

Dissertação de Mestrado Profissional em Física com ênfase em Instrumentação Científica apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicação. Fazendo parte da banca examinadora os seguintes professores:

Pablo Diniz Batista - Presidente/Orientador/CBPF

Artur Batista Vilar

João Paulo Sinnecker

Rio de Janeiro, 11 de março de 2019.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente ao professor orientador, Pablo Diniz Batista, por acreditar sempre neste trabalho, por se fazer presente mesmo estando longe e pelas broncas e puxões de orelha ao longo do mestrado. Gostaria também de agradecer imensamente ao professor Alexandre Mello por todo o auxílio na realização de medidas de microscopia eletrônica e análise de resultados, além de todo o suporte dado ao longo do trabalho.

À minha esposa, Paula Rodrigues, por todo amor, dedicação, paciência, incentivo e por estar sempre presente em todos os momentos difíceis ocorridos no decorrer do mestrado.

Aos meus amigos do curso técnico de Eletrônica do CEFET/RJ – Edgar Monteiro, Aridio Schiappacassa, Mauro Alvarez, José Fernandes, Marcos de Castro, José Carlos e Milton Simas – por todo auxílio e aprendizado ocasionados pelas discussões sobre eletrônica, e pelas broncas, ocorridas na “Hobbylândia”. Ao amigo Artur Vilar pelo incentivo para cursar o mestrado e pelos conselhos e orientações dadas desde a graduação no IFRJ.

Ao meu pai, José Antonio, e minha mãe, Angela (*in memoriam*), por todo o amor e cuidado de sempre. À minha madrinha, Adarlette Neira, por seu amor, incentivo aos estudos e atenção ofertados ao longo da vida. À minha mãe emprestada, Arlette Neira, pelo amor e carinho. À minha avó, Regina, pelos cuidados e afeto ofertados por toda a vida.

Ao amigo Fábio Marujo, companheiro de laboratório, pela força, apoio e pausas para o café no Manel, durante a finalização e escrita deste trabalho. À Mariana e Paula, do laboratório de química do CBPF, pelo apoio para o preparo de soluções, disponibilização de reagentes e, principalmente, pela paciência comigo. À Cilene, do LABNANO do CBPF, pelo apoio na realização das medidas de microscopia eletrônica e EDS.

Agradeço ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, todos os seus servidores, funcionários e bolsistas por proporcionarem a realização deste trabalho de mestrado e por todo aprendizado que obtive ao longo do curso. E a todos que contribuíram, direta ou indiretamente, para a realização deste trabalho.

"O sonho é que leva a gente para frente. Se a gente for seguir a razão, fica aquietado, acomodado."

(Ariano Suassuna)

Resumo

A medida de pH tem grande relevância em diversas áreas que vão desde a química analítica até a indústria farmacêutica. O desenvolvimento de sensores de pH que possam substituir os eletrodos combinados de vidro tradicionais tem sido almejado por diversos grupos de pesquisa, principalmente após a descoberta do MOSFET sensível a íons (ISFET), na década de 1970. Diante disso, o objetivo central deste trabalho é contribuir para o desenvolvimento nas pesquisas de sensores de pH baseados em semicondutores de efeito de campo com porta estendida - EGFET. O óxido de Zinco tem sido utilizado em trabalhos de diversas áreas, dentre elas a eletrônica, optoeletrônica e para a fabricação de biosensores de ureia, glicose, ácido úrico e sensores de pH, em razão de suas características ópticas, elétricas, grande abundância, além de não ser tóxico. Para tal, este trabalho se divide em duas etapas: a fabricação de filmes finos de ZnO e Al:ZnO, em substrato de FTO, através da eletrodeposição potencioestática, e a caracterização dos filmes como sensores de pH. Foram obtidas, com a caracterização elétrica dos filmes, sensibilidades da ordem de 56,25 mV/pH com filmes de ZnO, e 26,25 mV/pH com filmes de Al:ZnO, ambos fabricados a 80°C. Serão abordadas também a caracterização morfológica e estrutural dos filmes, bem como a caracterização elétrica dos filmes aplicados como sensores de pH.

Palavras-chave: EGFET, eletrodeposição, sensor de pH, ZnO, Al:ZnO.

Abstract

The pH measurement has great relevance in several areas ranging from analytical chemistry to the pharmaceutical industry. The development of pH sensors that can replace traditional glass combined electrodes has been pursued by several research groups, especially after the discovery of ISFET in the 1970s. Therefore, the main objective of this work is to contribute to the development in the research of pH sensors based on field effect semiconductors with extended gate - EGFET. Zinc oxide has been used in works in several areas, including electronics, optoelectronics and the manufacture of biosensors of urea, glucose, uric acid and pH sensors, due to its optical, electrical, abundance and non-toxicity. For this, this work is divided in two stages: the production of thin films of ZnO and Al: ZnO, in FTO substrate, through the potentiostatic electrodeposition, and the characterization of the films as pH sensors. Sensitivity of 56.25 mV / pH with ZnO films and 26.25 mV / pH with Al: ZnO films, both made at 80 ° C, were obtained with the electric characterization of the films. The morphological and structural characterization of the films will be discussed, as well as the electrical characterization of the films applied as pH sensors.

Keywords: EGFET, electrodeposition, pH sensor, ZnO, Al:ZnO.

Lista de Siglas e Abreviaturas

A/D	analógico-digital
ADC	Analog to Digital Converter
Ag/AgCl	Prata – Cloreto de Prata
Al	Alumínio
Al(NO₃)₃	Nitrato de Alumínio
Al:ZnO	Óxido de Zinco dopado com Alumínio
Bit	Dígito binário
BNC	Bayonet Neill Concelman
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CuS	Sulfeto de Cobre
D/A	Digital-analógico
DC	Direct Current
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia por energia dispersiva
EDS-MEV	Espectroscopia por energia dispersiva acoplada a um microscópio eletrônico de varredura
EGFET	Extended Gate Field Effect Transistor
eV	Elétron-Volt
FET	Field Effect Transistor
FTO	Fluorine Tin Oxide
GaN	Nitreto de Gálio
GIXRD	Grazing Incidence X Ray Diffraction
H⁺	Íon de Hidrogênio
H₂O	Água

I_{DS}	Corrente de dreno-fonte
ISFET	Ion Sensitive Field Effect Transistor
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
LabNano	Laboratório de Nanociência e Nanotecnologia
LEPS	Laboratório de Eletrônica e Processamento de Sinais
mA	mili Ampère
meV	mili elétron-Volt
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MEV-FEG	Microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo
MOSFET	Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor
mV	mili Volt
NaOH	Hidróxido de Sódio
NiO	Óxido de Níquel
O	Oxigênio
°C	Grau Celsius
PC	Personal Computer
pH	Potencial Hidrogeniônico
PIC	Peripheral Interface Control
RF	Rádio Frequência
RS-232	Protocolo de comunicação serial
Si	Silício
SISNANO	Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologia
Ta	Tântalo
TCO	Transparent Conductive Oxide

TiO₂	Dióxido de Titânio
USB	Universal Serial Bus
V	Volt
V₂O₅	Pentóxido de Vanádio
V_{DS}	Tensão entre dreno-fonte
V_{GS}	Tensão entre porta-fonte
V_o	Tensão de Saída
V_{REF}	Tensão de Referência
V_T	Tensão de Limiar
V_{T (EGFET)}	Tensão de Limiar do EGFET
V_{T (MOSFET)}	Tensão de Limiar do MOSFET
V_{Work}	Potencial do eletrodo de trabalho
Windows	Sistema Operacional da Microsoft
Zn	Zinco
Zn(NO₃)₂	Nitrato de Zinco
ZnO	Óxido de Zinco

Lista de Ilustrações

- Figura 1** Eletrodo combinado convencional de vidro para medida de pH
- Figura 2** Estrutura e configuração de funcionamento do ISFET proposto por Bergveld para detecção iônica
- Figura 3** Áreas de pesquisa dos trabalhos publicados sobre ISFET coletados da base de dados *Web of Science* nos últimos 40 anos (1978 – 2018)
- Figura 4** Dispositivo proposto por Spiegel para a detecção de atividade iônica
- Figura 5** Sistema de medida de atividade iônica utilizando o EGFET com transistor comercial
- Figura 6** Número de publicações anuais indexadas na base de dados *Web of Science* contendo as expressões “EGFET” e “pH” desde 1999
- Figura 7** (a) Placa de controle e aquisição de dados (Javanês 1.0) e (b) seu respectivo diagrama de blocos
- Figura 8** (a) Circuito responsável por realizar o deslocamento DC na placa do potenciostato. (b) Ilustração esquemática do resultado ao realizar o deslocamento DC da tensão de referência para o valor de 4V
- Figura 9** (a) Placa do potenciostato utilizada para realizar as funções eletrodeposição e voltametria cíclica e (b) seu respectivo diagrama de blocos
- Figura 10** Circuito eletrônico da placa de medida de pH com o MOSFET (CD4007UB)
- Figura 11** (a) Placa de medida de pH com o MOSFET CD4007UB e seu (b) esquema eletrônico em blocos
- Figura 12** Fluxograma da função deposição

- Figura 13** Fluxograma da função voltametria
- Figura 14** Interface visual com as funções de caracterização do EGFET, voltametria cíclica e deposição desenvolvida para plataforma *Windows*
- Figura 15** (a) Ilustração da placa de vidro inteira com substrato, (b) após o corte e (c) com a aplicação de máscara do substrato
- Figura 16** (a) Célula eletroquímica de três eletrodos (1– Contra eletrodo de Pt , 2– Eletrodo de referência , 3– Eletrodo de trabalho) conectada a um potenciostato e (b) diagrama em blocos de um potenciostato convencional
- Figura 17** Eletrodo de referência de Ag/AgCl fabricado pela ALS-Japan (modelo RE-1B)
- Figura 18** Sistema de eletrodeposição para fabricação de filmes finos
- Figura 19** Bancada completa do sistema de eletrodeposição e potenciometria utilizado ao longo do trabalho no LEPS-CBPF composto pelo computador com o programa de controle instalado (A), as placas de controle e aquisição (B), do potenciostato (C) e de medida de pH (D), os cabos de conexão da célula eletroquímica (E), multímetro com termopar para controle de temperatura (F) e a caixa de isopor com a manta térmica (G)
- Figura 20** Esquema de construção do filme com vista frontal e lateral
- Figura 21** Difratômetro de Raios X Panalytical X'Pert Pro do laboratório de cristalografia e difração de Raios X do CBPF
- Figura 22** Microscópio eletrônico por Varredura (MEV-FEG) instalado no LabNano CBPF
- Figura 23** Curva de voltametria para uma solução a 0.1m.L^{-1} de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a 60°C e filme de FTO como eletrodo de trabalho

- Figura 24** Curva de voltametria para uma solução a 0.1 mol.L^{-1} de $\text{Zn(NO}_3)_2$ e 1 mmol.L^{-1} de $\text{Al(NO}_3)_3$ a 60°C e filme de FTO como eletrodo de trabalho
- Figura 25** Difratoograma do substrato de FTO com seus picos característicos
- Figura 26** Difratoogramas de filmes de (a) ZnO e (b) Al:ZnO fabricados a 50°C
- Figura 27** Difratoogramas de filmes de (a) ZnO e (b) Al:ZnO fabricados a 60°C
- Figura 28** Difratoogramas de filmes de (a) ZnO e (b) Al:ZnO fabricados a 70°C
- Figura 29** Difratoogramas de filmes de (a) ZnO e (b) Al:ZnO fabricados a 80°C
- Figura 30** Micrografias da superfície do substrato de FTO com aumentos de (a) 5.000 vezes e (b) 10.000 vezes
- Figura 31** Micrografias da superfície de um filme de ZnO eletrodepositado a 50°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes
- Figura 32** Micrografias de um filme de ZnO eletrodepositado a 60°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 30.000 vezes
- Figura 33** Micrografias de um filme de ZnO eletrodepositado a 70°C com aumentos de (a) 5.000 vezes e (b) 30.000 vezes
- Figura 34** Micrografias de um filme de ZnO eletrodepositado a 80°C e com aumentos de (a) 5.000 vezes e (b) 10.000 vezes
- Figura 35** Micrografias de um filme de Al:ZnO eletrodepositado a 50°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes

- Figura 36** Micrografias de um filme de Al:ZnO eletrodepositado a 60°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 5.000 vezes
- Figura 37** Micrografias de um filme de Al:ZnO eletrodepositado a 70°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes
- Figura 38** Micrografias de um filme de Al:ZnO eletrodepositado a 80°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes
- Figura 39** (a) Região de medida de EDS do substrato de FTO e seu respectivo (b) gráfico de composição química
- Figura 40** (a) Região de medida de EDS de um filme de ZnO fabricado a 50°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química
- Figura 41** (a) Região de medida de EDS de um filme de ZnO fabricado a 60°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química
- Figura 42** (a) Região de medida de EDS de um filme de ZnO fabricado a 70°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química
- Figura 43** (a) Região de medida de EDS de um filme de ZnO fabricado a 80°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química
- Figura 44** (a) Região de medida de EDS de um filme de Al:ZnO fabricado a 50°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química
- Figura 45** (a) Região de medida de EDS de um filme de Al:ZnO fabricado a 60°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química
- Figura 46** (a) Regiões de medida de EDS de um filme de Al:ZnO fabricado a 70°C e seus respectivos gráficos de composição química para a (b) região 1 e (c) região 2
- Figura 47** (a) Região de medida de EDS de um filme de Al:ZnO fabricado a 80°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química

- Figura 48** Esquema de ligação do EGFET para medida de pH
- Figura 49** (a) Variação das curvas de *Threshold* do filme de ZnO 31_2 em diferentes valores de pH e (b) variação de tensão de resposta em função do pH
- Figura 50** (a) Curvas de saturação para diversos valores de pH e (b) linearização da resposta de corrente em função do pH do filme de ZnO 31_2
- Figura 51** (a) Variação das curvas de *Threshold* do filme de ZnO 32_1 em diferentes valores de pH e (b) variação de tensão de resposta em função do pH
- Figura 52** (a) Curvas de saturação para diversos valores de pH e (b) linearização da resposta de corrente em função do pH do filme de ZnO 32_1
- Figura 53** (a) Variação das curvas de *Threshold* do filme de Al:ZnO 31_3 em diferentes valores de pH e (b) variação de tensão de resposta em função do pH
- Figura 54** (a) Curvas de saturação para diversos valores de pH e (b) linearização da resposta de corrente em função do pH do filme de Al:ZnO 31_3
- Figura 55** (a) Variação das curvas de *Threshold* do filme de Al:ZnO 27_4 em diferentes valores de pH e (b) variação de tensão de resposta em função do pH
- Figura 56** (a) Curvas de saturação para diversos valores de pH e (b) linearização da resposta de corrente em função do pH do filme de Al:ZnO 27_4

Lista de Quadros

- Quadro 1** Materiais utilizados como porta no EGFET sensíveis ao pH
- Quadro 2** Técnicas de deposição de ZnO e suas respectivas sensibilidades ao serem conectados como elemento sensor de pH ao EGFET
- Quadro 3** Parâmetros de eletrodeposição dos filmes de ZnO analisados pelo MEV
- Quadro 4** Parâmetros de eletrodeposição dos filmes de Al:ZnO analisados pelo MEV
- Quadro 5** Parâmetros de deposição do filme de ZnO 31_2
- Quadro 6** Parâmetros de deposição do filme de ZnO 32_1
- Quadro 7** Tensões configuradas no EGFET para a medida de pH com filmes de Al:ZnO
- Quadro 8** Parâmetros de deposição do filme de Al:ZnO 31_3
- Quadro 9** Parâmetros de deposição do filme de Al:ZnO 27_4
- Quadro 10** Filmes de ZnO e Al:ZnO analisados no trabalho e suas respectivas sensibilidades ao pH

Sumário

Agradecimentos	iii
Resumo	v
Abstract	vi
Lista de Siglas e Abreviaturas	vii
Lista de Ilustrações	x
Lista de Quadros	xv
1 – Introdução	1
1.1 - A grandeza pH	1
1.2 - Diferentes tipos de sensores de pH	1
1.3 - Sensores de pH utilizando dispositivos semicondutores.....	2
1.3.1 – Transistor de Efeito de Campo Sensível a Íons (ISFET)	2
1.3.2 – Transistor de Efeito de Campo com Porta Estendida - EGFET	5
1.4 - ZnO como sensor de pH	9
1.5 – Dopagem do ZnO	10
2 – Objetivo	11
3 – Sistema de eletrodeposição	12
3.1 – Hardware	12
3.2 – Firmware do Microcontrolador	17
3.3 – Programa Visual.....	20
4 – Metodologia	22
4.1 – Preparação da solução precursora	22
4.2 – Preparação do substrato para deposição.....	22
4.3 – Eletrodeposição	23
4.3.1 – Fabricação de Filmes Finos de ZnO e Al:ZnO.....	23
4.4 – Técnicas de caracterização dos filmes.....	28
4.4.1 – Difração de raios X (DRX)	29

4.4.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS-MEV)	30
5 – Resultados e Discussão	31
5.1 – Potencial de eletrodeposição	31
5.2 – Difração de Raios-X (DRX).....	33
5.2.1 – Resultados Obtidos pela caracterização por Difração de Raios X	33
5.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	38
5.4 – Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS-MEV)	48
5.5 – Sensores de pH.....	52
5.5.1 – Medida de pH.....	52
5.5.2 – Caracterização elétrica de Filmes de ZnO.....	53
5.5.3 – Caracterização elétrica de Filmes de Al:ZnO.....	59
5.5.4 – Resumo dos resultados obtidos com a caracterização elétrica dos filmes.....	64
6 – Conclusão	66
Referências Bibliográficas	69
Anexo 1 – Esquema eletrônico da placa de controle e aquisição de dados (Javanês 1.0)	75
Anexo 2 – Esquema eletrônico da placa de interface analógica (Potenciostato)	77
Anexo 3 – Esquema eletrônico da placa de medida de pH.....	78
Apêndice 1 – Firmware principal do Microcontrolador (PIC18F45K20) embarcado na placa de controle e aquisição de dados (Javanês 1.0).....	79
Apêndice 2 – Firmware de controle dos periféricos do PIC18F45K20.....	90

1 – Introdução

1.1 - A grandeza pH

A sigla pH é a abreviação de potencial hidrogeniônico, e indica a concentração de íons H^+ de uma solução. Esta grandeza permite quantificar uma solução quanto a sua basicidade, neutralidade ou acidez. O início da investigação do pH data do século XIX, quando Svante Arrhenius divulgou seus estudos de química em solução aquosa, em sua teoria de dissociação eletrolítica [1]. Segundo Arrhenius os ácidos são substâncias que liberam íons H^+ em solução aquosa, enquanto as bases liberam íons OH^- (hidroxilas).

A escala de pH varia de 0 a 14, de maneira que o nível 0 indica o maior valor de acidez (maior concentração de íons H^+), 7 indica a neutralidade da solução e 14 indica maior basicidade (maior concentração de íons OH^-) do eletrólito em prova. O valor de pH de uma solução é definido matematicamente pela relação [2]:

$$pH = -\log(H^+) \quad (1)$$

A medida de pH tem grande relevância em análises qualitativas em diversas áreas, tais como indústrias químicas, farmacêuticas, de alimentos, em análises biológicas, entre outras [3]. Tal fato contribuiu para que fossem realizados diversos trabalhos científicos, investigando novos sensores e sistemas de medida de pH.

1.2 - Diferentes tipos de sensores de pH

Os métodos mais usuais para realizar a medida de pH em solução aquosa são as fitas de pH, que alteram sua coloração de acordo com o pH da solução, e o método potenciométrico, no qual se utiliza eletrodos de vidro para a medida. Existem ainda outros métodos, não tão usuais, como por exemplo, a medida amperométrica, por fluorescência ou por condutimetria [4-5].

A potenciometria é uma técnica em química analítica que analisa a diferença de potencial elétrico gerada por uma solução devido à dissolução de íons na mesma. A medida dessa diferença de potencial propicia, por exemplo, a definição do pH da solução em prova, através da medida de atividade iônica dos íons H^+ . Os sensores

potenciométricos apresentam grande destaque em análises químicas e o desenvolvimento de novos sensores desse tipo tem sido almejado por diversos grupos de pesquisa.

Os eletrodos de vidro, usados normalmente nesse tipo de técnica, tem dimensões grandes e são mecanicamente frágeis, dificultando assim sua utilização em sistemas miniaturizados, com amostras de volume cada vez menores. Diante disso, têm sido apresentadas na literatura propostas de micro sensores potenciométricos e eletrodos íon-seletivos mais vantajosos que os convencionais de vidro, no que tange a simplicidade, limites de detecção, sensibilidade, estabilidade e com pequenas dimensões [6]. Na figura 1 é apresentado um eletrodo combinado convencional de vidro utilizado para medida de pH, com conector BNC.

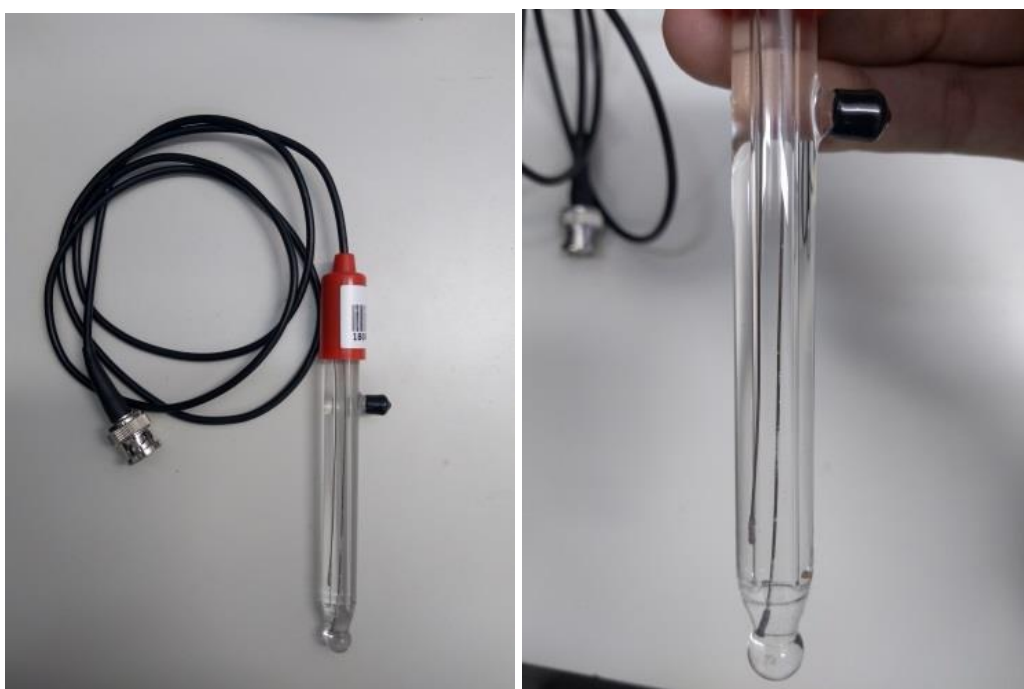


Figura 1 – Eletrodo combinado convencional de vidro para medida de pH.

1.3 - Sensores de pH utilizando dispositivos semicondutores

1.3.1 – Transistor de Efeito de Campo Sensível a Íons (ISFET)

O transistor de efeito de campo sensível a íons (ISFET – Ion-sensitive Field Effect Transistor) foi proposto por Bergveld no ano de 1970 [7]. O ISFET nada mais é

que um transistor de efeito de campo de óxido de metal semiconductor (MOSFET) modificado para realizar a detecção de íons, inicialmente íons H^+ , e posteriormente surgiram aplicações em monitoramento ambiental, indústria alimentícia, na agricultura, entre outras [8]. Na área médica existem aplicações para o ISFET na detecção de proteínas, ureia e glicose [9].

Para a medida de pH o ISFET apresenta algumas vantagens em relação aos eletrodos de vidro, tais como: maior sensibilidade, tamanho pequeno, pode operar em altas temperaturas e propicia a realização de monitoramento contínuo [10].

Como dito, a construção do ISFET é baseada em um MOSFET, porém, sem o metal de porta (*Gate*). No lugar do metal é posta a solução eletrolítica a ser testada, juntamente com um eletrodo de referência metálico [10]. Na figura 2 é possível observar a estrutura e configuração de um ISFET para realizar a detecção de íons.

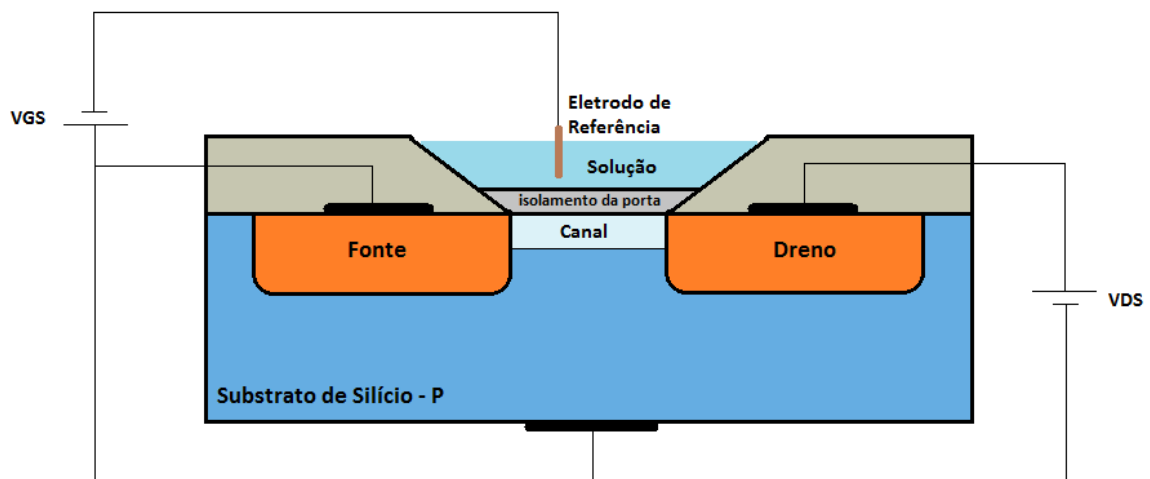


Figura 2 – Estrutura e configuração de funcionamento do ISFET proposto por Bergveld para detecção iônica.

Passados mais de 40 anos do desenvolvimento do primeiro ISFET, muitos trabalhos foram publicados sobre o tema, apresentando aplicações variadas em diversas áreas de pesquisa, tais como: química analítica, física aplicada, nanociência, instrumentação científica, entre outras, como pode ser visto na figura 3.

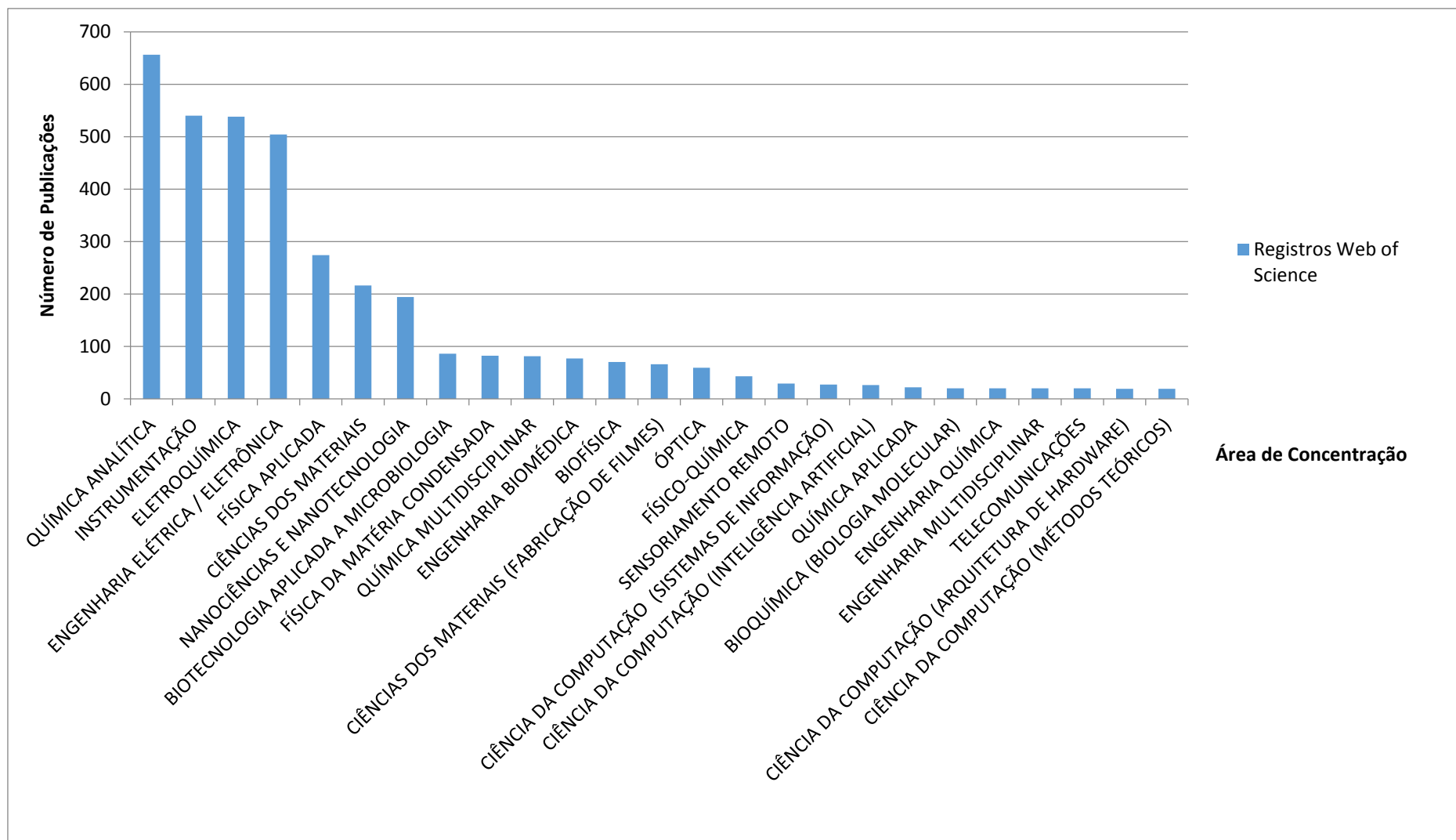


Figura 3 – Áreas de pesquisa dos trabalhos publicados sobre ISFET coletados da base de dados *Web of Science* nos últimos 40 anos (1978 – 2018).

1.3.2 – Transistor de Efeito de Campo com Porta Estendida - EGFET

Após a proposta do ISFET feita por Bergveld, foi apresentada por Spiegel uma nova proposta para o dispositivo sensível a íons, chamada de Transistor por Efeito de Campo com Porta Estendida (EGFET – *Extended Gate Field Effect Transistor*). No trabalho de Spiegel foi proposto que a parte sensível do dispositivo fosse posta separadamente do MOSFET, ou seja, que a porta (*Gate*) do transistor fosse estendida. A porta estendida nada mais é do que uma linha de transmissão coaxial, com um material sensível depositado em uma das extremidades, conectada diretamente a porta do MOSFET [11]. Na figura 4 podemos observar o esquema do dispositivo proposto no artigo de Spiegel, publicado em 1983.

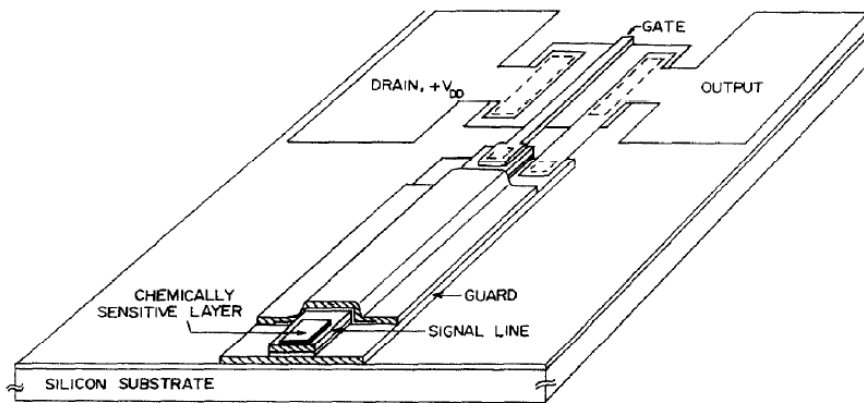


Figura 4 – Dispositivo proposto por Spiegel para a detecção de atividade iônica [11].

A utilização de uma porta estendida propõe solucionar uma das grandes desvantagens do ISFET. Pelo fato da parte sensível a íons ser alocada no interior do MOSFET pode ocorrer danos ao dispositivo ao ser exposto à solução química a ser testada, dessa maneira, o sensor com porta estendida preserva o dispositivo, já que a parte sensível e o transistor estão separados [12].

Com o passar dos anos e o desenvolvimento de pesquisas na área de dispositivos de detecção iônica baseados em semicondutores, em um trabalho publicado no ano 2000, Li-Te Yin et al. apresentaram uma nova perspectiva para a fabricação do EGFET [13].

Como visto, no trabalho de Spiegel existia a necessidade de fabricar o MOSFET, assim como na proposta inicial de Bergveld, fato que tornava complexo e caro o desenvolvimento desse tipo de dispositivo. A proposta de Li-Te Yin et al. para o

EGFET era utilizar uma pastilha de vidro, com um substrato depositado, como parte sensível a íons e um MOSFET comercial CD4007UB, interligados pela porta através de uma linha de transmissão [13]. Esta proposta dispensava a fabricação do semicondutor e tornava mais viável a utilização do EGFET para medidas de atividade iônica. Na Figura 5 podemos ver a estrutura básica de um EGFET, utilizando transistor comercial, para realizar detecção iônica.

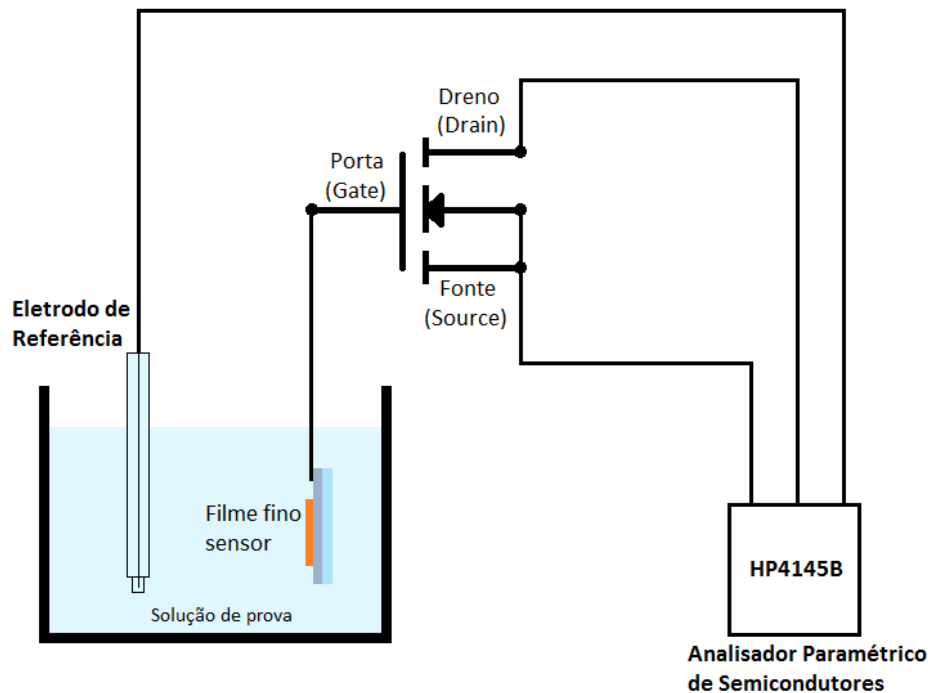


Figura 5 – Sistema de medida de atividade iônica utilizando o EGFET com transistor comercial [13].

No sistema apresentado na figura 5 temos o EGFET conectado a um analisador paramétrico de semicondutores HP4145B, responsável por traçar as curvas características do transistor, tendo como elemento sensor um filme fino (Porta estendida).

Nessa configuração é proporcionada uma ampla região de detecção permitindo também a utilização de amostras maiores, sem que haja a limitação do tamanho do MOSFET [14].

Para os sensores de pH baseados em semicondutores, as reações de protonação e desprotonação, ocorridas na membrana sensível a íons, controlam o potencial de superfície [15]. A medida de pH está relacionada a uma variação no potencial de superfície devido a interação do eletrólito com a porta do transistor, produzindo assim

um campo elétrico que afeta a condutância do canal FET [16]. Dessa maneira, ocorre uma variação na corrente que flui entre os terminais de dreno e fonte (I_{DS}) do MOSFET, permitindo relacionar esta corrente com a concentração iônica da solução eletrolítica [14].

Considerando as equações do MOSFET e a teoria de *Site Binding*, a corrente I_{DS} , na região linear de operação, é dada por [17]:

$$I_{DS} = \frac{W\mu_n C_{ox}}{2L} [2(V_{REF} - V_{T(EGFET)})V_{DS} - V_{DS}^2] \quad (2)$$

Com W/L sendo a razão entre a largura e o comprimento do canal, μ_n a mobilidade de elétrons no interior do canal, C_{ox} a capacitância da porta por unidade de área, $V_{T(EGFET)}$ a tensão de limiar do EGFET (Tensão de *Threshold*), V_{REF} e V_{DS} as tensões de referência e entre dreno e fonte, respectivamente [17].

Além disso, $V_{T(EGFET)}$ pode ser definido como sendo [18]:

$$V_{T(EGFET)} = V_{T(MOSFET)} - \frac{\Phi_M}{q} + E_{REF} + \chi^{Sol} - \emptyset \quad (3)$$

Onde $V_{T(MOSFET)}$ é a tensão de limiar do MOSFET, Φ_M a função trabalho da porta metálica no vácuo, q a carga do elétron, E_{REF} o potencial do eletrodo de referência, χ^{Sol} o potencial de dipolo de superfície da solução tampão, e \emptyset o potencial de superfície na interface eletrólito/ filme sensor [18].

Já a sensibilidade do filme ao pH, conectado a porta estendida do EGFET, pode ser obtida através da relação[17]:

$$sensibilidade = \frac{V_{T(EGFET)} - V_{T'(EGFET)}}{pH - pH'} \quad (4)$$

$$sensibilidade = \frac{\Delta V_{T(EGFET)}}{\Delta pH} \quad (5)$$

Dado que ocorre uma variação da tensão de limiar ($V_{T(EGFET)}$) no EGFET, devido à interação da solução em prova com a porta estendida, e essa variação está diretamente relacionada ao pH da solução.

Desde a sua proposta inicial, feita por Spiegel, diversos materiais foram testados como sensores de pH como porta estendida do EGFET, obtendo sensibilidades variadas ao pH, conforme pode ser visto no quadro 1:

Material	Técnica de deposição	Sensibilidade ao pH
Sulfeto de Cobre (CuS) [19]	<i>Spray Pirólise</i>	27,8 mV/pH
Nitreto de Gálio/Silício (GaN/Si) [20]	Vaporização Química	50,4 mV/pH
Pentóxido de Vanádio (V ₂ O ₅) [21]	<i>Spray Pirólise</i>	54,9 mV/pH
Dióxido de Titânio (TiO ₂) [22]	<i>RF Sputtering</i>	59,9 mV/pH
Óxido de Níquel (NiO) [23]	<i>Spin-Coating</i>	53,4 mV/pH

Quadro 1 – Materiais sensíveis ao pH utilizados como porta no EGFET e suas respectivas sensibilidades.

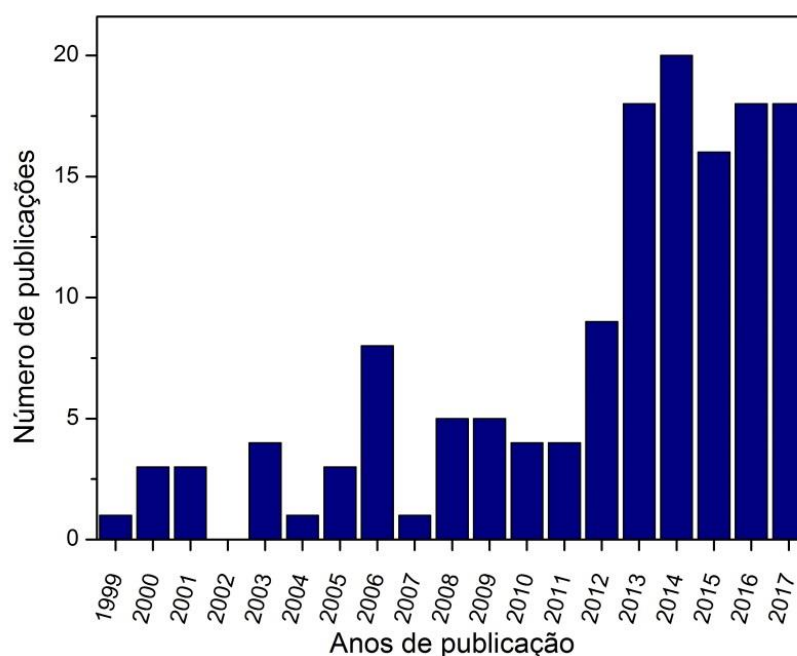


Figura 6 – Número de publicações anuais indexadas na base de dados *Web of Science* contendo as expressões “EGFET” e “pH” desde 1999.

Como pode ser observado na figura 6, o número de publicações indexadas na base de dados *Web of Science*, contendo as expressões “EGFET” e “pH”, vêm crescendo desde o ano de 1999. Em especial, vemos a intensificação de trabalhos publicados no período compreendido entre os anos 2013 e 2017, com destaque para o ano de 2014 no qual foram publicados 20 trabalhos. Tal intensificação das pesquisas ocorridas, principalmente a partir do ano 2000, pode estar ligada à proposta de Li-Te Yin et al. de utilizar um MOSFET comercial e uma membrana sensível na construção do EGFET.

1.4 - ZnO como sensor de pH

O óxido de Zinco (ZnO) é um semicondutor binário da família II-VI com amplo *band gap*, de 3,37eV, e alta energia de ligação de éxcitons (60 meV) [24], e tem sido utilizado em diversas áreas de pesquisa que vão desde a fabricação de biossensores [25] até a aplicação na produção de células solares [26]. Suas propriedades elétricas, ópticas e acústicas garantem também sua ampla empregabilidade nas áreas de eletrônica e optoeletrônica [27].

Diante de sua importância, diversas técnicas foram apresentadas na literatura para a fabricação de filmes finos de ZnO, como por exemplo: *RF magnetron sputtering*, deposição por laser pulsado, deposição por vaporização, eletrodeposição, entre outras [28].

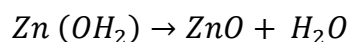
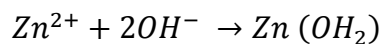
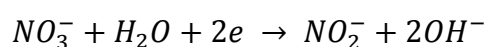
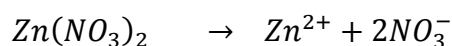
Frente as características apresentadas acima, alguns trabalhos foram publicados utilizando o ZnO, como elemento sensor de pH, ao ser conectado como porta estendida de um EGFET. No quadro 2 estão apresentadas algumas técnicas de deposição de ZnO e as respectivas sensibilidades ao pH, obtidas com o EGFET.

Técnica de deposição do ZnO	Sensibilidade ao pH
Vaporização Química [29]	51,2 mV/pH
Condensação por Resfriamento de Vapor [30]	49,35 mV/pH
Sol-Gel [31]	38 mV/pH

Quadro 2 – Técnicas de deposição de ZnO e suas respectivas sensibilidades ao serem conectados como elemento sensor de pH ao EGFET.

Dentre tantos métodos de fabricação de filmes finos de ZnO, a eletrodeposição tem especial destaque devido à possibilidade de deposição a baixas temperaturas, de controle de morfologia e de espessura dos filmes, além de ser um processo relativamente barato, quando comparado com os processos citados acima [27].

Geralmente a produção de ZnO, através da eletrodeposição, ocorre pela reação química via nitrato de Zinco hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$), que pode ser descrita por [32]:



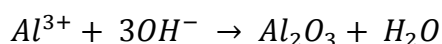
Ao dissolver o nitrato de Zinco em água são formados dois grupos aniônicos (NO_2^- e OH^-). Em seguida, íons Zn^{2+} se combinam com os íons hidroxila para formar hidróxido de Zinco, que sofre oxidação e gera o óxido de Zinco (ZnO), isso ocorre rapidamente quando se tem temperaturas acima de 50°C [33].

1.5 – Dopagem do ZnO

Diferentemente do ISFET, que necessitava de um material de alta impedância como membrana sensível depositado na porta, o EGFET tem a necessidade de que a camada sensível a íons na porta estendida tenha alta condutividade, provocando uma melhor sensibilidade [34]. Dessa maneira, a pesquisa por materiais que oferecessem menor resistividade ao serem conectados como porta em EGFET's tem sido realizada.

Recentemente foram reportados trabalhos realizando a dopagem do ZnO com diversos elementos, como por exemplo, Alumínio (Al), Gálio (Ga), Índio (In) e Antimônio (Sb) com o intuito de reduzir sua resistividade [35]. Diante disso, filmes de Al:ZnO (Óxido de Zinco dopado com Alumínio) têm sido fabricados, pois apresentam alta condutividade, além de não apresentarem alteração na transmissividade óptica do ZnO, tornando-os uma alternativa potencial para os filmes de óxidos condutores transparentes (TCO – *Transparent Conductive Oxide*) [36].

A produção de filmes de Al:ZnO também pode ocorrer por eletrodeposição, assim como o ZnO, via nitrato de Alumínio ($Al(NO_3)_3$). Em solução contendo íons Al^{3+} , ocorre reação similar à ocorrida para a formação de ZnO [37]:



O alumínio pode ser incorporado na estrutura do filme de ZnO de diversas formas, de tal maneira que o modo mais usual é a dopagem por substituição, que ocorre quando íons de Zn são substituídos por íons de Al em uma estrutura cristalina predominantemente de ZnO, causando distorções na estrutura de rede tornando o filme altamente condutor [38].

2 – Objetivo

O presente trabalho tem por objetivo realizar a pesquisa e o desenvolvimento de sensores de pH baseados em semicondutores do tipo EGFET, compreendendo as seguintes metas:

- Fabricar, através da eletrodeposição potencioestática, filmes finos de ZnO e Al:ZnO, em substrato de dióxido de Estanho dopado com Flúor (FTO), com características ótimas de sensibilidade ao pH.
- Desenvolver rotinas de controle de hardware e aquisição de dados para gerenciar os sistemas de eletrodeposição, voltametria cíclica e de medida de pH.

3 – Sistema de eletrodeposição e Medida de pH

Neste trabalho utilizamos um sistema de potenciometria e aquisição de dados de fabricação própria. Os equipamentos foram desenvolvidos pelo grupo do LEPS-CBPF (Laboratório de Eletrônica e Processamento de Sinais do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas) e vêm sendo utilizados para a eletrodeposição de filmes finos e medida de pH desde o ano de 2015. Desde então foi produzida uma dissertação de mestrado apresentando os equipamentos projetados, no ano de 2015 [39], e foram publicadas duas notas técnicas sobre o tema, nos anos de 2016 e 2017 [40-41]. O software de controle e a *firmware* do microcontrolador do sistema foram aperfeiçoados ao longo deste trabalho, como será descrito nas seções 3.2 e 3.3.

3.1 – Hardware

O equipamento utilizado consiste basicamente de três placas, são elas: Placa de controle e aquisição de dados (Javanês 1.0), placa de interface analógica (potenciostato) e uma placa para medida de pH.

A placa principal, responsável pelo controle e aquisição de dados, tem um microcontrolador PIC18F45K20 embarcado. Com esse microcontrolador temos disponíveis 14 canais de conversores A/D de 10 bits, propiciando a leitura de tensões de 0 a 4,095V, com resolução de 4mV. Porém, apenas 2 canais são utilizados durante a execução das funções deposição, voltametria e medida de pH.

Também estão disponíveis nesta placa quatro canais conversores D/A programáveis de 12 bits, com resolução de 1mV, tensão máxima de 4V e corrente máxima de 25 mA, por canal. Estes são responsáveis por gerar as tensões necessárias para a célula eletroquímica durante os processos de eletrodeposição, voltametria e para a medida de pH.

Ainda na placa principal temos conectados às saídas dos conversores D/A amplificadores operacionais (L272M) que funcionam como *drivers* de corrente e tensão, permitindo um ganho de tensão e de corrente nas saídas analógicas. Com esse artifício é possível gerar tensões de 0 a 8V com correntes de até 1A em cada saída analógica.

A porta USB da placa principal é responsável por realizar a interface entre o PC (Comunicação USB) e o PIC18F45K20 (Comunicação RS232). Essa conversão entre protocolos (USB/RS232) é feita através de um PIC18F14K50. Na **figura 7** é apresentada a placa de controle e aquisição de dados e seu diagrama de blocos.

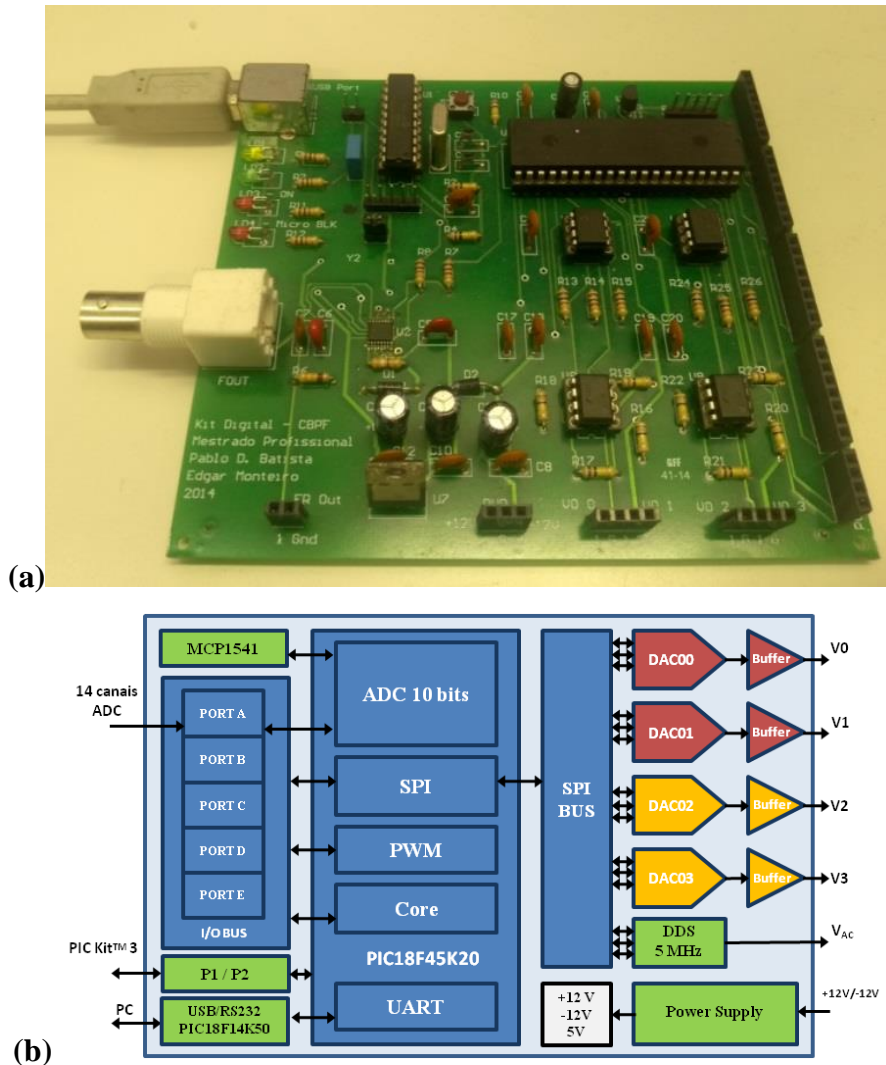


Figura 7 – (a) Placa de controle e aquisição de dados (Javanês 1.0) e (b) seu respectivo diagrama de blocos [39].

A placa do potenciostato é a interface analógica entre a placa de controle e os eletrodos da célula eletroquímica durante o processo de eletrodeposição. Esta placa aplica tensões nos eletrodos que variam de -4V a +4V com correntes de aproximadamente -35mA a +35mA. Para que seja possível aplicar tensões e correntes negativas utiliza-se um amplificador operacional para realizar um deslocamento DC no potencial de referência, conforme pode ser visto na figura 8.

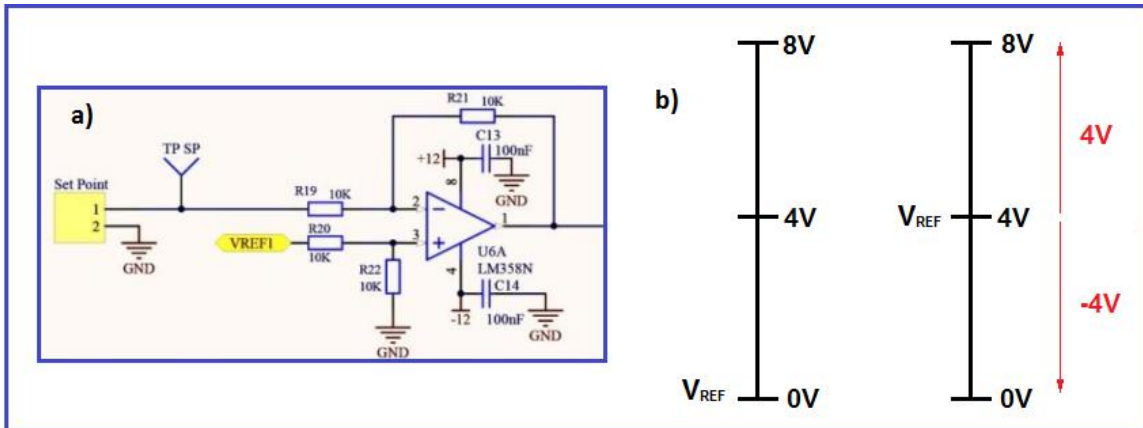


Figura 8 – a) Circuito responsável por realizar o deslocamento DC na placa do potenciostato. b) Ilustração esquemática do resultado ao realizar o deslocamento DC da tensão de referência para o valor de 4V.

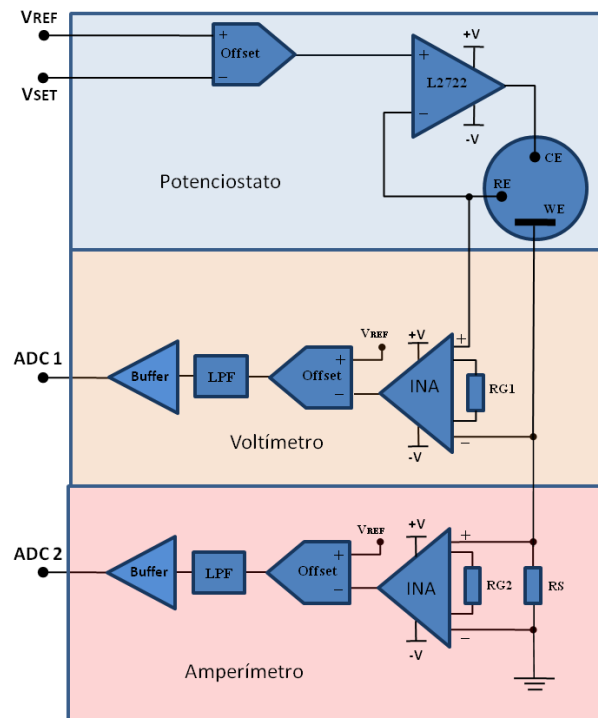
Na configuração da figura 8(a) o amplificador operacional funciona como um subtrator de ganho unitário. Dessa maneira, a tensão de saída será dada pela equação 6:

$$V_o = V_{REF1} - V_{Set\ Point} \quad (6)$$

A placa do potenciostato também é utilizada para caracterizar a solução precursora de deposição, através do processo de voltametria cíclica. A figura 9 apresenta uma ilustração da placa, assim como seu diagrama de blocos.



(a)



(b)

Figura 9 – (a) Placa do potenciostato utilizada para realizar as funções eletrodeposição e voltametria cíclica e (b) seu respectivo diagrama de blocos [39].

A placa de medida de pH é composta basicamente de um amperímetro, responsável por efetuar a leitura da corrente entre dreno e fonte (I_{DS}), um voltímetro e uma interface analógica para conectar o eletrodo de referência ao sistema e o filme ao EGFET. O circuito desta placa realiza um tratamento de sinal de resposta do EGFET (Corrente I_{DS}) lido por um dos canais de ADC da placa de controle e aquisição de dados.

A leitura de corrente é feita indiretamente, ou seja, é realizada a medida da tensão em cima de um resistor *shunt* de 1Ω, conectado em série com o terminal de fonte do MOSFET. Com essa técnica, o valor da tensão medida é igual ao valor da corrente que flui pelo resistor (I_{DS}). Em seguida, um amplificador de instrumentação INA121P é utilizado para dar um ganho na tensão medida, que então é amostrada pelo conversor A/D. O circuito de medida de pH utilizando o EGFET pode ser observado na figura 10.

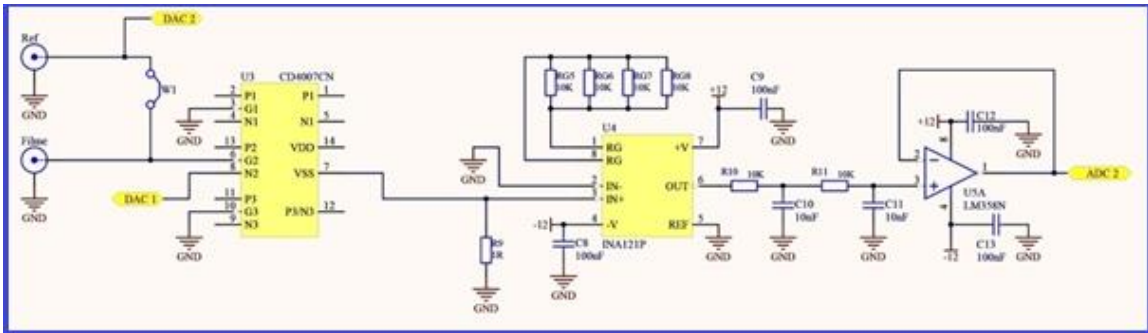


Figura 10 – Circuito eletrônico da placa de medida de pH com o MOSFET (CD4007UB).

Na figura 11 é apresentada a placa de medida de pH com o MOSFET comercial CD4007UB e seu respectivo circuito em blocos.

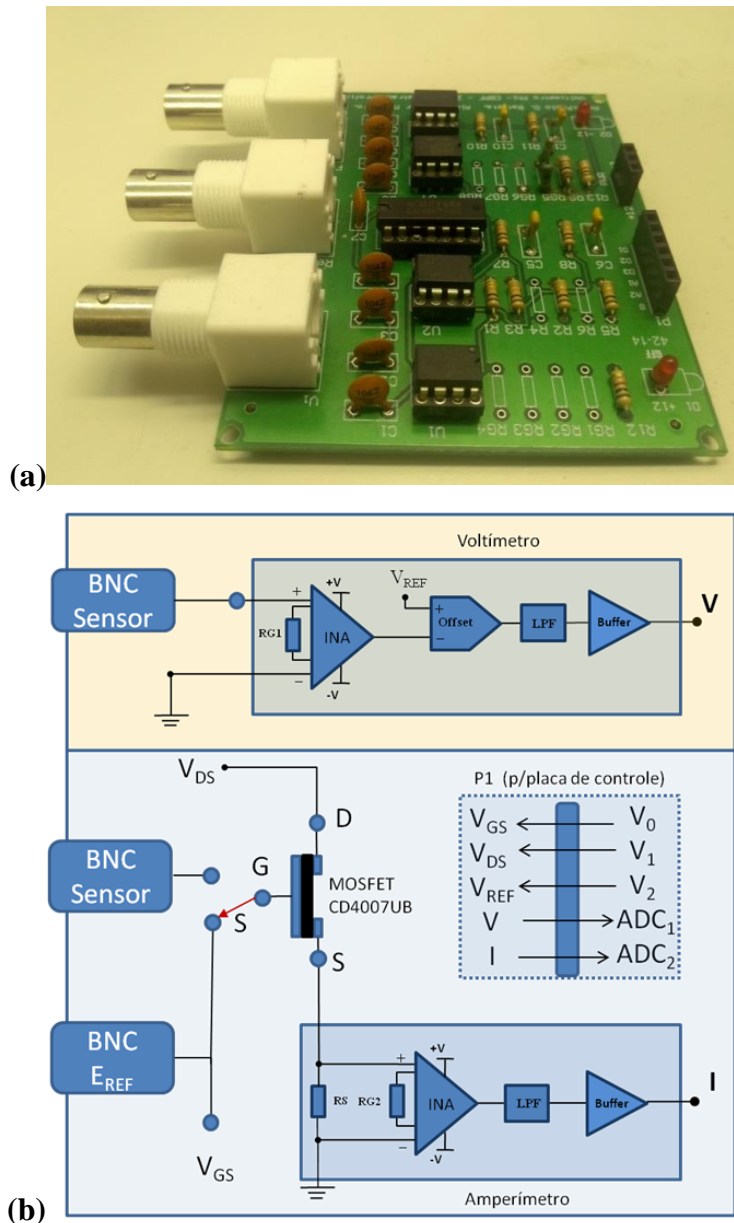


Figura 11 – (a) Placa de medida de pH com o MOSFET CD4007UB e seu (b) esquema eletrônico em blocos [39].

O diagrama elétrico completo das placas de controle e aquisição, do potenciostato e de medida de pH estão disponíveis nos Anexos 1, 2 e 3.

3.2 – Firmware do Microcontrolador

Durante este trabalho foram feitas alterações no software de comando e controle das funções de eletrodeposição, voltametria cíclica e medida de pH. Inicialmente o programa era executado no computador (PC) enviando comandos continuamente ao

microcontrolador. Com isso, a comunicação constante entre o PC e o instrumento fazia com que houvesse limitações quanto à velocidade de processamento de dados, não permitindo usufruir de todo o potencial do equipamento projetado.

No que tange ao sistema de deposição, voltametria e medida de pH, a principal contribuição deste trabalho foi rever as rotinas implementadas no PC e coloca-las para serem executadas diretamente no microcontrolador, dessa maneira o PC passou a ter papel secundário no sistema, apenas armazenando os dados enviados pelo PIC e enviando as configurações iniciais de cada função.

Na figura 12 está apresentado um fluxograma contendo os processos da função deposição embarcada no microcontrolador.

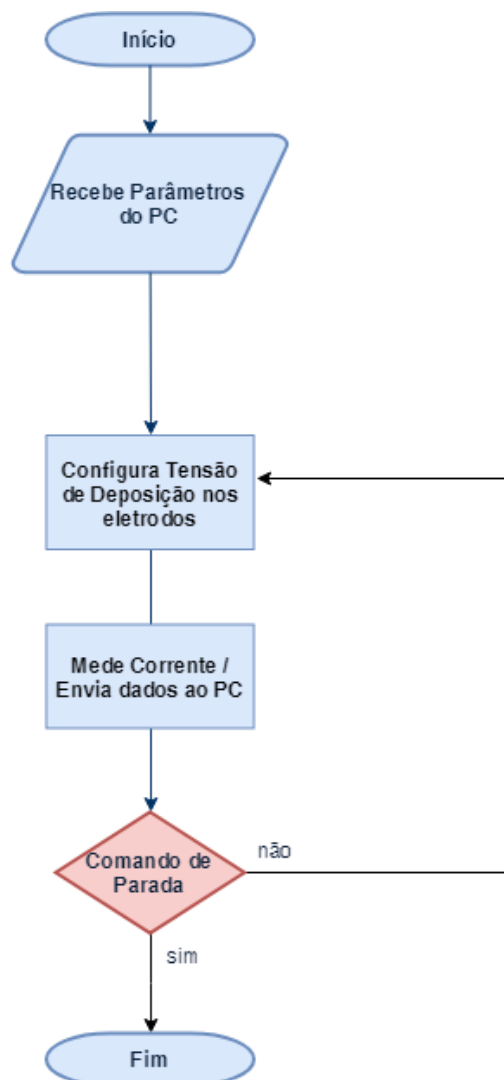


Figura 12 – Fluxograma da função deposição.

Nesta função o programa envia parâmetros iniciais ao microcontrolador, tais como: tensão de deposição, tensões de referência e de *offset*. Em seguida, a tensão é configurada no conversor D/A, conectado aos eletrodos na célula eletroquímica, e então é medida a corrente que flui entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo. Ao finalizar a contagem do tempo de deposição o programa no PC envia um comando de parada ao microcontrolador finalizando o processo de deposição.

No fluxograma da figura 13 está evidenciada a sequência de processos da rotina da função Voltametria implementada no microcontrolador.

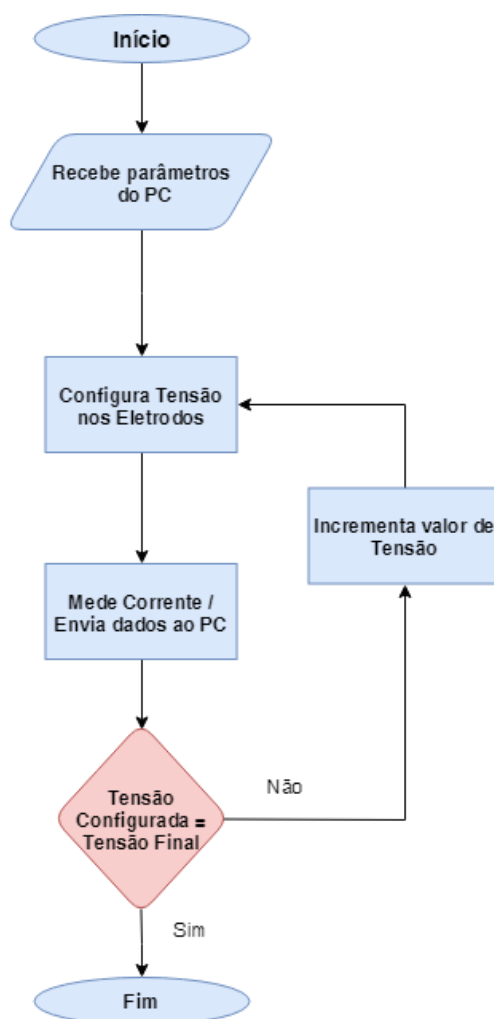


Figura 13 – Fluxograma da função voltametria.

Na função voltametria, ao iniciar o processo, são configurados pelo PC os parâmetros iniciais, são eles: tensões de referência e de *offset*, tensões inicial e final da curva de voltametria e valor de passo. Após receber do PC as condições iniciais, o

microcontrolador inicia a execução da rotina, configurando no conversor D/A o valor de tensão inicial.

Em seguida, é realizada a medida da corrente, entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo, e então são enviados os dados ao PC. Por fim, se o valor de tensão configurado for diferente do valor de tensão final é realizado um incremento da tensão e o microcontrolador repete a sequência. Caso contrário, uma *flag* é acionada e o processo chega ao fim.

Está disponível nos apêndices 1 e 2 os códigos em linguagem C do firmware do microcontrolador com as funções implementadas e o firmware de configuração dos periféricos do microcontrolador PIC18F45k20, respectivamente.

3.3 – Programa Visual

Outra modificação do programa original foi a implementação do software de comando e controle visual. No projeto inicial dos sistemas, o controle era feito através de um programa sendo executado em *prompt* de comando. Nesta última versão temos uma interface visual de configuração, controle e aquisição de dados, desenvolvida em linguagem C para plataforma *Windows*.

O programa desenvolvido apresenta caixas de entrada para os parâmetros iniciais de cada função, mostra gráficos em tempo real, à medida que os dados vão sendo recebidos pelo PC, tem opção de plotagem da média dos últimos resultados, gera arquivo de registro de texto com todos os dados recebidos, dentre outras funções. Foram desenvolvidas duas rotinas de programa, uma para a eletrodeposição e voltametria, e outra para a medida de pH e caracterização do EGFET.

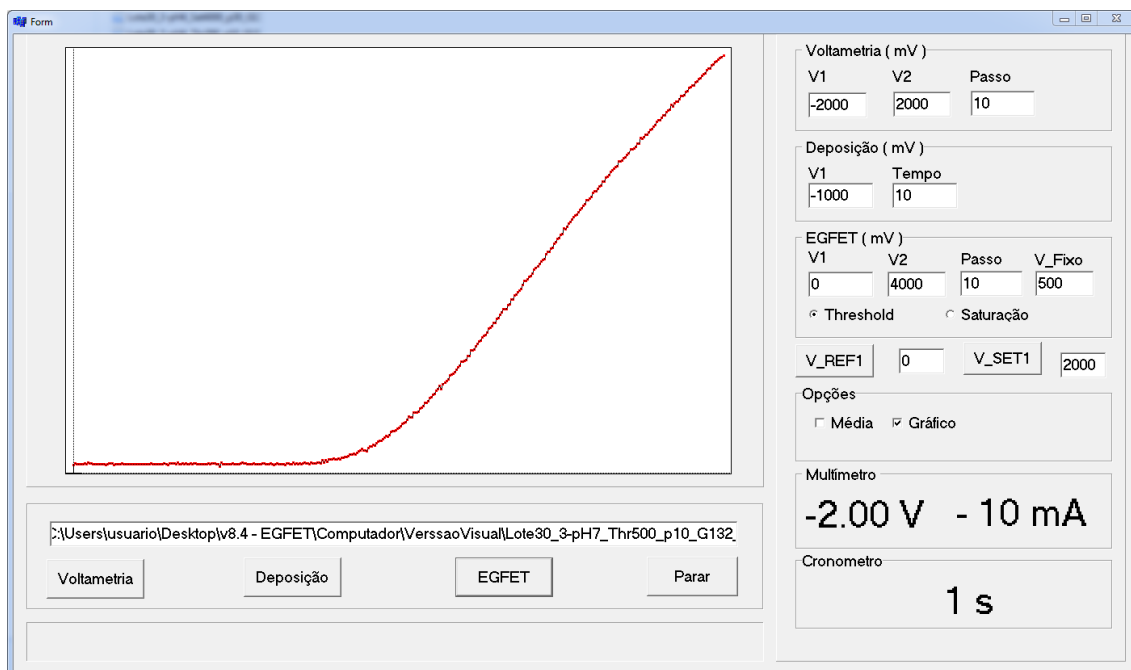


Figura 14 – Interface visual com as funções de caracterização do EGFET, voltametria cíclica e deposição desenvolvida para plataforma *Windows*.

Na Figura 14 é apresentada a interface visual do software de comando e controle do sistema, na qual se observa as caixas para inserção de parâmetros, os botões de funções, o cronômetro para marcação do tempo de execução, bem como o gráfico da medida realizada.

4 – Metodologia

4.1 – Preparação da solução precursora

A obtenção do ZnO ocorreu através da reação via nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$). Para isso foram preparados dois tipos de solução precursoras, uma para a fabricação de filmes de ZnO e outra para os filmes de Al:ZnO. A solução precursora para realizar a deposição de filmes de ZnO foi preparada com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de Zinco. Já a solução para fabricação de filmes de ZnO dopados com Alumínio foi feita com concentração de $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ de nitrato de Zinco com a adição de 1 mmol.L^{-1} de nitrato de Alumínio $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ [37-38].

Para o preparo de todas as soluções foi utilizada água deionizada Milli-Q, com resistividade de $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ a 25°C , para evitar a presença indesejada de íons e impurezas que afetem o processo de eletrodeposição.

4.2 – Preparação do substrato para deposição

Antes de iniciar a eletrodeposição é necessário realizar alguns procedimentos de preparação do substrato para receber o filme, são eles:

- Corte
- Limpeza
- Aplicação de máscara de deposição
- Banho em base forte

A placa de vidro com o substrato de FTO, dióxido de Estanho dopado com Flúor (FTO – *Fluorine Tin Oxide*) é fabricada pela Sigma-Aldrich ($7 \Omega/\text{quadrado}$) e possui $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ de área. Para realizar a deposição são cortados substratos com $14 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$ para que caibam na célula eletroquímica.

Após o procedimento de corte realiza-se a limpeza do substrato em uma cuba ultrassônica em quatro etapas de 15 minutos: a primeira em água com detergente neutro, a segunda em acetona, a terceira em álcool isopropílico e a quarta em água destilada.

Entre cada etapa de limpeza é feita uma lavagem com água destilada para retirar resíduos que tenham restado na superfície do substrato. Com a limpeza feita, o substrato recebe uma máscara para delimitar tanto a região de deposição como o contato para o EGFET. Essa máscara é fabricada em laminado de policloroeteno (PVC) autoadesivo.

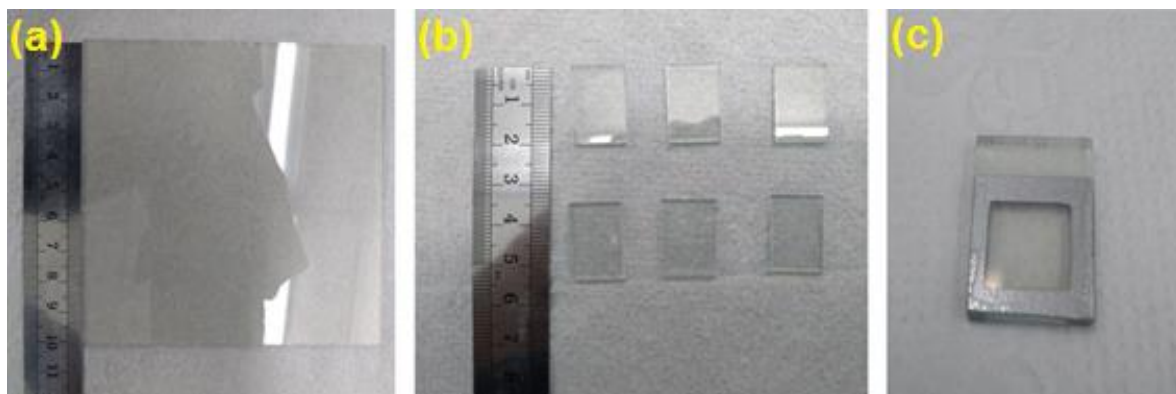


Figura 15 – (a) Ilustração da placa de vidro inteira com substrato, (b) após o corte e (c) com a aplicação de máscara do substrato.

A figura 15 mostra as etapas de corte e colocação da máscara de deposição no substrato. A máscara deixa exposto apenas um quadrado de 9 mm de lado, região sobre a qual ocorrerá a deposição do filme. A parte superior do substrato mostrado na figura 15(c) consiste na região para o contato elétrico com o equipamento de eletrodeposição.

Com o substrato cortado e com a máscara aplicada, o último passo é leva-lo a um banho em uma solução de 1 mol.L^{-1} de NaOH. Durante o banho é passada uma corrente de 10 mA, por 60 segundos, nos filmes, para evitar a formação de bolhas durante o processo de deposição e aliviar as tensões na rede cristalina do substrato [42]. Após todos esses procedimentos de preparação o substrato está pronto para a eletrodeposição.

4.3 – Eletrodeposição

4.3.1 – Fabricação de Filmes Finos de ZnO e Al:ZnO

A técnica de eletrodeposição potencioestática foi utilizada para realizar a deposição dos filmes. Nesta técnica é utilizada uma célula eletroquímica de 3 eletrodos (Eletrodo de referência, contra eletrodo de platina e eletrodo de trabalho), conforme pode ser observado na figura 16.

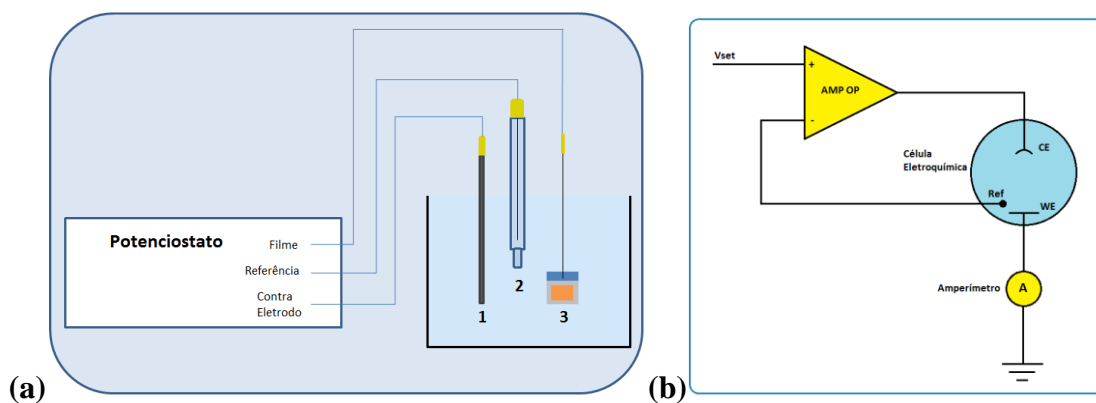


Figura 16 – (a) Célula eletroquímica de três eletrodos (1– Contra eletrodo de Pt , 2– Eletrodo de referência , 3– Eletrodo de trabalho) conectada a um potenciostato e (b) diagrama em blocos de um potenciostato convencional.

O eletrodo de trabalho consiste de uma pastilha de vidro com um substrato condutor de FTO (*fluorine tin oxide* – dióxido de estanho dopado com flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$)) sobre o qual é depositado o ZnO ou Al:ZnO. O contra eletrodo é feito de platina para que este permaneça inerte ao entrar em contato com o eletrólito, evitando assim reações inesperadas na solução.

O eletrodo de referência, como o próprio nome já diz, fornece um potencial de referência na célula, evitando flutuações de tensão entre os eletrodos. O eletrodo de referência utilizado neste trabalho consiste de um fio condutor feito de Ag/AgCl imerso em solução saturada de 3 mol.L^{-1} de NaOH. Na parte inferior do eletrodo de referência há um bulbo poroso que faz a interface entre a parte interna do eletrodo e a solução externa a que ele está em contato. Na parte superior está o terminal de contato do eletrodo. A figura 17 ilustra o eletrodo de referência utilizado neste trabalho, fabricado pela ALS-Japan modelo RE-1B.



Figura 17 – Eletrodo de referência de Ag/AgCl fabricado pela ALS-Japan (modelo RE-1B).

A eletrodeposição potencioestática se dá quando temos uma diferença de potencial fixa entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência. Para que isso ocorra é necessário ajustar a corrente elétrica que flui entre o eletrodo de trabalho e o contra eletrodo. Este papel é exercido pelo potencioestato, equipamento responsável por controlar essas tensões na célula, como visto na figura 16.

A definição do potencial de deposição ($V_{\text{work}} \times V_{\text{ref}}$) foi feita através da análise da curva de voltametria cíclica das soluções precursoras, para encontrar a faixa de tensão na qual ocorre a deposição de ZnO [43-44]. A curva de voltametria foi levantada utilizando o substrato de FTO como eletrodo de trabalho.

Na figura 18, a seguir, temos parte do sistema de fabricação de filmes finos utilizado no trabalho.

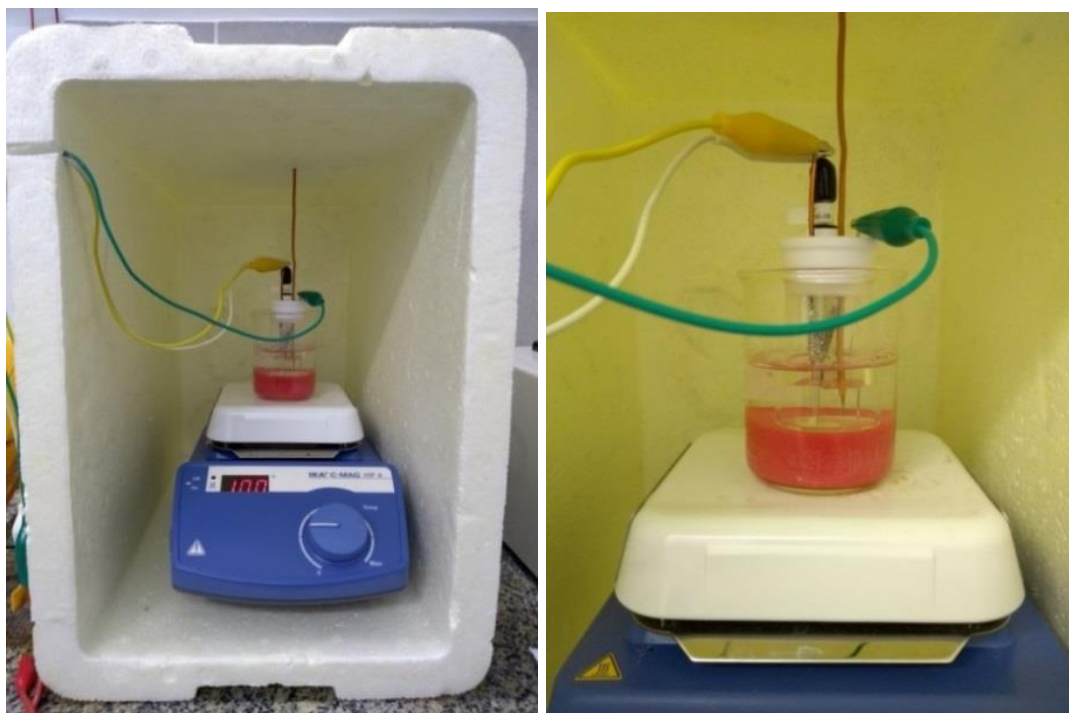


Figura 18 – Sistema de eletrodeposição para fabricação de filmes finos.

O sistema de fabricação de filmes finos é composto por uma manta térmica e uma célula eletroquímica de três eletrodos. Além da manta térmica, temos uma proteção de isopor ao redor do aparato para reduzir as trocas de calor com o ambiente, melhorando assim o controle de temperatura da solução durante a eletrodeposição. Para realizar o monitoramento de temperatura usa-se um termopar imerso na solução, que monitora essa variável durante o processo de eletrodeposição. Na figura 18 é possível observar também os cabos de conexão que ligam os eletrodos à placa de interface analógica (potenciostato).



Figura 19 – Bancada completa do sistema de eletrodeposição e potenciometria utilizado ao longo do trabalho no LEPS-CBPF composto pelo computador com o programa de controle instalado (A), as placas de controle e aquisição (B), do potenciostato (C) e de medida de pH (D), os cabos de conexão da célula eletroquímica (E), multímetro com termopar para controle de temperatura (F) e a caixa de isopor com a manta térmica (G).

Na figura 19 é possível ter uma visão mais ampla de todo o sistema de eletrodeposição e potenciometria instalado no LEPS-CBPF. À esquerda da bancada é mostrada a área para corte e colocação de máscara do substrato de FTO e, à direita da figura 19, é possível observar a pia sobre a qual são manipuladas as soluções precursoras e de teste de pH.

Com o sistema pronto foi possível iniciar o processo de eletrodeposição de filmes de ZnO e Al:ZnO. Abaixo, na figura 20, é possível observar um esquema para a estrutura dos filmes fabricados, com todas as suas camadas.

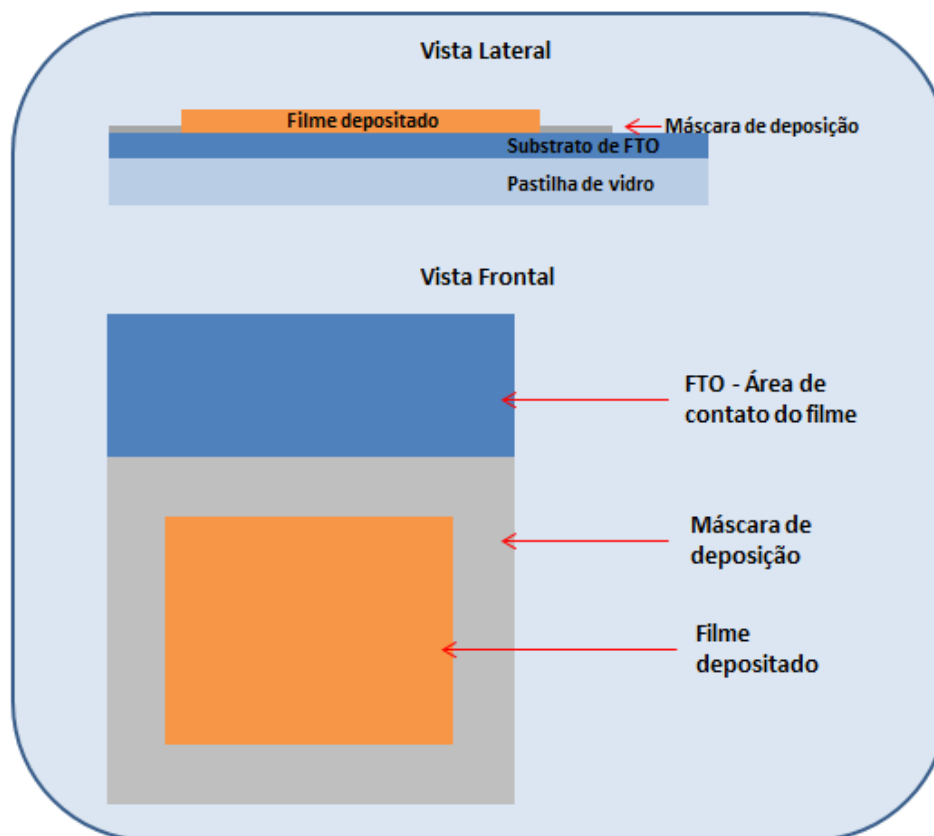


Figura 20 – Esquema de construção do filme com vista frontal e lateral.

Ao longo do trabalho foram fabricados cerca de 150 filmes variando alguns parâmetros de deposição, tais como: temperatura e concentração da solução, assim como o potencial e o tempo de deposição. As análises dos efeitos causados pelas alterações destes parâmetros serão feitas na seção de discussão de resultados.

Com a fabricação concluída o filme está pronto para ser caracterizado, para que seja analisada a estrutura formada e sua composição e para a realização das medidas de pH com o EGFET.

4.4 – Técnicas de caracterização dos filmes

Os filmes fabricados ao longo do trabalho foram caracterizados utilizando as técnicas de: difração de Raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Nesta seção serão apresentados os equipamentos utilizados e as condições de realização de medida. Posteriormente será apresentada a análise de resultados obtidos com cada técnica de caracterização.

4.4.1 – Difração de raios X (DRX)

A primeira técnica de caracterização dos filmes utilizada neste trabalho foi a difração de raios X. A técnica de incidência em ângulo rasante foi utilizada para minimizar a influência do substrato no espectro obtido (*Grazing Incidence X Ray Diffraction* - GIXRD). Esta técnica é ideal para a análise de filmes finos já que evita que o sinal de resposta do substrato mascare o sinal do filme, que é o real interesse da análise.

Para a realização das medidas de DRX foi utilizado um difratômetro Panalytical X'Pert Pro instalado no laboratório de cristalografia e difração de Raio X do CBPF. O equipamento utilizado para as análises deste trabalho pode ser visto na figura 21.



Figura 21 – Difratômetro de Raios X Panalytical X'Pert Pro do laboratório de cristalografia e difração de Raios X do CBPF.

Este equipamento permite realizar a identificação e quantificação de fases, difração em ângulo rasante, análise de *stress* residual, espalhamento de raios X em ângulos pequenos, entre outras funções. Trata-se de um equipamento versátil e com resolução de 0.0001°.

Os parâmetros utilizados para a medida de difração foram os seguintes: ângulo de incidência (ω) de 1°, tensão do feixe de 40KV, corrente de filamento de 40mA, passo de 0,025° e tempo de medida por passo de 8s.

4.4.2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS-MEV)

O microscópio eletrônico por varredura (MEV-FEG) utilizado neste trabalho foi um Jeol JSM-7100F. Possui resolução de 1,2 nm e possibilita a observação de nanoestruturas. Seu feixe de elétrons é emitido através de um canhão de emissão por campo térmico. Com esse equipamento também é possível analisar amostras magnéticas, uma vez que o mesmo não cria campo magnético no entorno da amostra.

Outra ferramenta disponível no equipamento é a análise elementar por espectroscopia por energia dispersiva (EDS). Na figura 22 está disposto o equipamento utilizado.



Figura 22 – Microscópio eletrônico por Varredura (MEV-FEG) instalado no LabNano CBPF.

O microscópio eletrônico utilizado neste trabalho está instalado nas dependências do LabNano (Laboratório de nanociência e nanotecnologia - CBPF). Este é um laboratório multiusuário aberto à comunidade científica e faz parte do Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologia (SISNANO).

5 – Resultados e Discussão

Este capítulo apresenta de um modo geral os resultados obtidos durante a caracterização estrutural dos filmes de ZnO e Al:ZnO produzidos através da técnica de eletrodeposição, bem como as curvas de caracterização do EGFET para a medida de pH.

5.1 – Potencial de eletrodeposição

A técnica de voltametria cíclica foi utilizada para investigar o potencial de deposição dos filmes. Nessa técnica são realizadas medidas de tensão e corrente entre os eletrodos na célula eletroquímica, onde o parâmetro ajustado é a tensão ($V_{\text{work}} \times V_{\text{REF}}$) e o parâmetro resultante é a corrente que flui entre os eletrodos de trabalho e contra eletrodo. Dessa maneira é possível levantar uma curva de corrente por tensão ($i \times V$) chamada de voltamograma. O potencial configurado nos eletrodos controla as reações de oxidação e redução ocorridas na célula eletroquímica. Através dos voltamogramas podemos saber a faixa de potencial em que ocorrem as reações desejadas na célula.

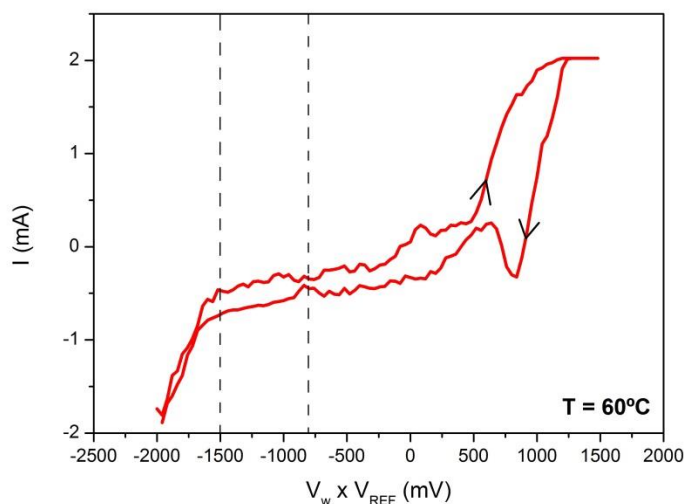


Figura 23 – Curva de voltametria para uma solução a 0.1 m.L^{-1} de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a 60°C e filme de FTO como eletrodo de trabalho.

A figura 23 apresenta a curva de voltametria obtida com solução a 0.1 m.L^{-1} de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, com o substrato de FTO como eletrodo de trabalho e temperatura de 60°C . A curva foi varrida a uma taxa de 100 mV/s na faixa de -2 V a $+1,5 \text{ V}$.

No voltamograma da figura 23 nota-se que a redução dos íons de nitrato, ocorre com tensões na faixa de -0,8 V e -1,5 V, na varredura negativa do potencial, visto que há um aumento da corrente catódica nessa região [45]. Nessa faixa de potencial ocorre a deposição de ZnO. É possível observar também no voltamograma a presença do pico de corrente anódica, região na qual ocorre a deposição de Zinco metálico [45].

Na figura 24 é apresentada a curva de voltametria obtida para a solução a 0.1 mol.L^{-1} de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e 1 mmol.L^{-1} de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, com substrato de FTO como eletrodo de trabalho, utilizada para a fabricação de filmes de ZnO dopados com alumínio. A curva da figura 24 foi varrida a uma taxa de 100 mV/s na faixa entre -2 V e $+0,2\text{ V}$.

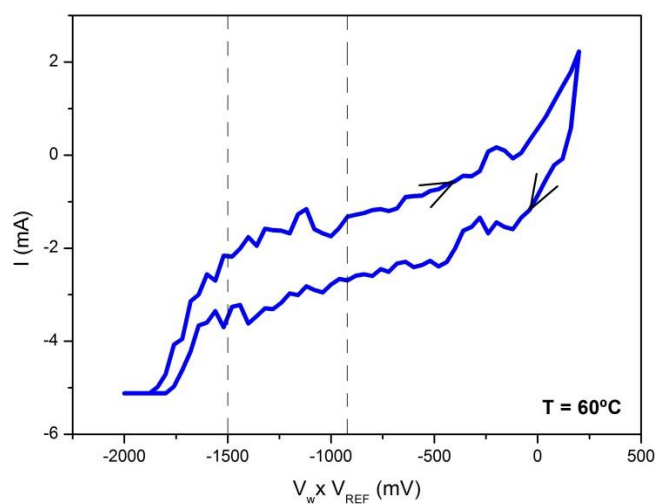


Figura 24 – Curva de voltametria para uma solução a 0.1 mol.L^{-1} de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e 1 mmol.L^{-1} de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ a 60°C e filme de FTO como eletrodo de trabalho.

Nesta curva definimos como região ótima para a eletrodeposição de filmes de Al:ZnO a faixa entre $-0,9\text{ V}$ e $-1,5\text{ V}$. A análise da curva é similar à feita para a solução anterior. A redução de íons de nitrato ocorre na faixa de potencial citada, visto que há um aumento da corrente catódica na região. É possível observar também na curva a presença de um pico de corrente anódica na região de $+0,2\text{ V}$, região que favorece a deposição de espécies metálicas.

5.2 – Difração de Raios-X (DRX)

5.2.1 – Resultados Obtidos pela caracterização por Difração de Raios X

Neste trabalho foram depositados filmes de ZnO e Al:ZnO, em substratos de FTO, com diferentes temperaturas de deposição, são elas: 50°C, 60°C, 70°C e 80°C. O passo inicial desta análise foi realizar a medida de DRX da pastilha de vidro que contém o substrato de FTO, para podermos identificar os picos relativos ao substrato presentes nos difratogramas dos filmes. Na figura 25 está disposto o gráfico de DRX do substrato.

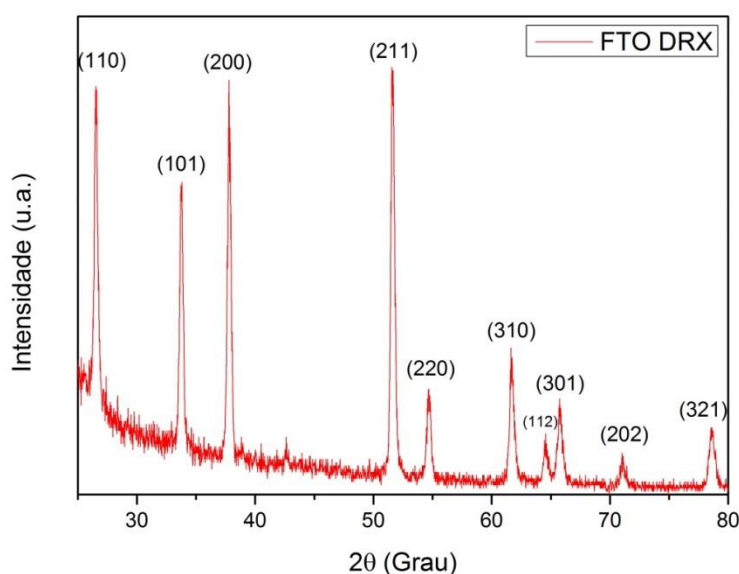


Figura 25 – Difratograma do substrato de FTO com seus picos característicos.

Na figura 25 podemos observar que o substrato de FTO possui uma estrutura policristalina com crescimento em diferentes orientações, conforme evidenciado pelos picos do difratograma. Os picos presentes no difratograma estão de acordo com a ficha catalográfica do FTO (77-0448) catalogada pela JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

A seguir são apresentados os difratogramas dos filmes fabricados para cada valor de temperatura de deposição.

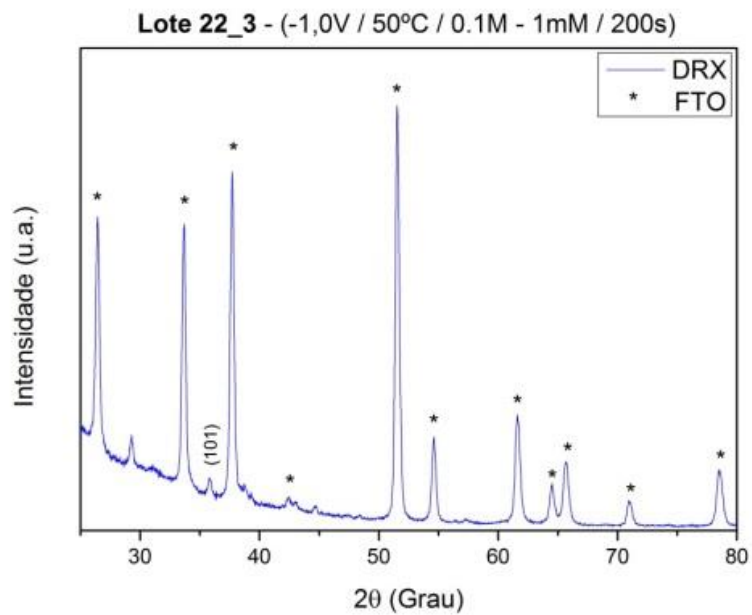
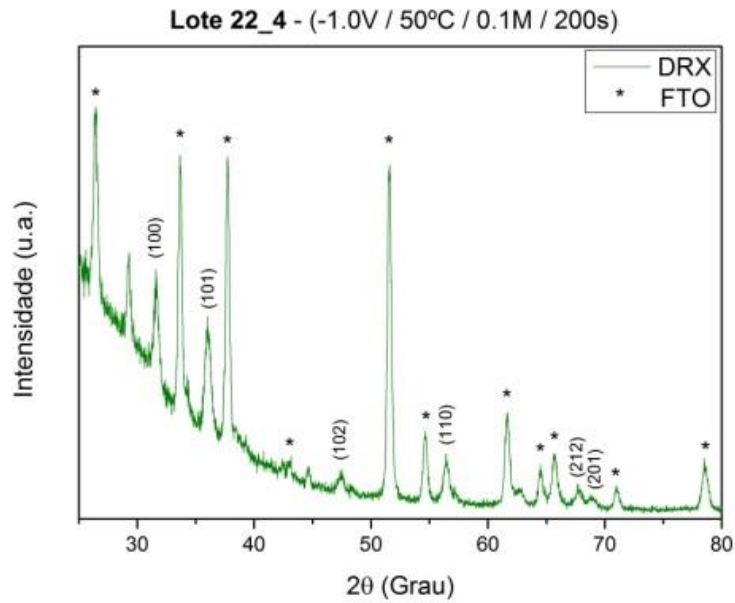


Figura 26 – Difractogramas de filmes de (a) ZnO e (b) Al:ZnO fabricados a 50°C.

Como pode ser visto na figura 26, para os filmes depositados a 50°C a orientação preferencial é na direção (101). Além disso, no filme de ZnO (a) ocorre a presença de picos nas direções (100), (102), (110), (201) e (212). No filme de Al:ZnO (b) ocorre apenas a presença do pico na direção (101), fato que evidencia uma mudança na estrutura do filme devido a dopagem do mesmo. Os picos marcados com asterisco (*) indicam o substrato (FTO).

Nos difratogramas da figura 27 são apresentados os resultados de DRX obtidos para os filmes depositados a 60°C.

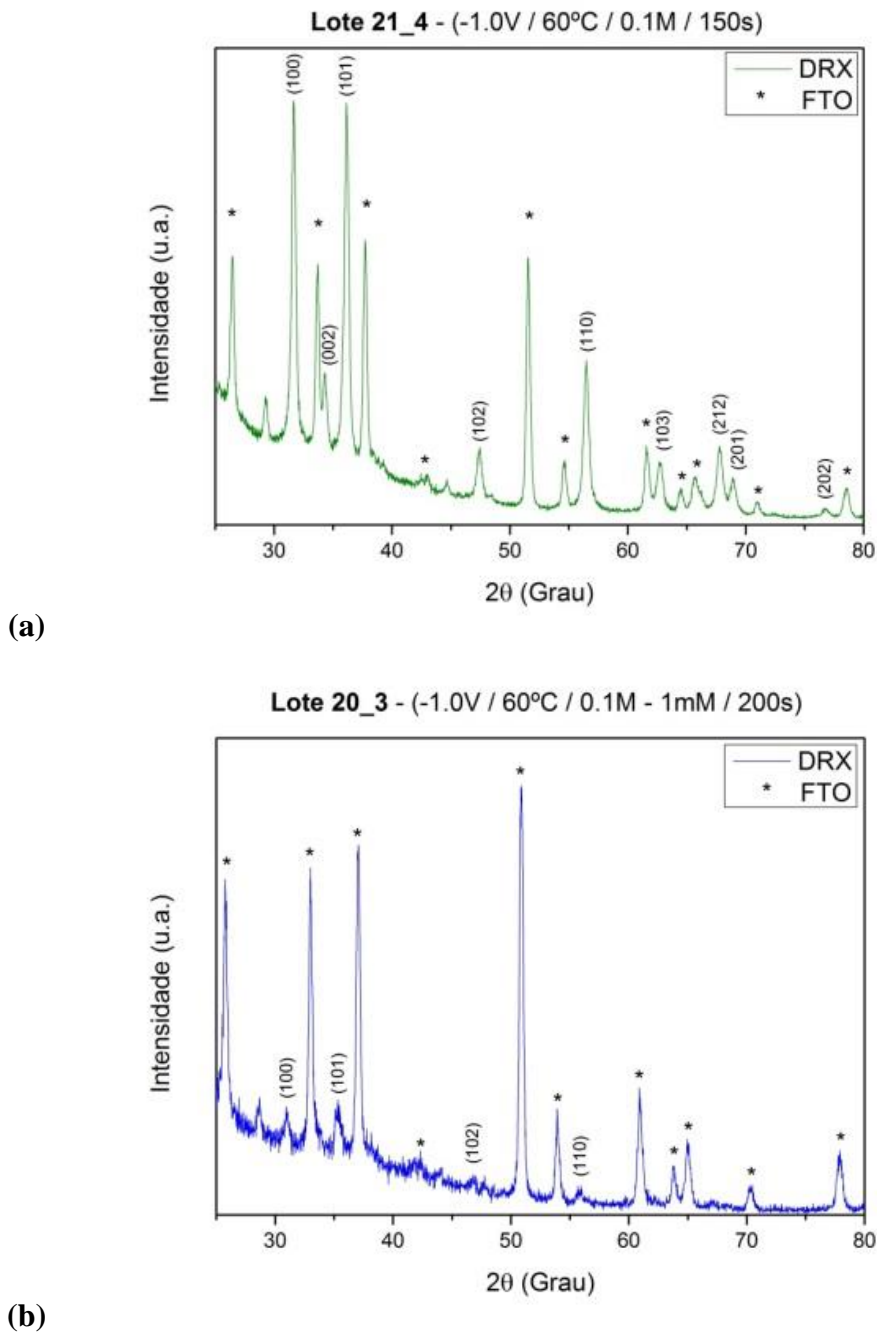
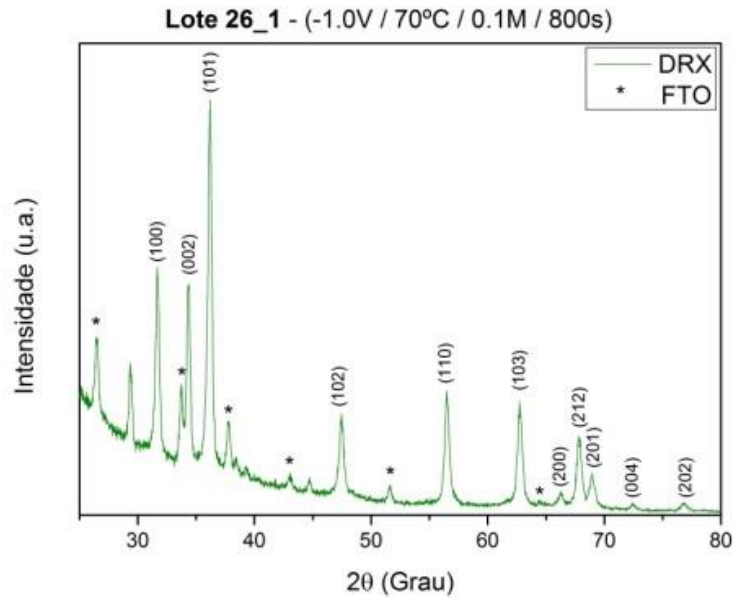


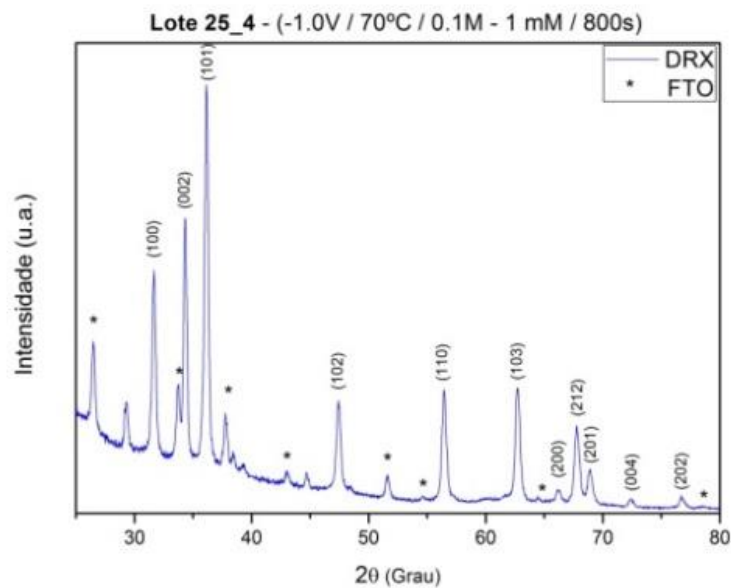
Figura 27 – Difratogramas de filmes de (a) ZnO e (b) Al:ZnO fabricados a 60°C.

Na figura 27 é possível observar o crescimento de estruturas cristalinas em mais orientações, se comparado com os filmes depositados a 50°C (figura 26). No filme de ZnO (a) observamos o crescimento de cristais nas direções (100), (002), (101), (102), (103), (110), (201), (202) e (212). Já no filme de Al:ZnO (b) há uma redução da

crystalinity, se comparado com o filme em (a), de ZnO puro. Os picos são menos intensos e evidenciam apenas o crescimento de cristais nas orientações (100), (101), (102) e (110).



(a)

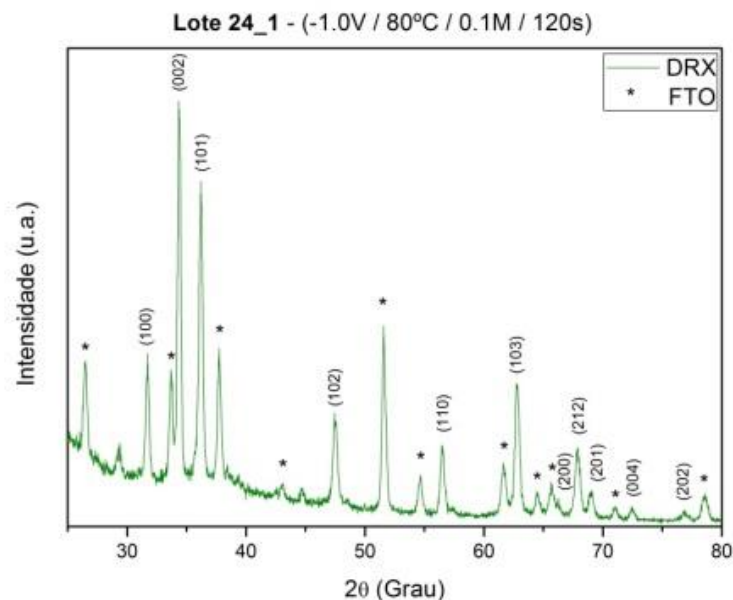


(b)

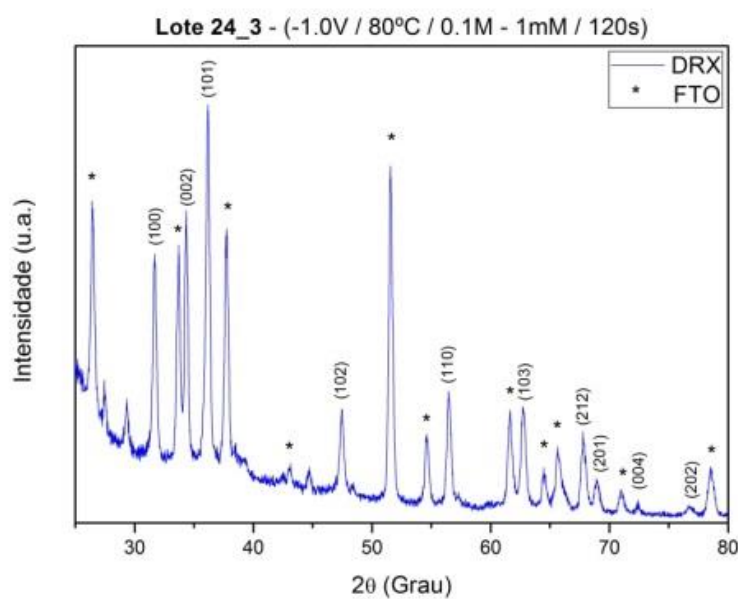
Figura 28 – Difratoformas de filmes de (a) ZnO e (b) Al:ZnO fabricados a 70°C.

Na figura 28 são apresentados os difratogramas dos filmes de ZnO e Al:ZnO eletrodepositados a 70°C. Nestes filmes é possível perceber que a orientação preferencial dos cristais é na direção (101), tanto no filme dopado quanto no filme puro.

Além disso, está evidenciado o crescimento de cristais nas direções (100), (002), (101), (102), (103), (110), (200), (201), (202), (212) e (004) no filme de ZnO (a). No filme de Al:ZnO (b) pode-se observar o crescimento nas mesmas direções do filme de ZnO.



(a)



(b)

Figura 29 – Difratomogramas de filmes de (a) ZnO e (b) Al:ZnO fabricados a 80°C.

Nos gráficos da figura 29 estão evidenciados os resultados obtidos para DRX de filmes eletrodepositados a 80°C. Nestes difratogramas podemos observar que o filme de

ZnO tem orientação preferencial na direção (002), enquanto o filme de Al:ZnO tem orientação preferencial em (101).

Todos os picos de difração presentes nos difratogramas acima estão de acordo com a ficha catalográfica 36-1451, de padrões de difração de Raios X para o ZnO, da JCPDS, com parâmetros de rede $a = b = 3,242 \text{ \AA}$ e $c = 5,205 \text{ \AA}$, além de terem sido reportados por diversos trabalhos [46-49].

Os resultados apresentados evidenciam que por meio da técnica de eletrodeposição potencioestática é possível fabricar filmes de ZnO e Al:ZnO em substrato de FTO, bem como atestam o funcionamento da instrumentação de eletrodeposição desenvolvida pelo grupo do LEPS-CBPF. Além disso, a temperatura determina a cristalinidade dos filmes de tal modo que quanto maior a temperatura, maior a cristalinidade, conforme indica a literatura [50]. Há também a indicação de redução da cristalinidade dos filmes dopados, em relação aos filmes de ZnO puro, como pôde ser observado nos difratogramas desta seção [51]. Para filmes depositados com temperaturas abaixo de 50°C nota-se que nenhum pico referente ao ZnO é observado, isto é, a ausência desses picos pode indicar a formação de um filme amorfo [50].

5.3 – Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Essa técnica foi utilizada para investigar a morfologia dos filmes obtidos através da técnica de eletrodeposição. Foram feitas imagens das superfícies do substrato de FTO e de filmes de ZnO e Al:ZnO eletrodepositados a temperaturas de 50°C, 60°C, 70°C e 80°C.

A figura 30 apresenta as micrografias para o substrato de FTO com aumentos de 5.000 e 10.000 vezes.

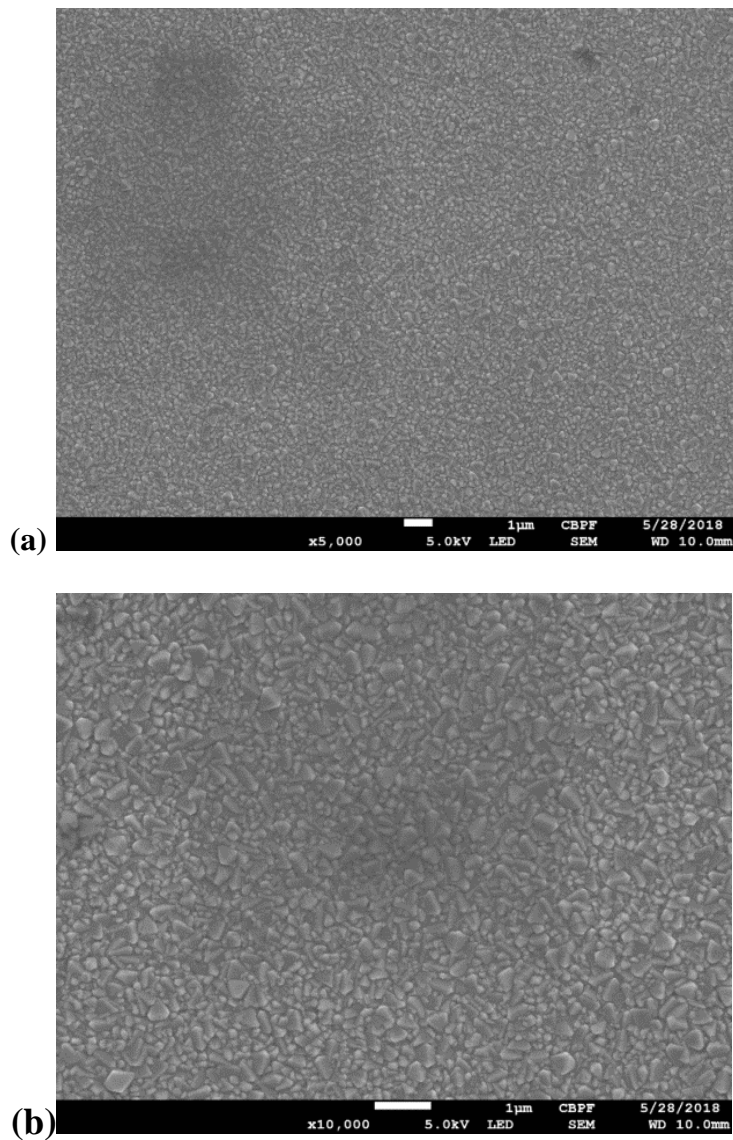


Figura 30 – Micrografias da superfície do substrato de FTO com aumentos de (a) 5.000 vezes e (b) 10.000 vezes.

É possível observar na estrutura do substrato (FTO) a presença de grãos com diversas orientações, corroborando com os resultados obtidos através da DRX, que apresentou múltiplos picos. Observa-se também que não há a indicação de porosidade na superfície do FTO em análise.

A seguir serão apresentadas as micrografias obtidas para os filmes de ZnO fabricados a 50°C, 60°, 70°C e 80°C. Todos os filmes foram fabricados utilizando os mesmos parâmetros de deposição, que estão evidenciados no quadro 3.

Tensão entre os eletrodos (V)	-1,1
Concentração da solução precursora	0.1 mol.L ⁻¹ de Zn(NO ₃) ₂
Tempo de deposição (s)	800

Quadro 3 – Parâmetros de eletrodeposição dos filmes de ZnO analisados pelo MEV.

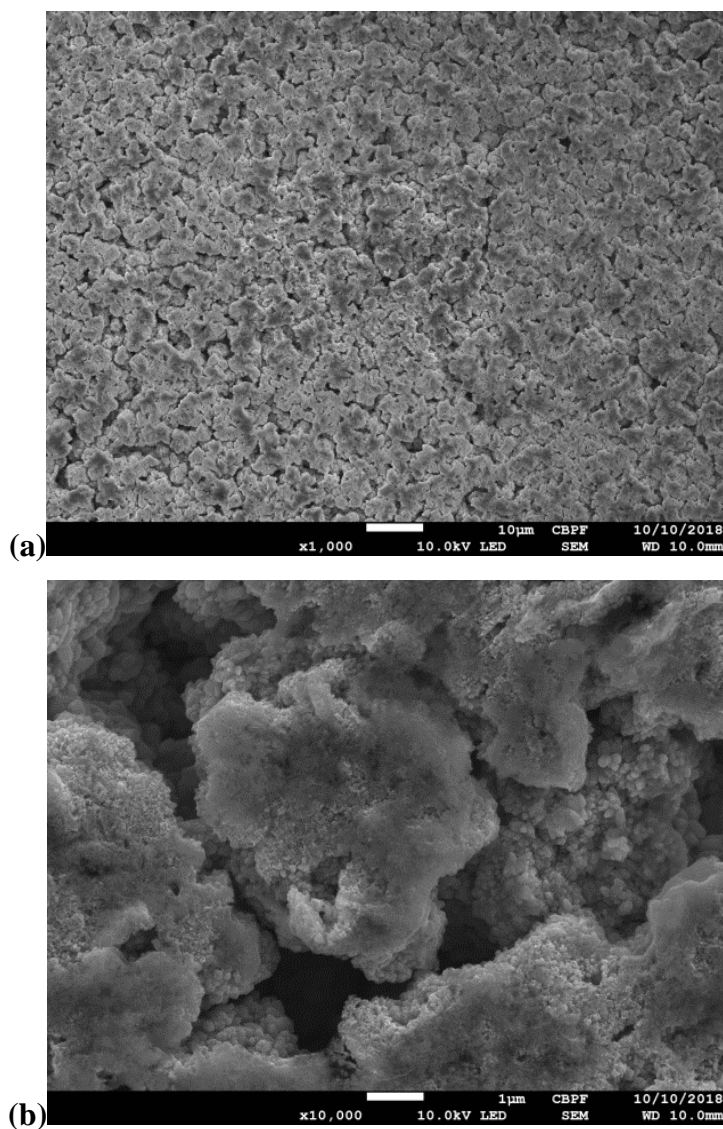


Figura 31 – Micrografias da superfície de um filme de ZnO eletrodepositado a 50°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes.

Nas figuras 31(a) e 31(b) observa-se as nanopartículas formadas por eletrodeposição de ZnO a 50°C. Nota-se a formação de grãos distribuídos de forma desigual formando poros.

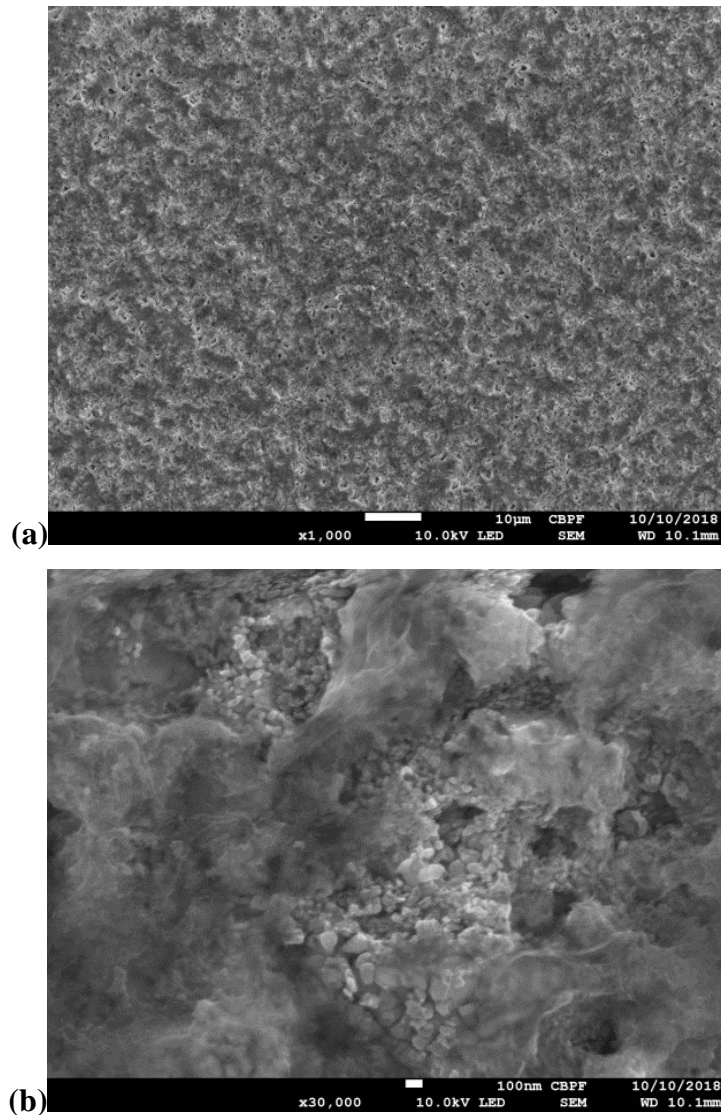


Figura 32 – Micrografias de um filme de ZnO eletrodepositado a 60°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 30.000 vezes.

Na figura 32 estão apresentadas as micrografias de um filme de ZnO fabricado a 60°C, com aumento de 1.000 vezes e 30.000 vezes, respectivamente em 32(a) e 32(b). É possível observar nestas micrografias a formação de poros no filme, além disso, o mesmo apresenta grãos que crescem em várias direções.

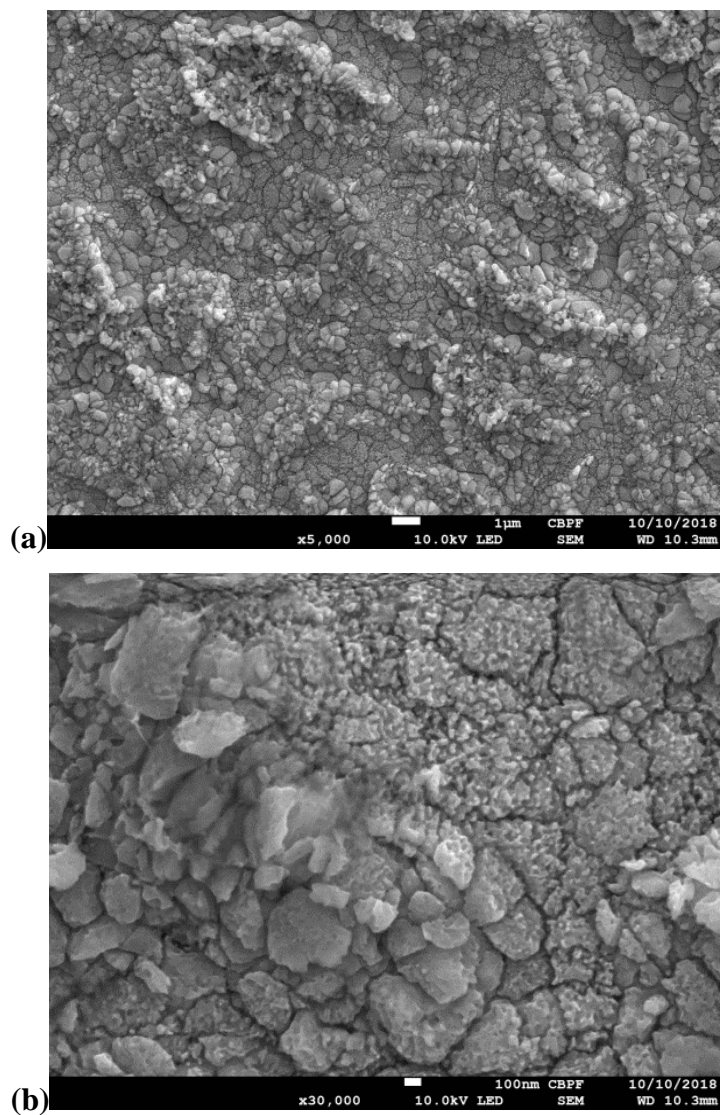


Figura 33 – Micrografias de um filme de ZnO eletrodepositado a 70°C com aumentos de (a) 5.000 vezes e (b)30.000 vezes.

Na figura 33 estão apresentadas as imagens da superfície de um filme de ZnO fabricado a 70°C. Nestas imagens percebe-se a formação de cristais com maior granulação e com uma superfície mais uniforme, sem a presença de poros, como nos casos anteriores.

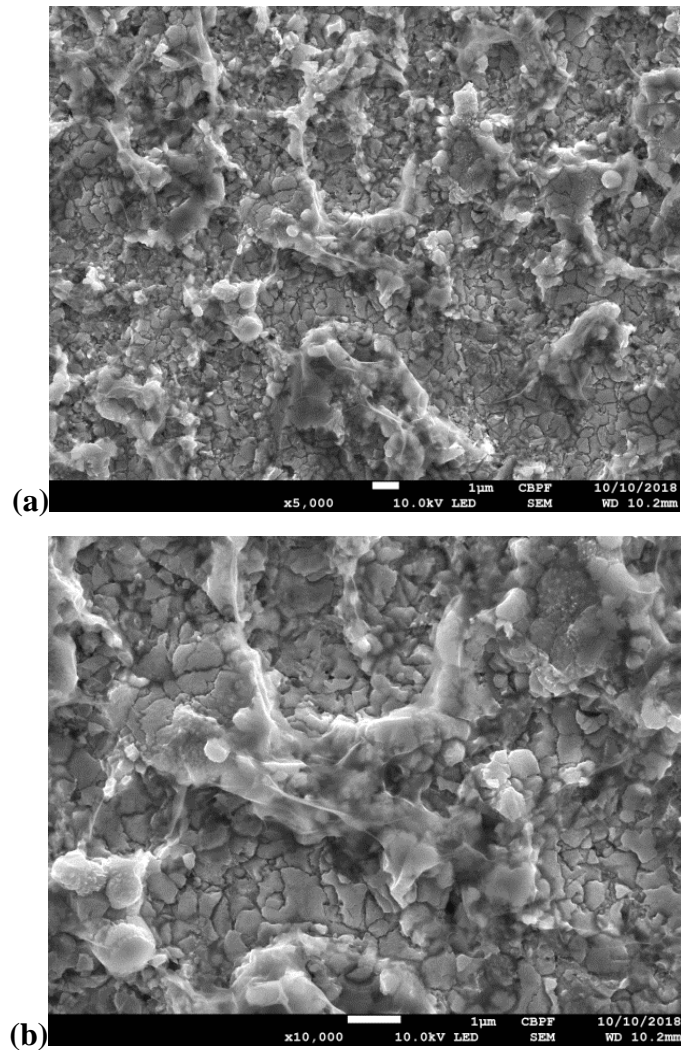


Figura 34 – Micrografias de um filme de ZnO eletrodepositado a 80°C e com aumentos de (a) 5.000 vezes e (b) 10.000 vezes.

No filme acima (figura 34), eletrodepositado a 80°C, é evidenciada uma maior granulação se comparado com os filmes anteriores depositados a temperaturas inferiores. Nestas micrografias também não ocorre a formação de poros e a disposição dos cristais se apresenta de forma regular.

Abaixo serão apresentadas as micrografias dos filmes de Al:ZnO. No quadro 4 são apresentados os parâmetros de deposição destes filmes:

Tensão entre os eletrodos (V)	-1,1
Concentração da solução precursora	0.1 mol.L ⁻¹ de Zn(NO ₃) ₂ e 0.5 mmol.L ⁻¹ de Al(NO ₃) ₃
Tempo de deposição (s)	800

Quadro 4 – Parâmetros de eletrodeposição dos filmes de Al:ZnO analisados pelo MEV.

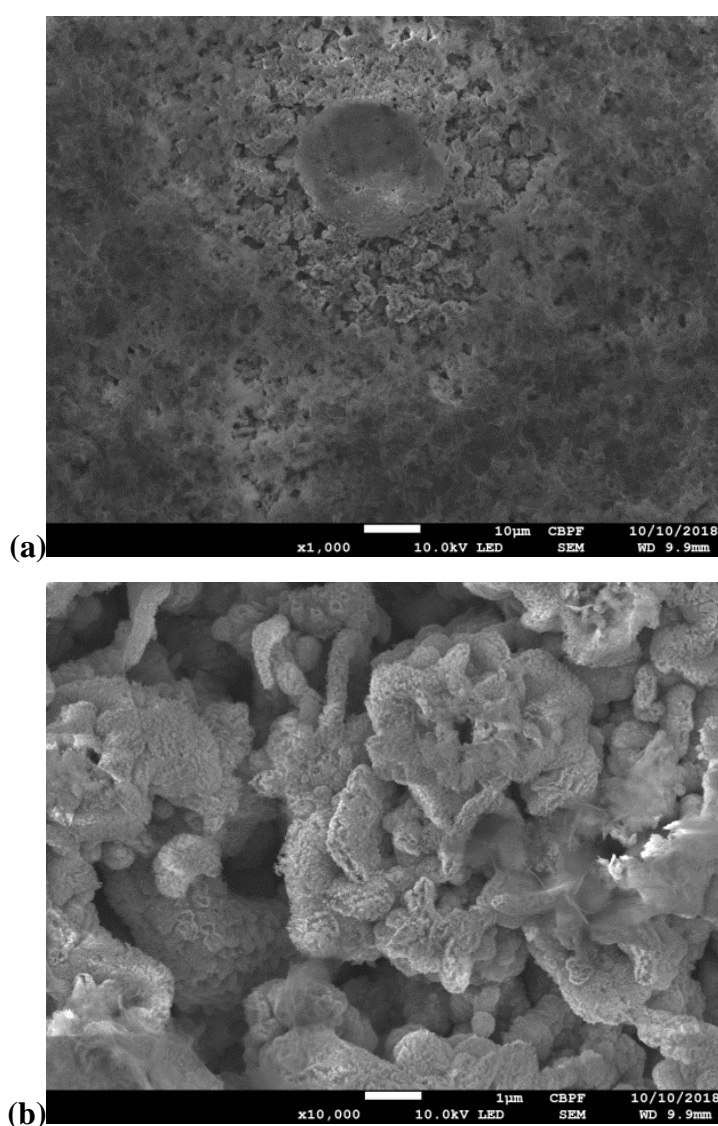


Figura 35 – Micrografias de um filme de Al:ZnO eletrodepositado a 50°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes.

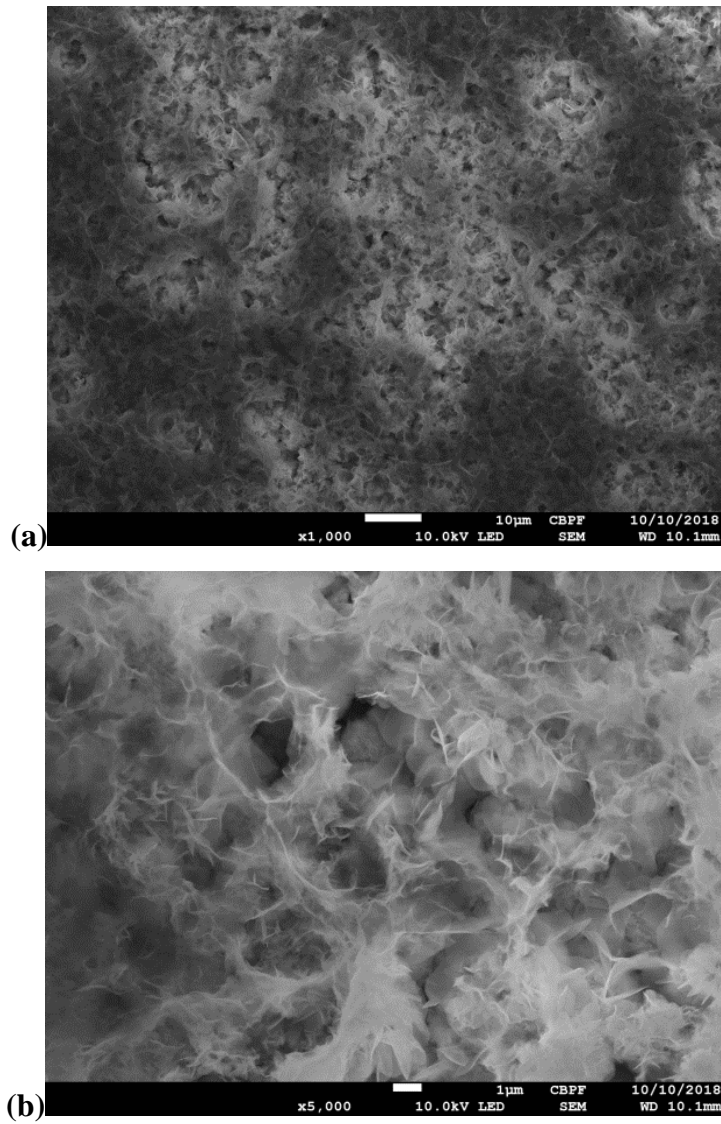


Figura 36 – Micrografias de um filme de Al:ZnO eletrodepositado a 60°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 5.000 vezes.

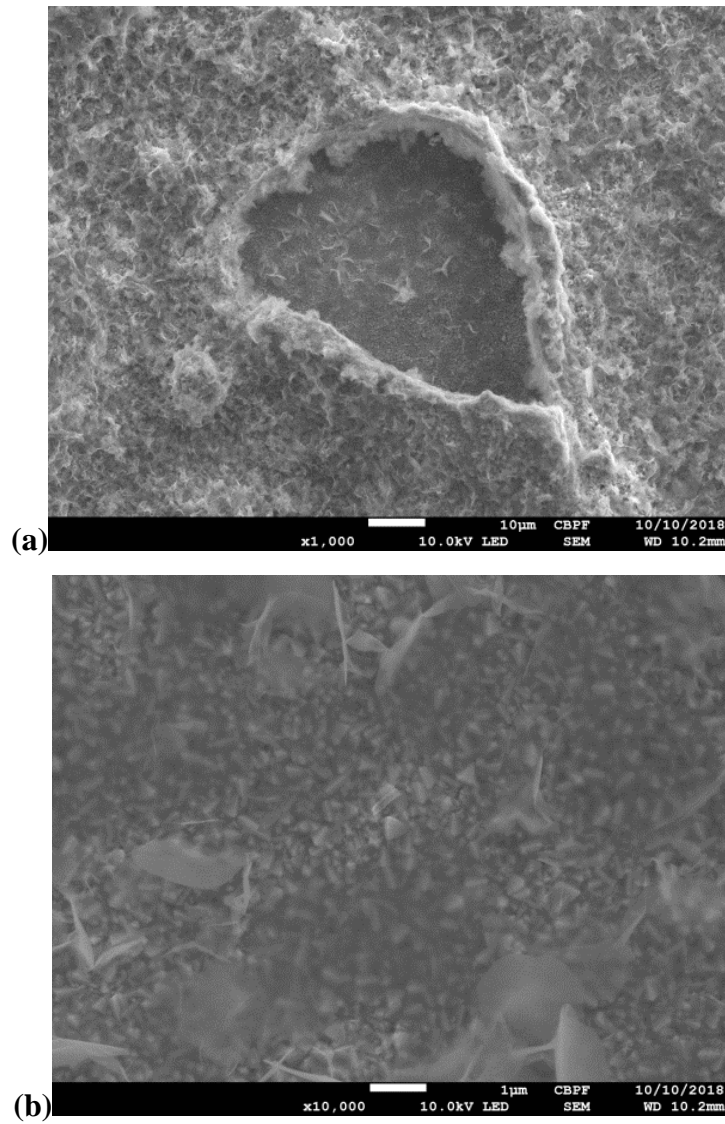


Figura 37 – Micrografias de um filme de Al:ZnO eletrodepositado a 70°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes.

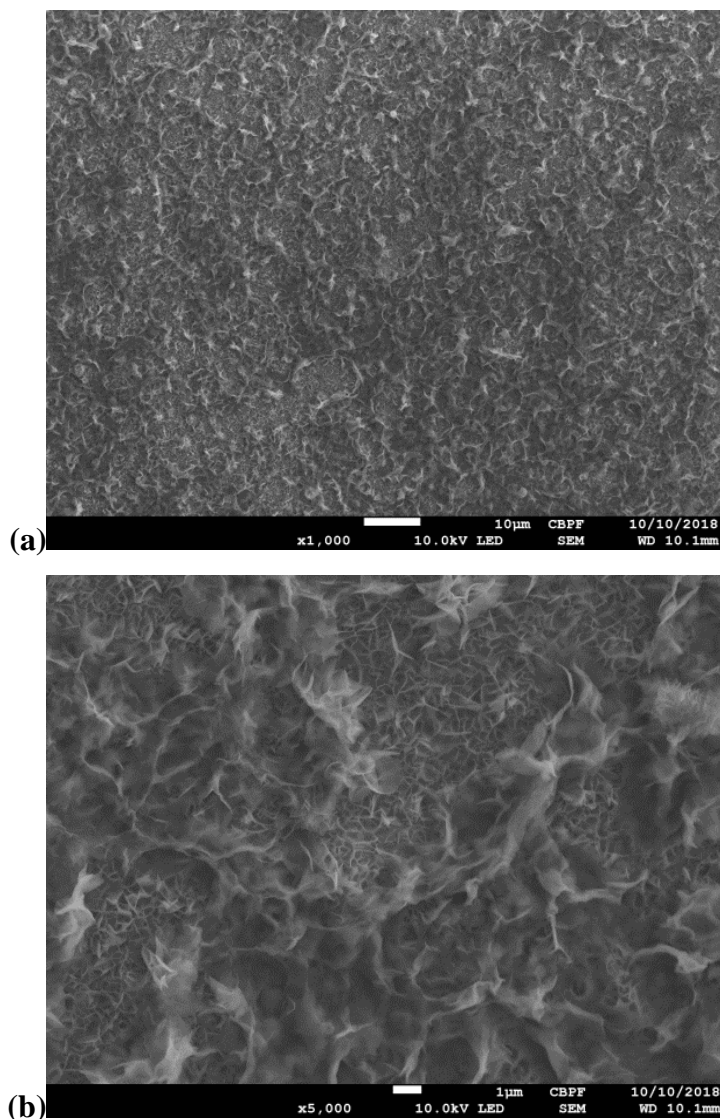


Figura 38 – Micrografias de um filme de Al:ZnO eletrodepositado a 80°C com aumentos de (a) 1.000 vezes e (b) 10.000 vezes.

Nos filmes dopados com Alumínio é possível perceber que a morfologia da superfície é do tipo *nanosheet* bidimensional, como visto na literatura [52]. À medida que há o aumento da temperatura de deposição a estrutura de folhas fica mais evidente. Destaca-se que o filme fabricado a 70°C, figura 37(a) desta análise, apresenta um buraco na camada de Al:ZnO deixando o substrato à mostra. Na figura 37(b) está apresentada a imagem do interior do buraco, evidenciando o substrato. Este defeito na fabricação do filme pode dificultar a medida de pH.

Observa-se também que para os filmes depositados a 50°C e 60°C ocorre a presença de poros na superfície. Enquanto nos filmes depositados a 70°C e 80°C não ocorre a formação de poros.

5.4 – Espectroscopia por Energia Dispersiva (EDS-MEV)

Foram selecionados alguns filmes para que pudessem ser investigados a partir da técnica de EDS com o objetivo de determinar a composição química dos mesmos. Esta técnica tem caráter qualitativo, pois a determinação do quantitativo de cada elemento presente nos filmes não é tão precisa, mas mostra-se eficaz para que se confirme a eletrodeposição das substâncias pretendidas.

Abaixo serão apresentados os resultados da medida de EDS de filmes de ZnO e Al:ZnO eletrodepositados a 50°C, 60°C, 70°C e 80°C, além da medida para o substrato de FTO. Os filmes analisados nesta seção são os mesmos que foram feitas as micrografias apresentadas na seção 5.3.

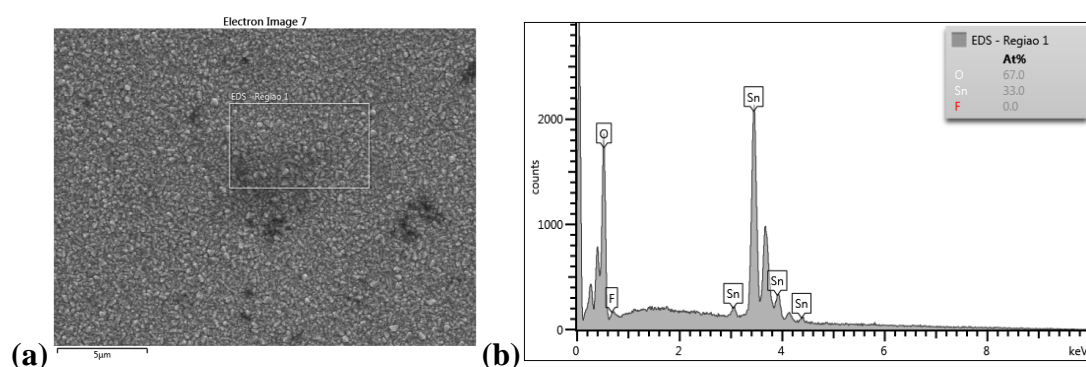


Figura 39 – (a) Região de medida de EDS do substrato de FTO e seu respectivo (b) gráfico de composição química.

Na figura 39(b) destaca-se a presença de picos relativos ao estanho, bem como a presença de oxigênio no substrato. A análise da composição do substrato é importante para verificar a presença de picos relativos à influência do FTO nos espectros de EDS dos filmes de ZnO e Al:ZnO. É possível observar também que a medida de EDS do substrato apresenta estequiometria correta, já que a proporcionalidade entre oxigênio e estanho é de aproximadamente 2:1.

Abaixo seguirão os espectros de EDS dos filmes de ZnO para cada valor de temperatura de deposição.

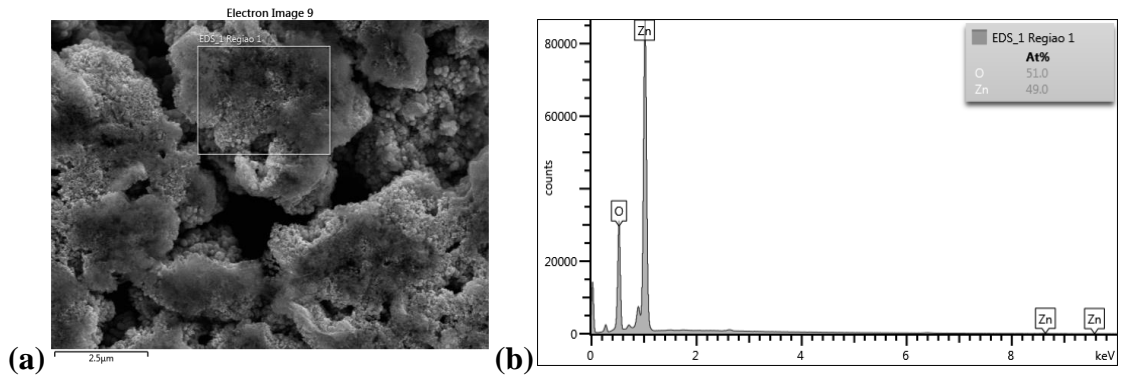


Figura 40 – (a) Região de medida de EDS de um filme de ZnO fabricado a 50°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química.

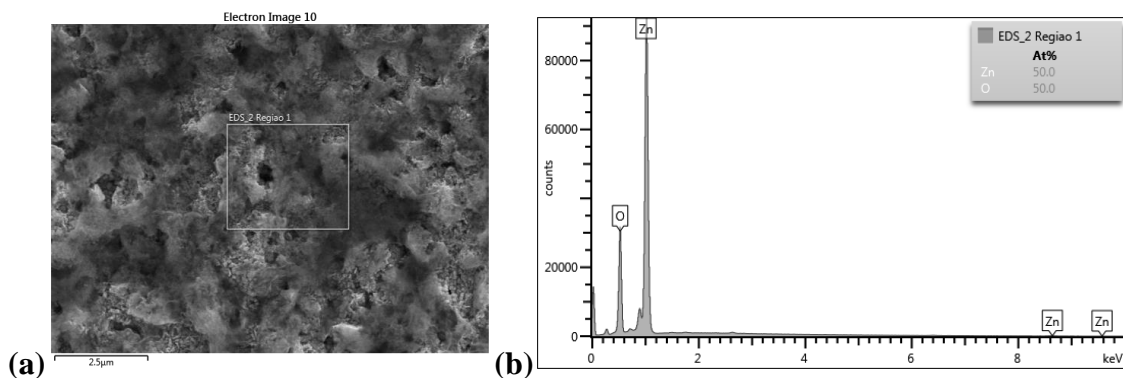


Figura 41 – (a) Região de medida de EDS de um filme de ZnO fabricado a 60°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química.

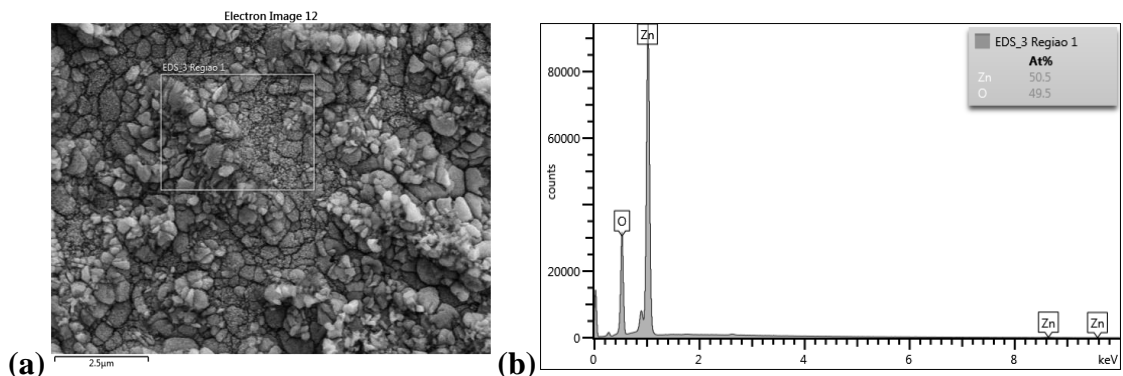


Figura 42 – (a) Região de medida de EDS de um filme de ZnO fabricado a 70°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química.

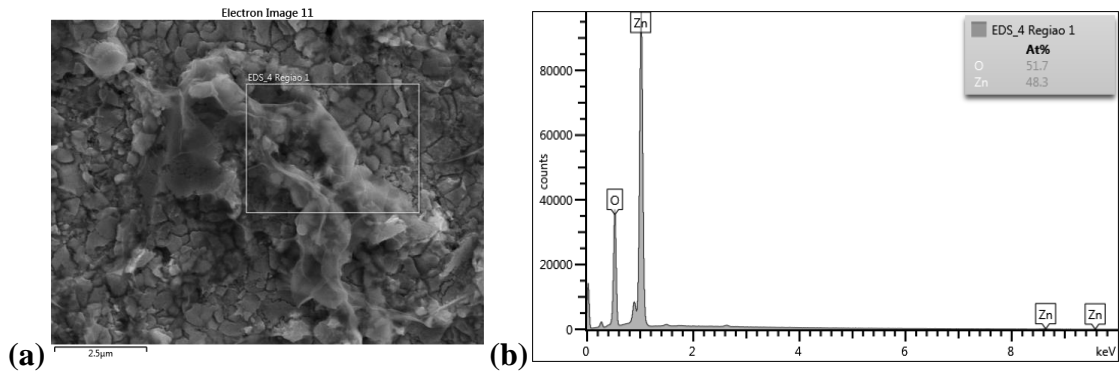


Figura 43 – (a) Região de medida de EDS de um filme de ZnO fabricado a 80°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química.

Nos gráficos de EDS para os filmes de ZnO é possível verificar a presença de picos referentes ao Zinco e ao Oxigênio, e para todas as temperaturas de deposição podemos perceber que a estequiometria está na proporção esperada, ou seja, na proporção de 1:1 entre Zn e O. Além do mais, não ocorre a presença de picos relacionados ao substrato, indicando que a energia do feixe utilizado para a medida não foi suficiente para atingir o FTO, devido a espessura do filme.

Abaixo serão apresentadas as medidas de EDS para os filmes de ZnO dopados com Alumínio depositados com temperaturas que variaram de 50°C a 80°C.

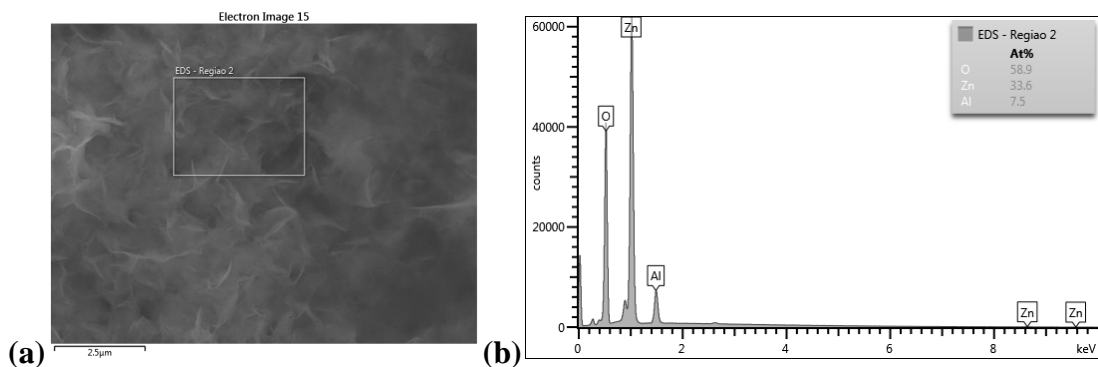


Figura 44 – (a) Região de medida de EDS de um filme de Al;ZnO fabricado a 50°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química.

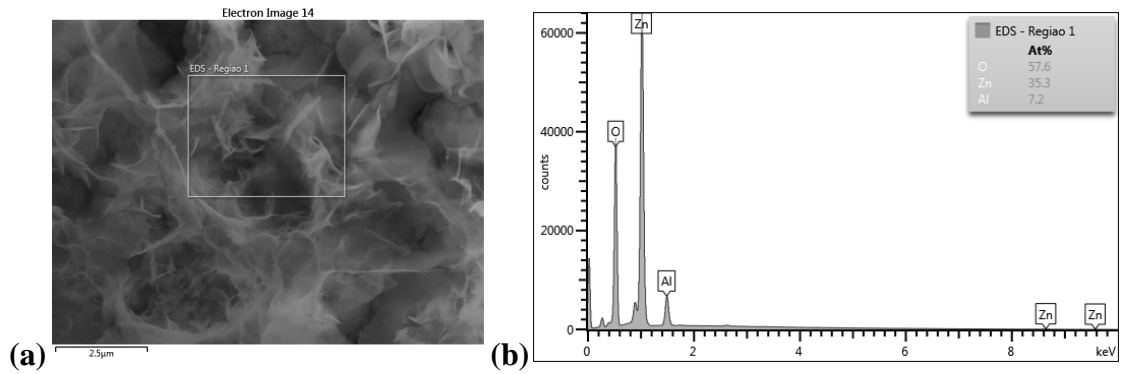


Figura 45 – (a) Região de medida de EDS de um filme de Al:ZnO fabricado a 60°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química.

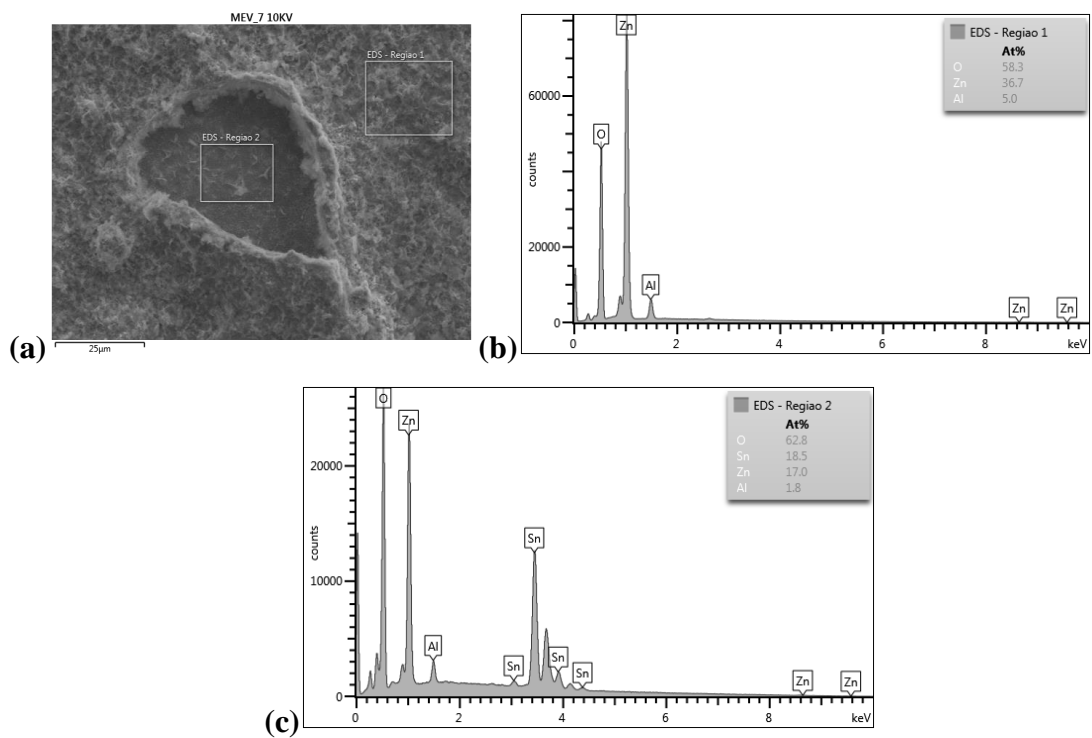


Figura 46 – (a) Regiões de medida de EDS de um filme de Al:ZnO fabricado a 70°C e seus respectivos gráficos de composição química para a (b) região 1 e (c) região 2.

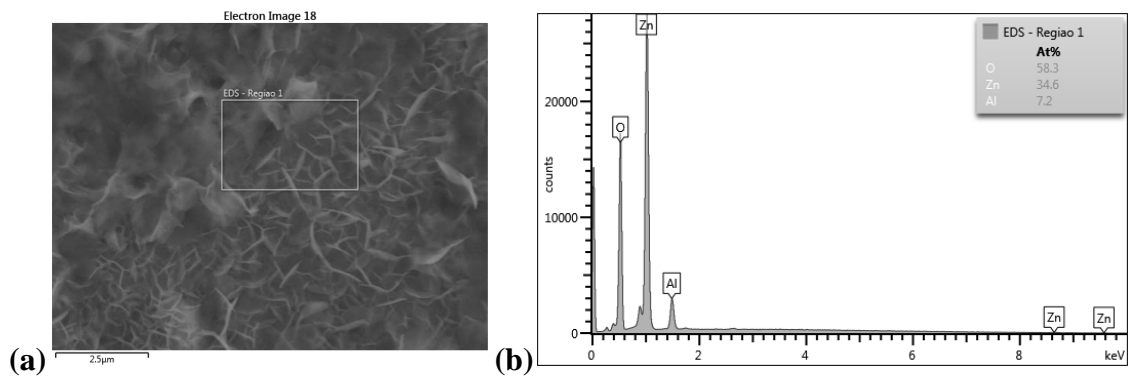


Figura 47 – (a) Região de medida de EDS de um filme de Al:ZnO fabricado a 80°C e seu respectivo (b) gráfico de composição química.

Nos gráficos de EDS para os filmes dopados observa-se que além dos picos relativos ao Zinco e ao Oxigênio há picos relativos à presença de Alumínio na composição dos mesmos.

No filme depositado a 70°C (figura 46) foi realizada a medida em duas regiões. Uma corresponde ao interior de um buraco (região 2), presente na superfície do filme, e a outra na região externa ao buraco (região 1). Nota-se na região 2 a presença do *background* do substrato, pois surgem picos de Sn no espectro de EDS. Já região 1, pelo fato da espessura ser maior, o feixe não atingiu o substrato e não temos a presença de picos relativos a ele.

5.5 – Sensores de pH

Nesta seção serão abordados os resultados obtidos com as medidas de pH utilizando os filmes de ZnO e Al:ZnO produzidos e caracterizados ao longo do trabalho como porta estendida do EGFET. Para realizar a medida de pH são obtidos dois tipos de curvas tradicionais do EGFET ($I_{DS} \times V_{GS}$ e $I_{DS} \times V_{DS}$), chamadas de curvas de *Threshold* e de Saturação, respectivamente.

5.5.1 – Medida de pH

Após as etapas de fabricação e caracterização dos filmes sensores, iniciamos a medida de pH. A interação da solução com filme gera um deslocamento nas curvas características do MOSFET são relacionadas com o pH da solução em prova. Na figura 48 é possível observar o esquema de conexão do filme sensor a porta do EGFET.

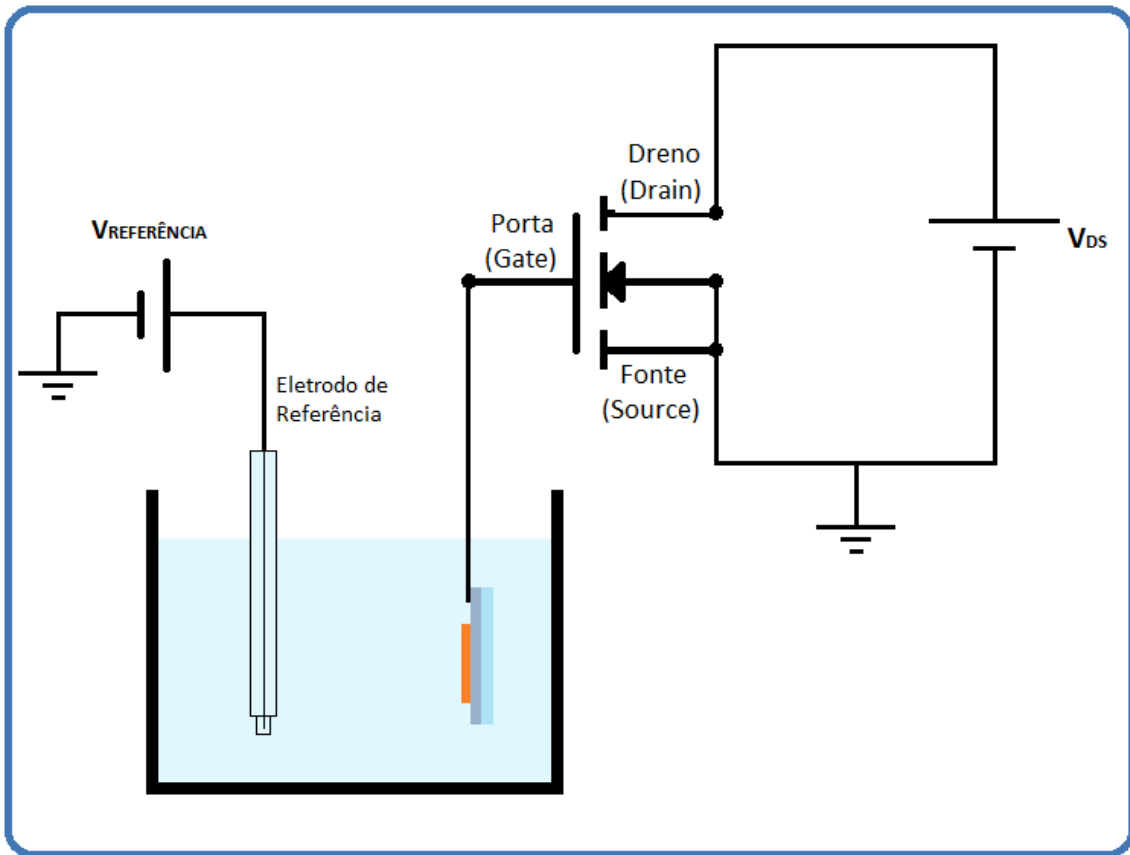


Figura 48 – Esquema de ligação do EGFET para medida de pH.

Como pode ser visto na figura 48, a medida de pH utiliza um eletrodo de referência e um filme de ZnO inseridos na célula eletroquímica, conectados ao MOSFET.

5.5.2 – Caracterização elétrica de Filmes de ZnO

A seguir serão apresentadas as curvas tradicionais para resposta dos filmes de ZnO como sensor de pH, tendo o EGFET como dispositivo semicondutor. O objetivo central dessa seção é investigar os parâmetros de fabricação que garantem melhor sensibilidade aos filmes quando expostos à solução de prova, variando o valor de pH e observando a resposta do filme a esta variação. Foram analisados filmes com diferentes temperaturas de fabricação.

Na figura 49 são apresentadas as curvas de *Threshold* características de um filme de ZnO, fabricado com os seguintes parâmetros de deposição, conforme mostra o quadro 5:

Lote	31_2 - ZnO
Tensão (V)	-1,1
Temperatura (°C)	70
Concentração da solução precursora	0,1 mol.L ⁻¹ Zn(NO ₃) ₂
Tempo de deposição (s)	800

Quadro 5 – Parâmetros de deposição do filme de ZnO 31_2.

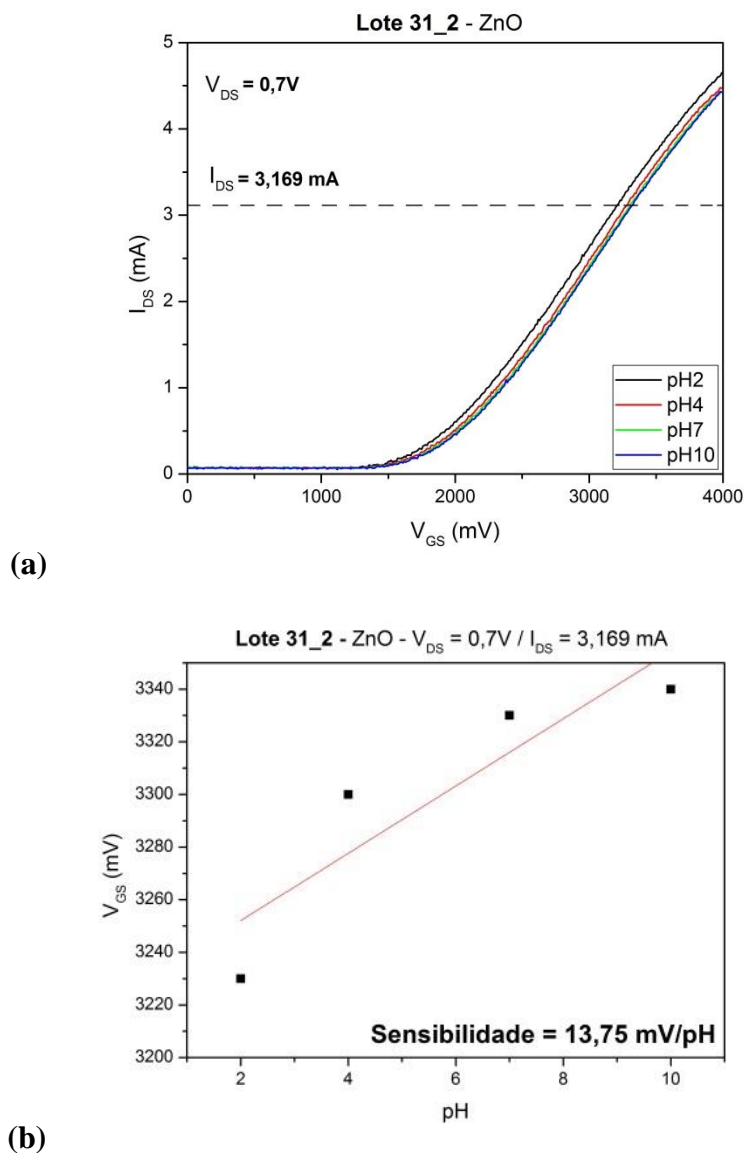
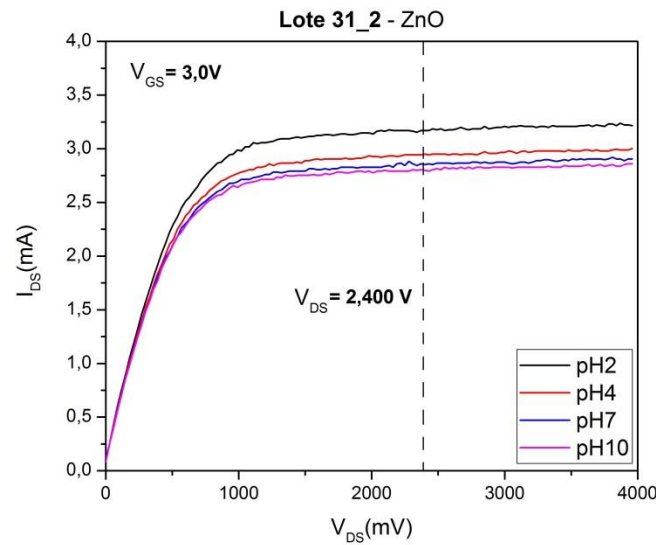


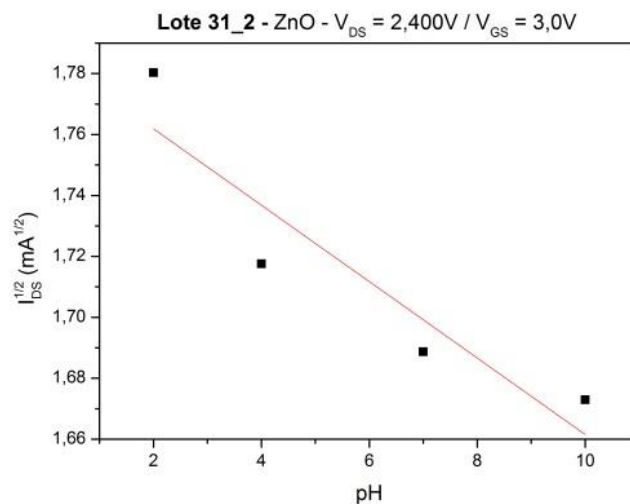
Figura 49 – (a) Variação das curvas de *Threshold* do filme de ZnO 31_2 em diferentes valores de pH e (b) variação de tensão de resposta em função do pH.

Na figura 49(a) é apresentado o gráfico de I_{DS} em função de V_{GS} para um filme de ZnO (Lote 31_2), fazendo V_{DS} igual a 0,7V. Estas curvas foram levantadas ao monitorarmos o valor de corrente entre dreno e fonte (I_{DS}) do EGFET, variando-se o

potencial entre porta e fonte (V_{GS}) de 0 a 4V. Foram realizadas medidas para quatro valores de pH (2, 4, 7 e 10), com o intuito de verificar o deslocamento ocasionado na curva devido à concentração de íons H^+ presentes na solução em teste. A faixa de medida é do pH 2 ao pH 10, visto que com valores de pH abaixo de 2 e acima de 10 observou-se a ocorrência de degradação do filme.



(a)



(b)

Figura 50 – (a) Curvas de saturação para diversos valores de pH e (b) linearização da reposta de corrente em função do pH do filme de ZnO 31_2.

Na figura 50(a) são apresentadas as curvas de saturação do filme de ZnO 31_2. Tais curvas são obtidas ao monitorarmos a corrente entre dreno e fonte (I_{DS}), enquanto o

potencial entre dreno e fonte (V_{DS}) varia de 0 a 4V. As curvas foram levantadas para os mesmos valores de pH das curvas de *Threshold* (2, 4, 7 e 10). Ainda na figura 50(b) é apresentada a linearização de I_{DS} em função do pH, fixando o valor de V_{DS} em 2,4V.

Como é possível observar nas curvas de *Threshold* do filme 31_2, as mesmas estão quase sobrepostas revelando assim uma baixa sensibilidade ao pH. Para encontrar a sensibilidade do filme ao pH, a partir das curvas de *Threshold* do EGFET, utilizamos a seguinte relação:

$$sensibilidade = \frac{V_T(EGFET) - V_T'(EGFET)}{pH - pH'} \quad (7)$$

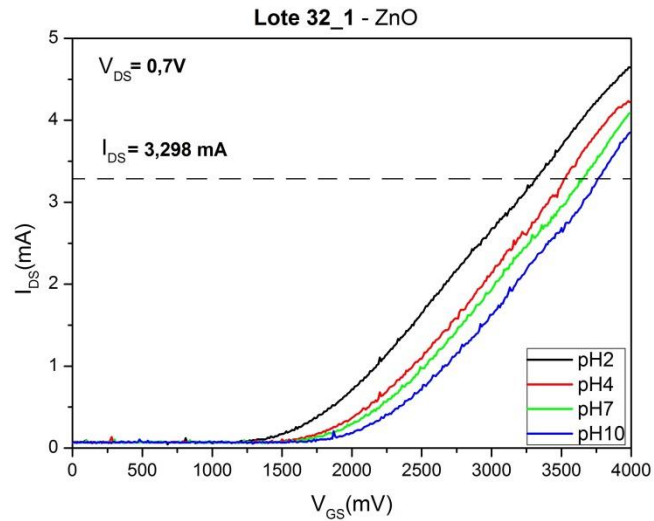
$$sensibilidade = \frac{\Delta V_T(EGFET)}{\Delta pH} \quad (8)$$

Nesse caso tem-se a sensibilidade de 13,75 mV/pH, com linearidade de 71% ao fixar o valor de I_{DS} em 3,169 mA, com faixa de medida entre o pH 2 e o pH 10.

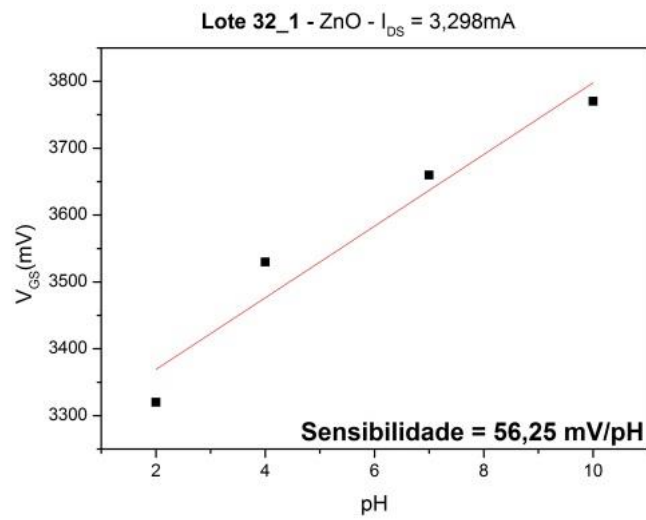
O próximo filme a ser analisado foi fabricado com os parâmetros de deposição mostrados no quadro 6:

Lote	32_1 - ZnO
Tensão (V)	- 1,1
Temperatura (°C)	80
Concentração da solução precursora	0,1mol.L ⁻¹ Zn(NO ₃) ₂
Tempo de deposição (s)	800

Quadro 6 – Parâmetros de deposição do filme de ZnO 32_1.

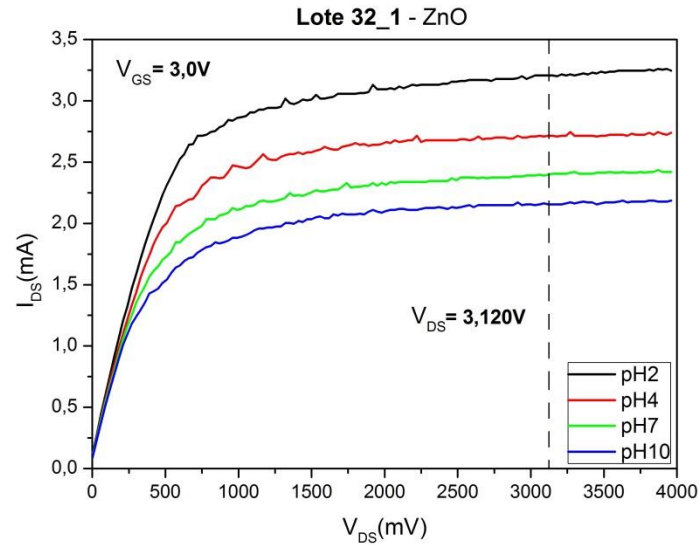


(a)

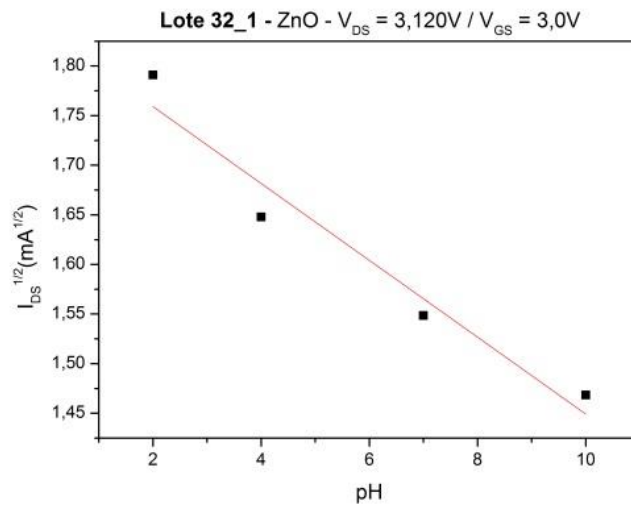


(b)

Figura 51 – (a) Variação das curvas de *Threshold* do filme de ZnO 32_1 em diferentes valores de pH e (b) variação de tensão de resposta em função do pH.



(a)



(b)

Figura 52 – (a) Curvas de saturação para diversos valores de pH e (b) linearização da reposta de corrente em função do pH do filme de ZnO 32_1.

As curvas de *Threshold* e Saturação, respectivamente figuras 51 e 52, apresentadas para o filme de ZnO 32_1 foram obtidas com os mesmos procedimentos apresentados para o filme 31_2. No caso do filme 32_1 verifica-se uma sensibilidade ao pH de 56,25 mV/pH, com linearidade de 91% e faixa de medida do pH 2 ao 10, ao fixar o valor de I_{DS} em 3,298 mA.

5.5.3 – Caracterização elétrica de Filmes de Al:ZnO

Nesta seção serão apresentadas as curvas características do EGFET obtidas utilizando filmes de Al:ZnO como membrana sensível. As curvas de *Threshold* e Saturação foram obtidas da mesma maneira que para os filmes de ZnO, como segue no quadro 7:

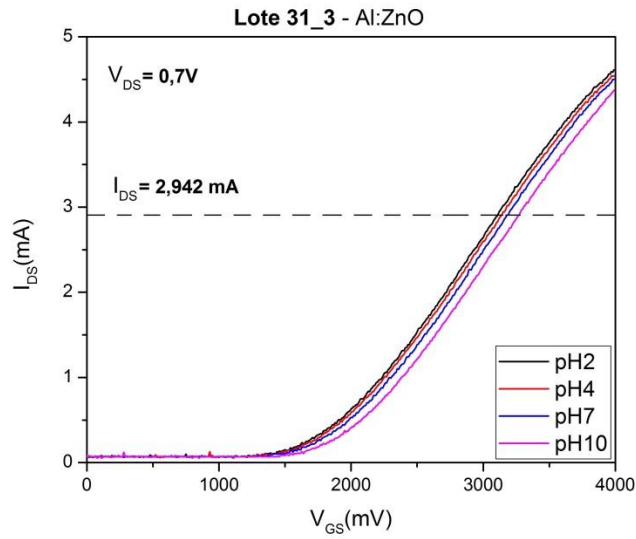
Curvas de Threshold	$V_{DS} = 0,7V$ (fixo)	$V_{GS} = 0$ a 4V
Curvas de Saturação	$V_{GS} = 3,0V$ (fixo)	$V_{DS} = 0$ a 4V

Quadro 7 – Tensões configuradas no EGFET para a medida de pH com filmes de Al:ZnO.

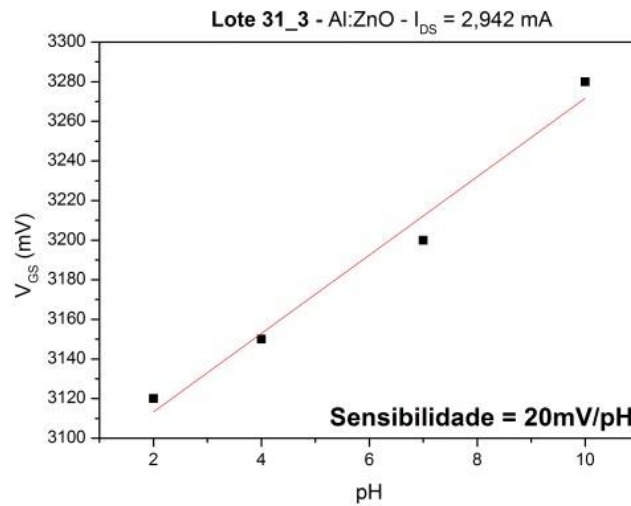
O primeiro filme de Al:ZnO a ser analisado foi fabricado com os seguintes parâmetros de deposição, conforme mostra o quadro 8:

Lote	31_3 – Al:ZnO
Tensão (V)	- 1,1
Temperatura (°C)	70
Concentração da solução precursora	$0,1\text{mol.L}^{-1} \text{Zn(NO}_3)_2 + 0,5\text{ mmol.L}^{-1} \text{Al(NO}_3)_3$
Tempo de deposição (s)	800

Quadro 8 – Parâmetros de deposição do filme de Al:ZnO 31_3.



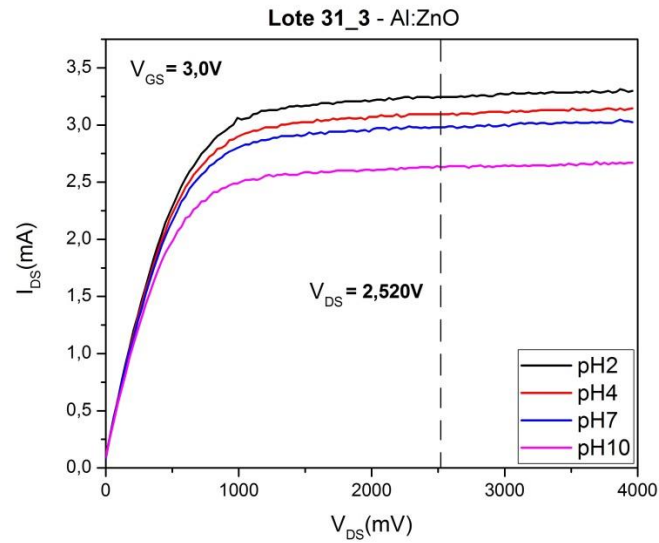
(a)



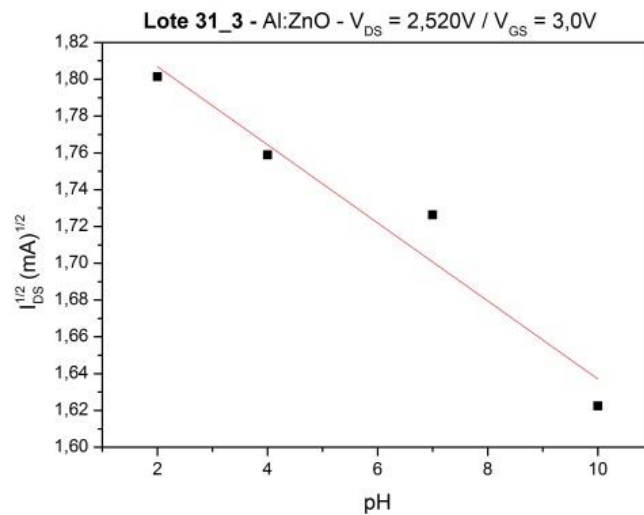
(b)

Figura 53 – (a) Variação das curvas de *Threshold* do filme de Al:ZnO 31_3 em diferentes valores de pH e (b) variação de tensão de resposta em função do pH.

Na figura 53(a) estão postas as curvas de *Threshold*, para valores de pH 2, 4, 7 e 10. O deslocamento observado nas curvas revela uma sensibilidade de 20 mV/pH e linearidade de 97%, ao fixar o valor de I_{DS} em 2,942 mA, conforme mostra a figura 53(b).



(a)



(b)

Figura 54 – (a) Curvas de saturação para diversos valores de pH e (b) linearização da resposta de corrente em função do pH do filme de Al:ZnO 31_3.

Na figura 54 é apresentado o gráfico (a) com as curvas de saturação do filme 31_3 e o gráfico (b) de linearização do mesmo.

O próximo filme de Al:ZnO a ser analisado foi fabricado com as seguintes configurações de deposição, conforme pode ser visto no quadro 9:

Lote	27_4 – Al:ZnO
Tensão (V)	-1,0
Temperatura (°C)	80
Concentração da solução precursora	0,1 mol.L ⁻¹ Zn(NO ₃) ₂ + 0,5 mmol.L ⁻¹ Al(NO ₃) ₃
Tempo de deposição (s)	800

Quadro 9 – Parâmetros de deposição do filme de Al:ZnO 27_4.

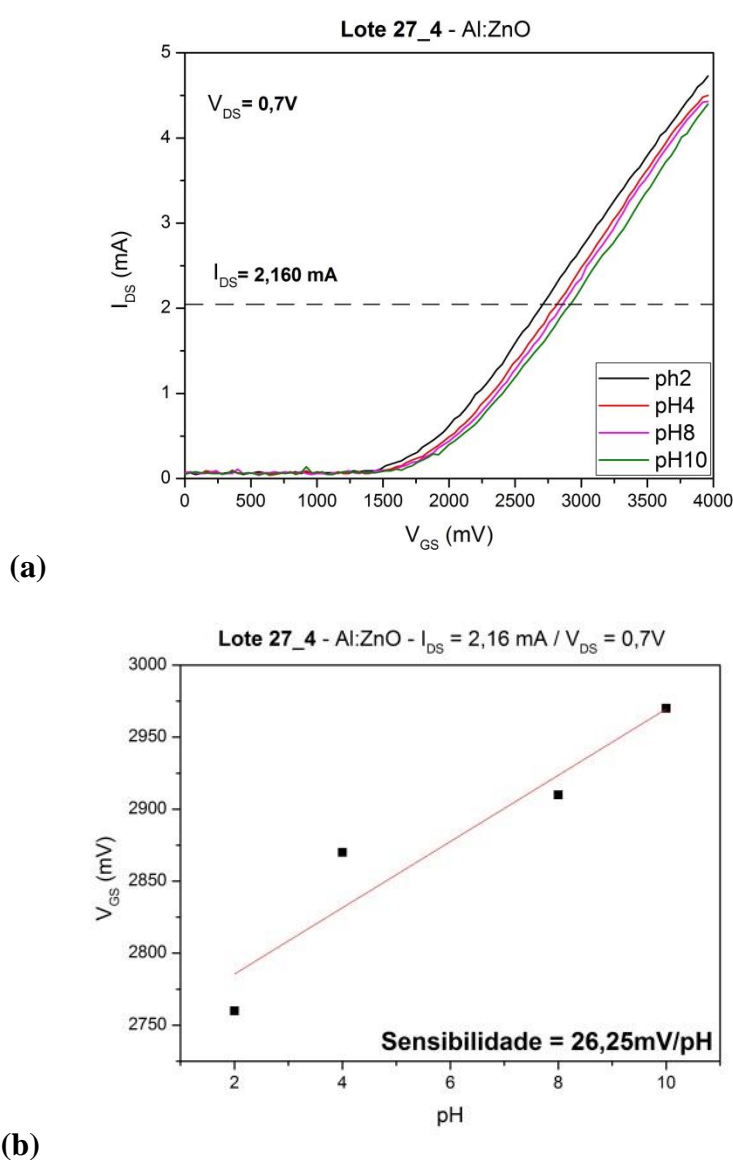
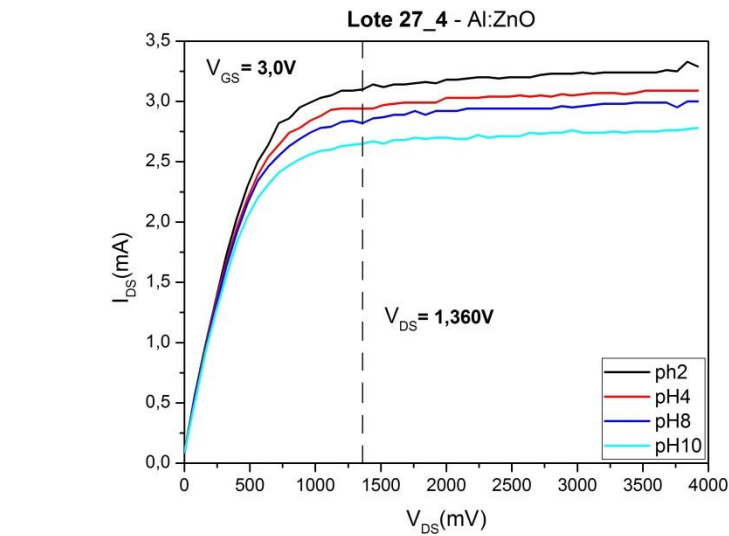
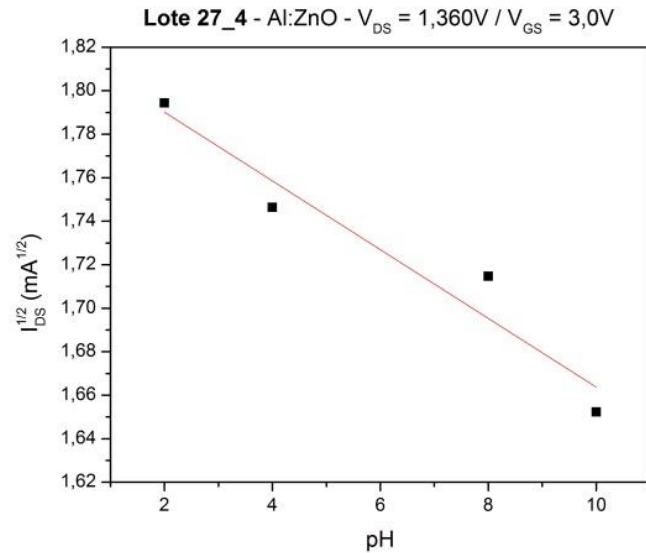


Figura 55 – (a) Variação das curvas de *Threshold* do filme de Al:ZnO 27_4 em diferentes valores de pH e (b) variação de tensão de resposta em função do pH.

No filme 27_4 foi medida uma sensibilidade ao pH de 26,25 mV/pH com linearidade de 85%, ao fixar I_{DS} em 2,16 mA, conforme pode ser visto na figura 55(b). Foram feitas medidas em soluções com pH 2, 4, 8 e 10. A faixa de medida de pH desse filme é também do pH 2 ao 10, apresentando degradação do filme para valores de pH fora dessa faixa.



(a)



(b)

Figura 56 – (a) Curvas de saturação para diversos valores de pH e (b) linearização da resposta de corrente em função do pH do filme de Al:ZnO 27_4.

Na figura 56 temos as curvas de saturação do filme 27_4 para cada valor de pH, bem como a linearização da resposta de corrente de dreno em função do pH.

Nesta análise de filmes de Al:ZnO podemos observar que também ocorre um aumento da sensibilidade com o aumento da temperatura de deposição, como nos filmes de ZnO. O filme eletrodepositado a 80°C apresentou sensibilidade de 26,25 mV/pH, já o filme fabricado a 70°C apresentou sensibilidade de 20mV/pH. Porém ambos apresentaram resposta inferior aos filmes de ZnO.

5.5.4 – Resumo dos resultados obtidos com a caracterização elétrica dos filmes

Os filmes de ZnO e Al:ZnO fabricados com temperaturas abaixo de 70°C apresentaram degradação ao entrarem em contato com as soluções de prova, não permitindo assim caracterizar o EGFET como sensor de pH.

Neste trabalho a faixa de medida foi do pH 2 ao pH 10, dado que ocorreu a degradação dos filmes para valores fora dessa faixa. Os filmes fabricados a 50°C e 60°C se deterioraram ao entrarem em contato com a solução de prova durante a caracterização elétrica dos mesmos. Tal fato pode estar ligado à morfologia dos filmes, que apresentam poros na superfície quanto menor a temperatura de deposição. Como visto nas micrografias, nos filmes fabricados a 70°C e 80°C não há a indicação de porosidade em suas superfícies. Ainda nesse viés, há na literatura indicação de que a dopagem do ZnO com Tântalo (Ta:ZnO) pode ampliar a faixa de medida de pH, atingindo valores que vão do pH 1,3 ao pH 12, sem ocorrer degradação dos filmes, com sensibilidade de 41,56 mV/pH [53].

No quadro 10 são apresentadas as sensibilidades obtidas com cada filme analisado durante a caracterização elétrica para as medidas de pH deste trabalho.

Filme	Composição	Temperatura de deposição	Sensibilidade ao pH	Linearidade
31_2	ZnO	70°C	13,75 mV/pH	71%
32_1	ZnO	80°C	56,25 mV/pH	91%
31_3	Al:ZnO	70°C	20 mV/pH	97%
27_4	Al:ZnO	80°C	26,25 mV/pH	85%

Quadro 10 – Filmes de ZnO e Al:ZnO analisados no trabalho e suas respectivas sensibilidades ao pH.

A ausência de poros nos filmes evita o contato das soluções de prova com o substrato, fato que também pode estar ligado aos resultados obtidos com as medidas de pH, nos quais os filmes eletrodepositados a 80°C obtiveram melhor desempenho, conforme visto no quadro 10.

6 – Conclusão

Objetivou-se com o presente trabalho, realizar pesquisas para o desenvolvimento da fabricação de filmes finos baseados em Óxido de Zinco, através da técnica de eletrodeposição potencioestática, para a aplicação como sensores de pH, utilizando semicondutores do tipo EGFET. Os filmes fabricados durante o trabalho foram depositados em substrato de FTO, dada a necessidade de se ter um material condutor servindo como eletrodo de trabalho durante o processo de eletrodeposição.

Diante do número crescente de publicações dos últimos anos na área de medida de pH utilizando semicondutores de efeito de campo (pH-FET's), foram desenvolvidos ao longo desse trabalho a técnica de fabricação de filmes finos de ZnO e Al:ZnO através da eletrodeposição potencioestática, a caracterização morfológica e composicional dos filmes produzidos e a aplicação dos mesmos como sensores de pH, utilizando semicondutor do tipo EGFET.

A eletrodeposição potencioestática foi escolhida como método de fabricação dos filmes dada a simplicidade do processo se comparada com outras técnicas, o baixo custo dos equipamentos e reagentes, a facilidade de deposição de material em grandes áreas, além de permitir a produção em escala. Depositar filmes em escala possibilita a verificação da reprodutibilidade na fabricação dos filmes e viabiliza a investigação dos fatores de deposição que melhoram o desempenho dos filmes como sensores de pH.

Antes de iniciar o processo de eletrodeposição foi realizado um procedimento de limpeza do substrato (FTO) para que o mesmo pudesse receber o filme fino. As curvas de voltametria serviram de guia para escolher o melhor potencial de deposição dos filmes. O tempo de deposição e a concentração da solução precursora foram definidos através de consulta a literatura. Com o potencial de deposição, a concentração da solução e o tempo de deposição definidos, foram fabricados filmes variando apenas a temperatura de fabricação (50°C, 60°C, 70°C e 80°C).

Com a fabricação concluída passamos a etapa de caracterização elementar e morfológica dos filmes produzidos. Os filmes foram caracterizados utilizando as técnicas de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia por energia dispersiva. Nesta etapa foi possível confirmar a deposição de ZnO e

Al:ZnO, verificar a morfologia dos filmes para cada valor de temperatura de fabricação, além de possibilitar a confirmação da estequiometria dos mesmos.

O hardware utilizado para a eletrodeposição e para a medida de pH foi desenvolvido pelo grupo do LEPS-CBPF. As contribuições deste trabalho para o sistema de fabricação de filmes finos foram o desenvolvimento do software visual de comando e controle, em plataforma *Windows*, e a implementação das rotinas de deposição e voltametria no *firmware* do microcontrolador. Os resultados obtidos com a caracterização demonstram que o sistema de fabricação de filmes utilizado no trabalho é capaz de depositar óxido de Zinco e óxido de Zinco dopado com Alumínio, como filmes finos, em substratos de FTO, dessa maneira validando seu funcionamento.

Em seguida, foi iniciada a caracterização elétrica dos filmes, aplicados como membrana sensível em um semicondutor do tipo EGFET, a fim de verificar a sensibilidade dos mesmos ao pH. Este estudo revelou que os filmes de ZnO produzidos atingiram uma sensibilidade máxima de 56,25 mV/pH, corroborando com os resultados encontrados na literatura. Já os filmes de ZnO dopados com Alumínio atingiram a sensibilidade máxima de 26,25 mV/pH. Estes resultados foram obtidos tanto para os filmes de ZnO quanto para os de Al:ZnO que foram produzidos com temperatura de deposição de 80°C, com faixa de medida do pH 2 ao pH 10, dado que para valores de pH fora dessa faixa observou-se a degradação dos mesmos.

Os filmes fabricados com temperaturas de 50°C e 60°C apresentaram deterioração ao entrarem em contato com as soluções de prova de pH, não permitindo concluir a caracterização elétrica dos mesmos como sensores de pH. Tal fato pode estar ligado a morfologia dos filmes, que apresentaram poros em sua superfície quanto menor a temperatura de deposição, dificultando assim a aderência do filme ao substrato.

Os resultados obtidos mostram que os filmes dopados com Alumínio não apresentaram melhora na sensibilidade ao pH se comparados com os filmes de ZnO. Fica como proposta de prosseguimento às pesquisas realizadas neste trabalho a investigação da condutividade dos filmes dopados, visto que a elevação da condutividade é o principal objetivo da dopagem dos mesmos. Outra proposta para prosseguimento das pesquisas é a tentativa de dopagem do ZnO com outros materiais, a fim de verificar a melhora na sensibilidade e aumentar a faixa de medida de pH. Por fim, segue também como sugestão o desenvolvimento de um sistema em placa única,

alimentado via porta USB, capaz de realizar a fabricação por eletrodeposição, levantar as curvas de voltametria e efetuar a caracterização elétrica dos filmes, conectados ao EGFET, como sensores de pH.

Referências Bibliográficas

- [1] GAMA, P.; AFONSO, J. C. **De Svante Arrhenius ao peagâmetro digital: 100 anos de medida de acidez.** Química Nova, nº 1, pág. 232-239, 2007.
- [2] SCHNEIDER, L. A. et al. **Influence of pH on wound-healing: a new perspective for wound-therapy?** Archives of Dermatological Research – Springer, nº 298, pág. 413-420, 2007
- [3] Inmetro. **A importância da medição de pH.** Disponível em: <<http://www.inmetro.gov.br/metcientifica/quimica/definicao.asp>> Acesso em: 20 de julho de 2018.
- [4] ZUAZNABAR-GARDONA, J. C.; FRAGOSO, A. **A wide-range solid state potentiometric pH sensor based on poly-dopamine coated carbono nano-onion electrodes.** Sensors & Actuators B: Chemical, nº 273, pág. 664-671, 2018.
- [5] SZMACINSKI, H.; LAKOWICZ, J. R. **Optical measurements of pH using fluorescence lifetimes and phase-modulation fluorometry.** Analytical Chemistry, nº 13, pág. 1668-1674, 1993.
- [6] ARIDA, H. A.; AL-HAJRY, A.; MAGHRABI, I. A. **A novel solid-state copper (II) thin-film micro-sensor based on organic membrane and titanium dioxide nano-composites.** Internacional Journal of Electrochemical Science, nº 9, pág. 426-434, 2014.
- [7] BERGVELD, P. **Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements.** IEEE Transactions on Bio-medical Engineering, pág. 70-71, 1970.
- [8] ABDOLKADER, T. M.; ALAHDAL, A. G. **Performance optimization of single-layer and double-layer high-k gate nanoscale ion-sensitive field-effect transistors.** Sensors & Actuators B, nº 259, pág. 36-43, 2018.
- [9] SURMALYAN, A. V. **Surface potential behavior in ISFET based bio-chemical sensors.** Armenian Journal of Physics, nº 5, pág. 194-202, 2012.
- [10] ABDOLKADER, T. M. et al. **ISFET pH-sensor sensitivity extraction using conventional MOSFET simulation tools.** Internacional Journal of Chemical Engineering and Applications, nº 5, pág. 346-351, 2015.

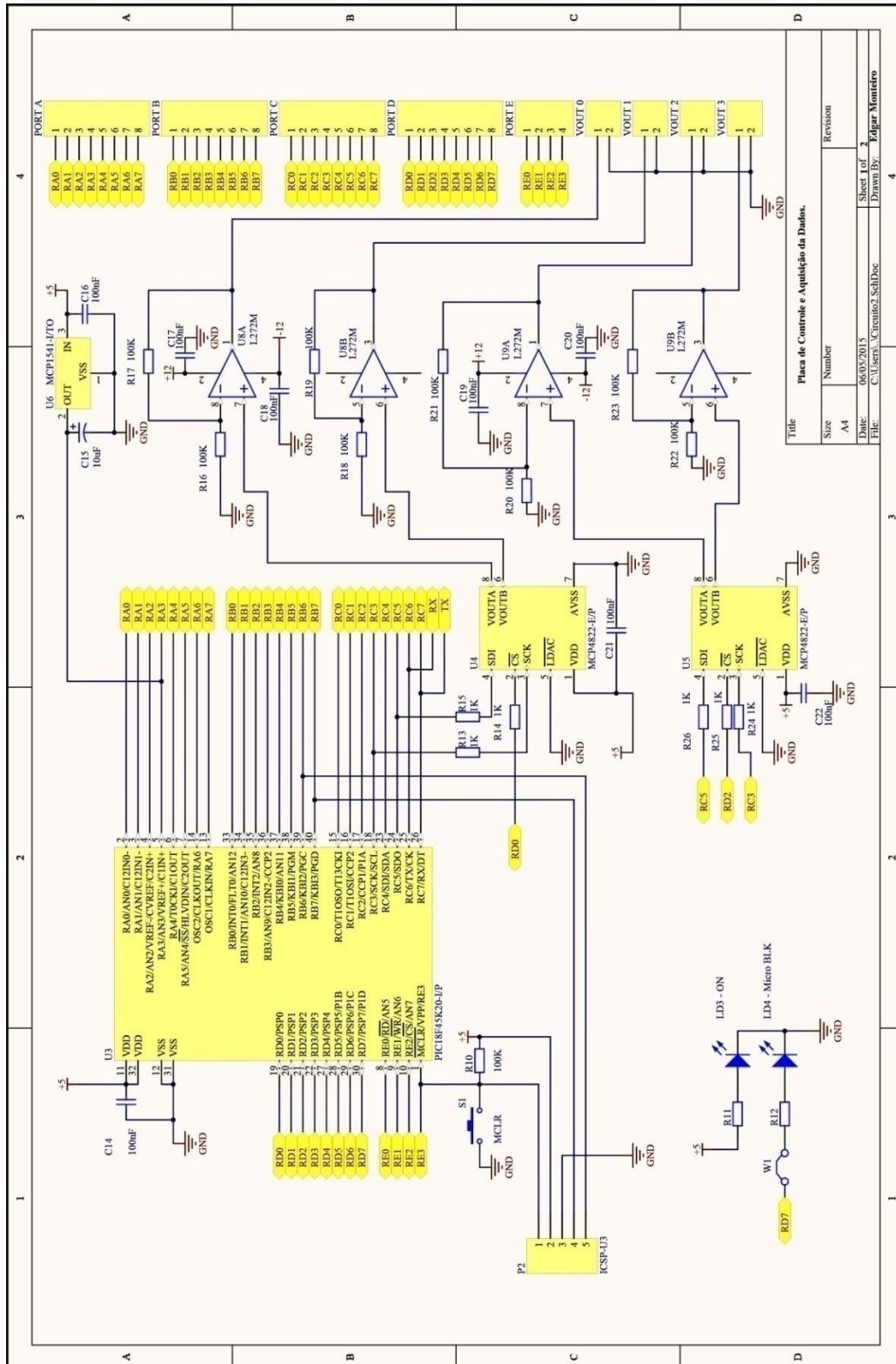
- [11] SPIEGEL, J. V. D. et al. **The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe.** Sensors and Actuators, n° 4, pág. 291-298, 1983.
- [12] CHO, W-J.; LIM, C-M. **Sensing properties of separative paper-based extended-gate ion-sensitive field-effect transistor for cost effective pH sensor applications.** Solid-State Electronics, n° 140, pág. 96-99, 2018.
- [13] YIN, L-T. et al. **Separate structure extended gate H⁺-ion sensitive field effect transistor on a glass substrate.** Sensors & Actuators B, n° 71, pág. 106-111, 2000.
- [14] AHMED, N. M. et al. **Characteristics of extended-gate field-effect transistor (EGFET) based on porous n-type (111) silicon for use in pH sensors.** Journal of Electronic Materials, n° 46, pág. 1-10, 2017.
- [15] VAN HAL, R. E. G.; EIJKEL, J. C. T.; BERGVELD, P. **A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces.** Advances in Colloid Interface Science, n° 69, pág. 31-62, 1996.
- [16] GUIDELLI, E. J.; GUERRA, E. M.; MULATO, M. **V₂O₅/WO₃ mixed oxide films as pH-EGFET sensor: sequential re-usage and fabrication volume analysis.** ECS Journal of Solid State Science and Technology, n° 3, pág. N39-N44, 2012.
- [17] DAS, A. et al. **Highly sensitive palladium oxide thin film extended gate FETs as pH sensor.** Sensors & Actuators B: Chemical, n° 205, pág. 199-205, 2014.
- [18] BATISTA, P. D. et al. **SnO₂ extended gate field-effect transistors as pH sensor.** Brazilian Journal of Physics, n° 2A, pág. 478-481, 2006.
- [19] SABAH, F. A. et al. **Influence of CuS membrane annealing time on the sensitivity of EGFET pH sensor.** Materials Science in Semiconductor Processing, n° 71, pág. 217-225, 2017.
- [20] ZHANG, M. et al. **Extended gate field effect transistor using GaN/Si hybrids nanostructures for pH sensor.** Nano: Brief Reports and Reviews, n° 9, 2017.
- [21] ABD-ALGHAFOUR, N. M. et al. **High sensitivity extended gate effect transistor based on V₂O₅ nanorods.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, n° 28, pág. 1364-1369, 2017.

- [22] YUSOF, K. A. et al. **EGFET pH sensor performance dependence on sputtered TiO₂ sensing membrane deposition temperature**. Hindawi Journal of Sensors, 2016.
- [23] LIN, F. et al. **Preparation and characterization of Nickel oxide-based EGFET pH sensors**. 2015 Ninth International Conference on Sensing Technology, pág. 402-405, 2015.
- [24] NEWTON, M. C.; WARBURTON, P. A. **ZnO tetrapods nanocrystals**. Materials Today, n° 5, pág. 50-54, 2007.
- [25] SHANMUGAM, N. R.; MUTHUKUMAR, S.; PRASAD, S. **A review on ZnO-based biosensors for cardiac biomarker detection**. Future Science OA, 2017.
- [26] HUANG, J.; YIN, Z.; ZHENG, Q. **Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells**. Energy & Environmental Science, n° 4, pág. 3861-3877, 2011.
- [27] GAL, D.; HODES, G.; LINCOT, D.; SCHOCK, H-W. **Electrochemical deposition of Zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thin film solar cells**. Thin Solid Films, n° 361-362, pág. 79-83, 2000.
- [28] THANH, P. V. et al. **Zinc oxide nanorods grown on printed circuit board for extended-gate field-effect transistor pH sensor**. Journal of Electronic Materials, n° 6, pág. 3732-3737, 2017.
- [29] ROSLI, A. B. et al. **Deposition temperature dependence of ZnO nanostructures growth using TCVD for EGFET pH sensor**. IEEE Regional Symposium on Micro and Nanoelectronics (RSM), pág. 175-178, 2017.
- [30] CHIU, Y-S.; TSENG, C-Y.; LEE, C-T. **Nanostructured EGFET pH sensors with surfasse-passivated ZnO thin-film and nanorod array**. IEEE Sensors Journal, n° 5, pág. 930-934, 2012.
- [31] BATISTA, P. D.; MULATO, M. **ZnO extended-gate field-effect transistors as pH sensors**. Applied Physics Letters, n° 87, 2005.
- [32] MAHALINGAM, T. et al. **Electrodeposition and characterization transparent ZnO thin films**. Solar Energy Materials & Solar Cells, n° 88, pág. 227-235, 2005.
- [33] LV, J. et al. **Rectifying properties of ZnO thin films deposited on FTO by electrodeposition technique**. Applied Surface Science, n° 366, pág. 348-352, 2016.

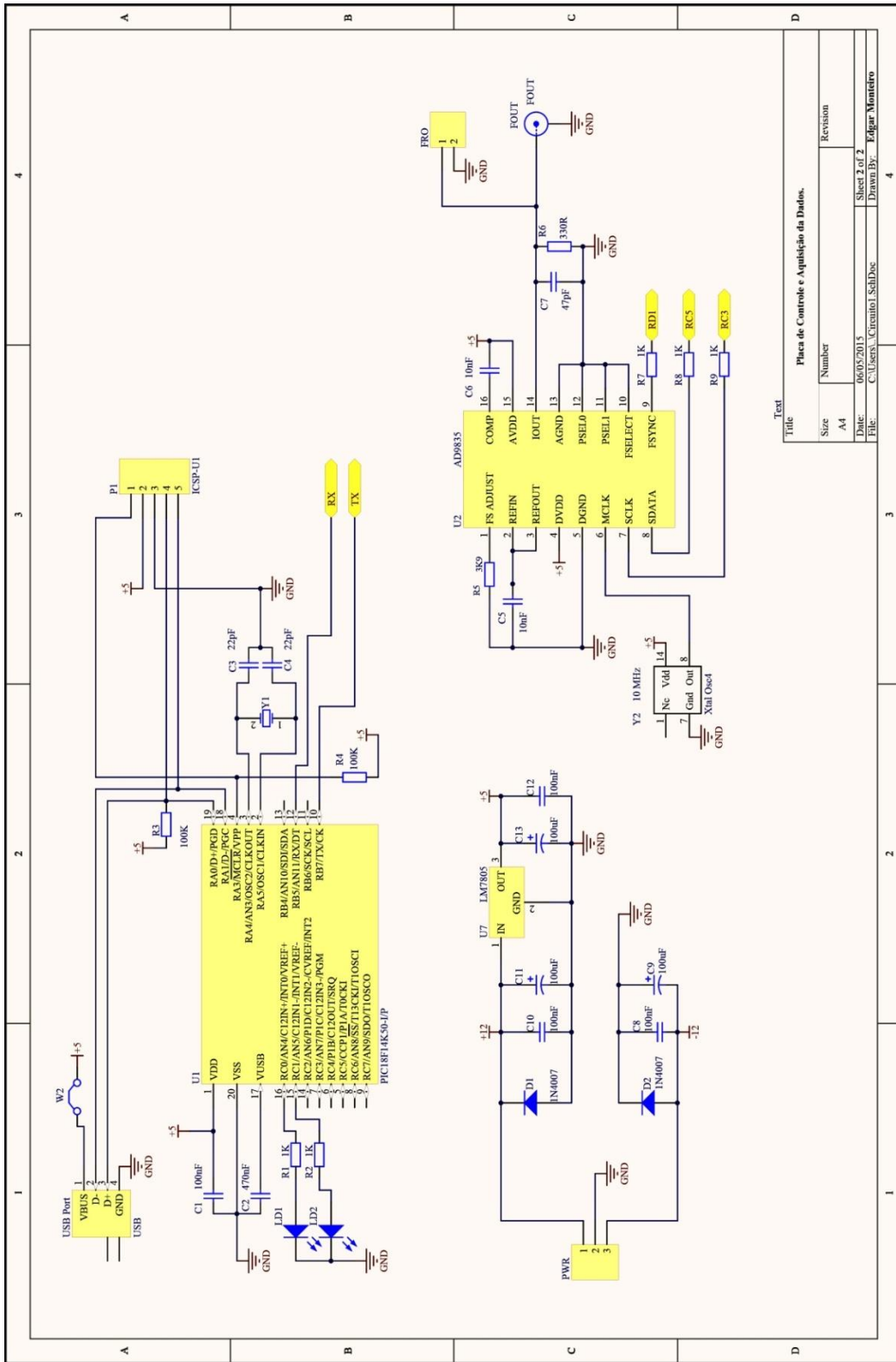
- [34] PULLANO, S. A. et al. **EGFET-based sensors for bioanalytical applications: a review**. Sensors Journal, nº 18, 2018.
- [35] BAKA, O. et al. **Growth and properties of electrodeposited transparent Al-doped ZnO nanostructures**. Journal of the Korean Physical Society, nº 12, pág. L2011-L2014, 2015.
- [36] WANG, R-C.; LIU, C-P.; HUANG, J-L. **Single-crystalline AlZnO nanowires/nanotubes synthesized at low temperature**. Applied Physics Letters, nº 88, 2006.
- [37] CHEN, J. et al. **Electrochemical deposition of Al-doped ZnO transparent conducting nanowire arrays for thin-film solar cells electrodes**. Materials Letters, nº 117, pág. 162-164, 2014.
- [38] SIELMANN, C. et al. **Thick-film electrochemical growth of Al-doped Zinc oxide**. Journal of Applied Electrochemistry, pág. 85-93, 2016.
- [39] SILVA, E. M. **Sistema eletrônico para a produção e caracterização de sensores de pH baseados em dispositivos semicondutores do tipo EGFET**. 87 f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2015.
- [40] SILVA, E. M.; BATISTA, P. D. **Apresentação de uma ferramenta tecnológica para a caracterização elétrica de sensores de pH do tipo EGFET**. Notas Técnicas, nº 1, pág. 1-7, 2016.
- [41] SILVA, E. M.; BATISTA, P. D. **Desenvolvimento de um sistema de eletrodeposição de filmes finos de ZnO para EGFET como sensor de pH**. Notas Técnicas, nº 1, pág. 31-37, 2017.
- [42] ARAGONÈS, A. C. et al. **Study and improvement of Aluminium doped ZnO thin films: limits and advantages**. Electrochimica Acta, nº 109, pág. 117-124, 2013.
- [43] HICHOU, A. E. et al. **Structural and spectroscopic ellipsometry characterization for electrodeposited ZnO growth at different Hydrogen peroxide concentration**. Thin Solid Films, nº 518, pág. 4150-4155, 2010.
- [44] AHMED, N. A. et al. **New insight into the mechanism of cathodic electrodeposition of Zinc oxide thin films onto vitreous carbon**. Electrochimica Acta, nº 94, pág. 238-244, 2013.

- [45] ATOURKI, L. et al. **Characterization of nanostructured ZnO grown by linear sweep voltametry.** Solar Energy Materials & Solar Cells, n° 148, pág. 20-24, 2016.
- [46] ZAK, A. K. et al. **Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles.** International Journal of Nanomedicine, n° 6, pág. 1399-1403, 2011.
- [47] SALIANI, M.; JALAL, R.; GOHARSHADI, E. K. **Effects of pH and temperature on antibacterial activity of Zinc oxide nanofluid against Escherichia coli O157:H7 and Staphylococcus aureus.** Jundishapur Journal of Microbiology, n° 8, 2015.
- [48] ARIOSIA, D. et al. **Texture vs morphology in ZnO nano-rods: on the X-ray diffraction characterization of electrochemically grown samples.** Journal of Applied Physics, n° 110, 2011.
- [49] HAMEDANI, N. F.; FARZANEH, F. **Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (Wurtzite) structure in water using microwave irradiation.** Journal of Sciences of Islamic Republic of Iran, n° 17, pág. 231-234, 2006.
- [50] GAUTIER, P. et al. **Effect of growth temperature on the electrodeposition of Zinc oxide layers on diamond surfaces.** Diamond & Related Materials, n° 62, pág. 1-6, 2016.
- [51] BAKA, O. et al. **Effect of Al concentrations on the electrodeposition and properties of transparent Al-doped ZnO thin films.** Journal of Materials Science: Materials in Electronics, n° 25, pág. 1761-1769, 2014.
- [52] OH, D. et al. **Structural and optical properties of ZnO nanostructures electrochemically synthesized on AZO/Ag/AZO-multilayer-film-coated polyethersulfone substrates.** Journal of the Korean Physical Society, n° 10, pág. 1695-1699, 2012.
- [53] CHIU, Y-S. et al. **Wide linear sensing sensors using ZnO:Ta extended-gate field-effect transistors.** Sensors & Actuators B: Chemical, n° 188, pág. 944-948, 2013.

Anexo 1 – Esquema eletrônico da placa de controle e aquisição de dados (Javanês 1.0)



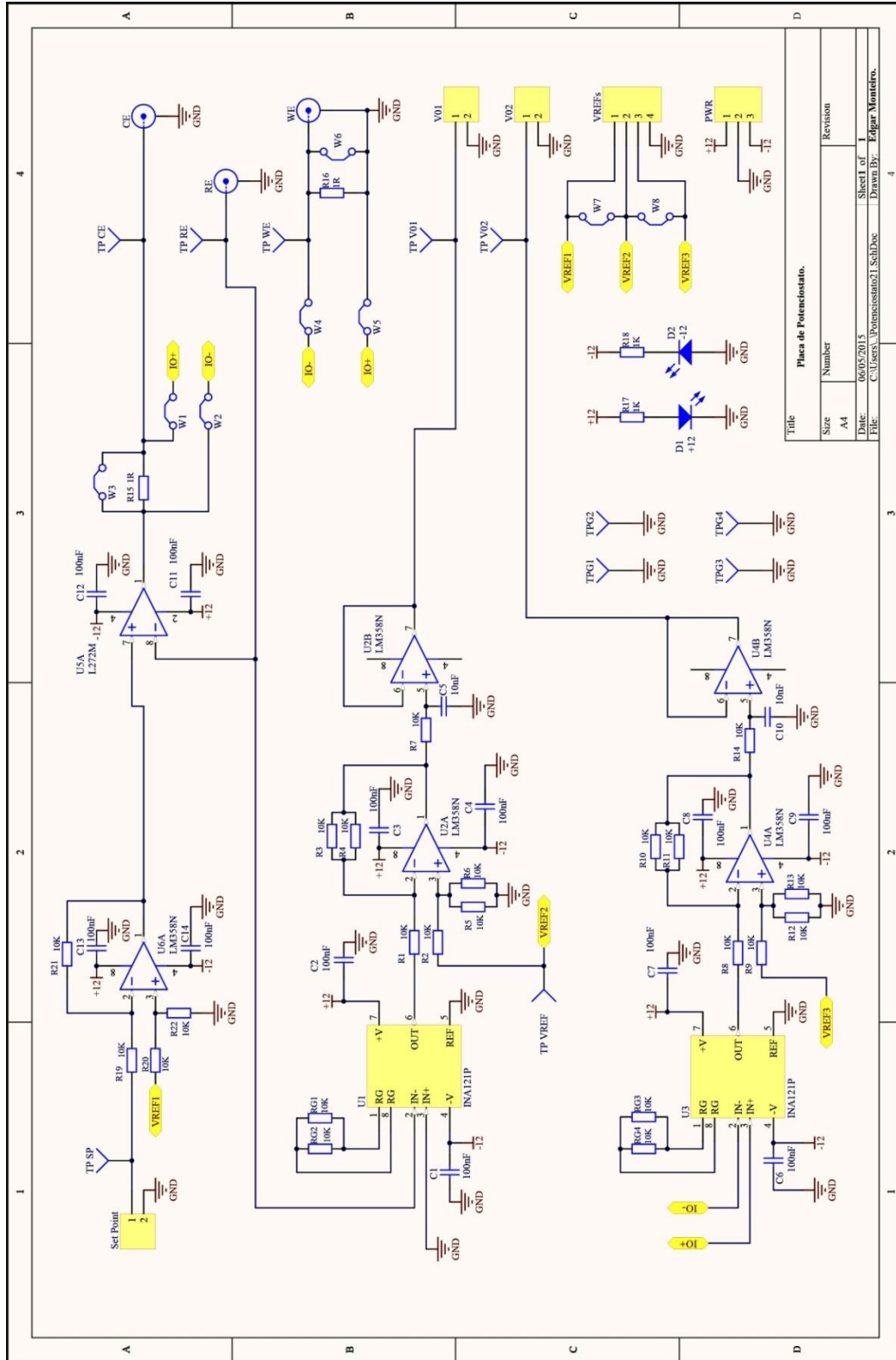
Title			
Placa de Controle e Aquisição de Dados.			
Size	Number	Revision	
A4			
Date:	06/05/2015	Sheet 1 of 2	Drawn By: Edgar Monteiro
File:	C:\Users\Clemente2\SchDoc		



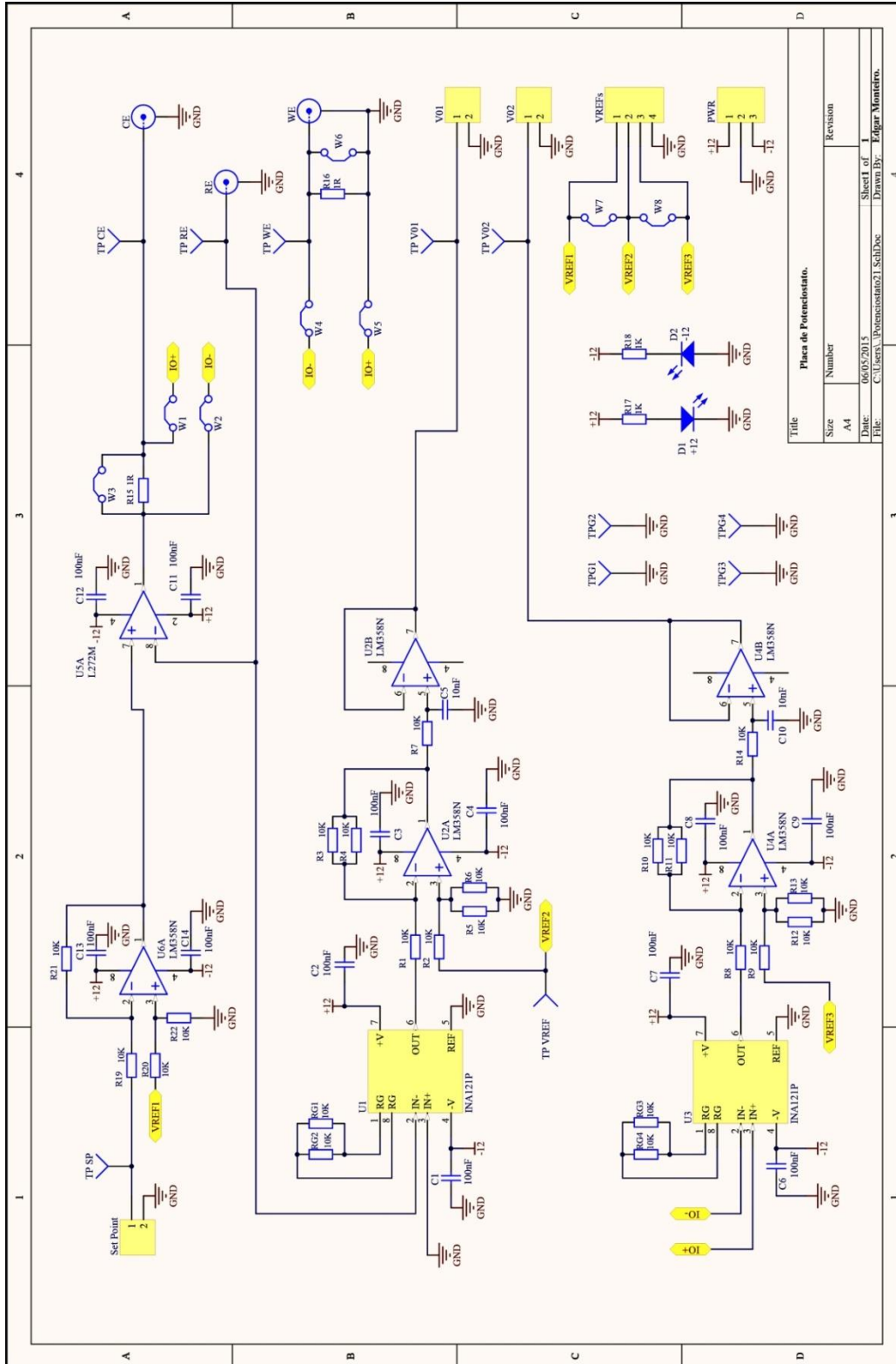
Text

Title		Placa de Controle e Aquisição de Dados.	
Size	Number	Revision	
A4			
Date:	06/05/2015	Sheet 2 of 2	
File:	C:\Users\... \Circuito I_Sch.Dwg	Drawn By: Edgard Monteiro	

Anexo 2 – Esquema eletrônico da placa de interface analógica (Potenciostato)



Anexo 3 – Esquema eletrônico da placa de medida de pH



Apêndice 1 – Firmware principal do Microcontrolador (PIC18F45K20) embarcado na placa de controle e aquisição de dados (Javanês 1.0)

```
////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////
//      Institute :Physics Brazilian Research Center                               //
//      Autores   :José Antonio Fontes de C. R. Rodrigues e Pablo Diniz Batista //
//      Date     :05/01/2018                                                    //
////////////////////////////////////////////////////////////////////////////////

#include "p18f45k20.h"
#include "delays.h"
#include "driver.h"

#pragma code

void InitHardware (void);
void Run          (void);

void Process_RS232(void);
void Send_Byte_RS232 (unsigned char byte);

unsigned char BUFFER_POS = 0;
unsigned char BUFFER_SERIAL[5];
unsigned char bytetempo1, bytetempo2, AdcRead = 1;

int passo = 1;

void Run_Exemplo_Ecco(void);

int timer_out = 0;
```

```
void Voltametria (void);  
void S_V (char canal, char ganho, char dac, unsigned int v);
```

```
#define CANAL_A 0  
#define CANAL_B 1  
#define GANHO_1 0  
#define GANHO_2 1  
#define DAC_1 0  
#define DAC_2 1
```

```
char Start_Voltametria = 0;  
char Start_Deposicao = 0;
```

```
unsigned int Config_V_SET = 0;  
unsigned int Config_V_REF = 2000;  
unsigned int Config_M = 400;  
unsigned int Config_V_S = 10; // Passo  
unsigned int Config_T = 100;
```

```
void Deposicao (void);
```

```
//-----  
void main(void)  
{  
    unsigned char i,j;  
    unsigned char set_ref = 0;  
  
    InitHardware();  
    i = 0; j = 0;  
    LATDbits.LATD7 = 0;  
  
    S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_2, 0);  
    S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_1, 0);
```

```

LATDbits.LATD7 = 0;

while(1)
{
    if ( PIR1bits.RCIF == 1)
    {
        Process_RS232();
    }
    i ++;
    if ( i > 250 )
    {
        i = 0;
        j++;
        if ( j >= 100 )
        {
            j = 0;
            S_V (CANAL_B, GANHO_2, DAC_2, 1000); // para VREF3 do Voltmetro e Amperimetro
            LATDbits.LATD7 = ~LATDbits.LATD7;
            if ( timer_out++ > 10 )
            {
                timer_out = 0;
                BUFFER_POS = 0;
            }
        }
    }
    if ( Start_Voltametria == 1 )
    {
        Voltametria();
        Start_Voltametria = 0 ;
    }
    if ( Start_Deposicao == 1 )
    {
        Deposicao();
        Start_Deposicao = 0;
    }
}

```

```

}
//-----
void Process_RS232(void)
{
    union{
        unsigned int word;
        unsigned char byte[2];
    }a_temp;

    unsigned char temp,a,b,v,r;
    unsigned char byte1,byte2;

    temp = RCREG;
    BUFFER_SERIAL[BUFFER_POS++] = temp;
    while(PIR1bits.TXIF == 0);
    TXREG = temp;

    TMR0H = 0xC0;
    TMR0L = 0xFF;
    while(INTCONbits.TMR0IF==0);
    INTCONbits.TMR0IF = 0;

    timer_out = 0;
    if ( BUFFER_POS == 4 )
    {
        BUFFER_POS = 0;
        r = 0xCC;
        if ( BUFFER_SERIAL[3] == '\n' )
        {
            v = 0;
            byte1 = (unsigned char) BUFFER_SERIAL[1];
            byte2 = (unsigned char) BUFFER_SERIAL[2];
            r = 0xAA;
            switch ( BUFFER_SERIAL [0] )

```

```

{
case 'A': //comando para voltametria
    if ( BUFFER_SERIAL[1] == 1 )
        Start_Voltametria = 1;
    else
        Start_Voltametria = 0;
break;
case 'C': // comando para depositar.
    if ( BUFFER_SERIAL[1] == 1 )
        Start_Deposicao = 1;
    else
        Start_Deposicao = 0;
    break;
case 'D':
    a_temp.byte[0] = byte1;
    a_temp.byte[1] = byte2;
    Config_V_REF    = a_temp.word;
    break;
case 'E':
    a_temp.byte[0] = byte1;
    a_temp.byte[1] = byte2;
    Config_V_SET    = a_temp.word ;
    break;
case 'F':
    a_temp.byte[0] = byte1;
    a_temp.byte[1] = byte2;
    Config_V_S      = a_temp.word ;
    break;
case 'G':
    a_temp.byte[0] = byte1;
    a_temp.byte[1] = byte2;
    Config_M        = a_temp.word ;
    break;
case 'H':
    a_temp.byte[0] = byte1;
    a_temp.byte[1] = byte2;

```

```

        Config_T      = a_temp.word ;
        break;
    default :
        r = 0xCC;
        break;
    }
}
while(PIR1bits.TXIF == 0);
TXREG = r ;
}
}
//-----
//-----

void Deposicao (void)
{
    unsigned char a,i = 0,j=0;
    unsigned char BYTE[6];

    union
    {
        unsigned char byte[2];
        unsigned int  word, a;
    }temp,shift;

    unsigned int escada = 2000;

    BYTE[0] = '#';
    BYTE[5] = '\n';

    do
    {
        S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_2, Config_V_REF ); // para Tensão VRF1
    }
}

```

```

S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_1, Config_V_SET ); // para Tensão V_SET

temp.word = 0;
for ( i = 0; i < 5; i++)
    temp.word += ADC_Convert() ;
temp.word = temp.word / 5;

shift.word = Config_V_SET;

BYTE[1] = shift.byte[0];
BYTE[2] = shift.byte[1];
BYTE[3] = temp.byte[0];
BYTE[4] = temp.byte[1];

// Envia a tensão setada e a tensão lida em um dos canais.
for ( i =0; i < 6 ; i ++)
{
    while(PIR1bits.TXIF == 0);
    TXREG = BYTE[i];
}
if ( PIR1bits.RCIF == 1)
{
    a = RCREG;
    break;
}
}while(1);

S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_2, 0 ); // para Tensão VRF1
S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_1, 0 ); // para Tensão V_SET
Delay10KTCYx (20);
}

void Voltametria (void)
{
    //TIMER0 = > cLock = 16 Mhz de 0 até 0xFFFF -> 16 ms
    unsigned int v = 0,cont,z;

```

```

unsigned char i = 0,j=0,sobe,byte_a;

    unsigned char BYTE[6];

union
{
    unsigned char byte[2];
    unsigned int  word, a;
}temp,shift;

BYTE[0] = '#';
    BYTE[5] = '\n';

    sobe = 1;
passo = Config_V_S;
v      = Config_V_SET;
    for( j = 0; j < 2; j ++)
{
    for ( z = 0; z < Config_M ;z ++ )
    {
        S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_2, Config_V_REF ); // pra Tensão VRF1

        S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_1, v );

        temp.word = 0;
        for ( i = 0; i < 5; i++)
            temp.word += ADC_Convert();
        temp.word = temp.word / 5;

        Delay10KTCYx (Config_T);
        shift.word = v;

        BYTE[1] = shift.byte[0];
        BYTE[2] = shift.byte[1];
        BYTE[3] = temp.byte[0];
        BYTE[4] = temp.byte[1];
    }
}

```



```

// Envia a tensão setada e a tensão lida em um dos canais.

for ( i =0; i < 6 ; i ++ )
{
    while(PIR1bits.TXIF == 0);
    TXREG = BYTE[i];
}

if ( sobe )
    v = v - passo;
else
    v = v + passo;
}
if ( sobe )
    sobe = 0;
else
    sobe = 1;
}
S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_2, 0 ); // para Tensão VRF1
S_V (CANAL_A, GANHO_2, DAC_1, 0 ); // para Tensão V_SET
Delay10KTCYx (20);
}

//-----
void S_V (char canal, char ganho, char dac, unsigned int v) //Set voltage -- seleciona DAC, canal e ganho
{
    unsigned char byte_a;
    unsigned char byte_b;

    byte_a = 0;
    byte_b = 0;

    byte_a = byte_a | ((char) (v));
    byte_b = byte_b | ((char) (v >> 8));
}

```

```

if (canal == 0)
    byte_b = byte_b | 0x10;
else
    byte_b = byte_b | 0x90;

if (ganho == 0)
    byte_b = byte_b | 0x30;
else
    byte_b = byte_b | 0x00;

if( dac == 0)
PORT_SPI_CS_DAC_A = 0;
else
PORT_SPI_CS_DAC_B = 0;

SSPBUF = byte_b;
while(!SSPSTATbits.BF);

SSPBUF = byte_a;
while(!SSPSTATbits.BF);

if( dac == 0)
    PORT_SPI_CS_DAC_A = 1;
else
    PORT_SPI_CS_DAC_B = 1;
}
//-----
//-----
void InitHardware(void)
{
    //Setting a TRIS bit (=1) will make pin an input.

    TRISB = 0b00000000;
    TRISD = 0b00000000;
    TRISC = 0b10000000;
}

```

```

PORT_MULTIPLEX_A0 = 1;
PORT_MULTIPLEX_A1 = 0;

OSCCON = 0x70;           // IRCFx = 111 (16 MHz)
OSCTUNEbits.PLLEN = 1;  // x4 PLL enabled = 64MHz

RCSTA = 0x90;           // enable serial port and receiver
TXSTA = 0x20;

// use 103 para 9600 e 64 MHz - 16 MHz + PLL ON
// use 16 para 57.6 k e 64 MHz - 16 Mhz e PLL ON
// use 25 para 9600 e 16 MHz - 16 MHz + PLL OFF

SPBRG = 103;

TXSTAbits.TXEN = 1;
RCSTAbits.SPEN = 1;

INTCONbits.PEIE = 1;    // enable all peripheral interrupts
INTCONbits.GIE = 1;    // enable all interrupts globally

T0CON = 0b00000000;
INTCONbits.TMR0IF = 1;
T0CONbits.TMR0ON = 1;

Set_SPI();
ADC_Init();
}

```

Apêndice 2 – Firmware de controle dos periféricos do PIC18F45K20

```
//-----  
//-----  
/*  
    Institute : Physics Brazilian Research Center  
    Autores   : José Antonio Fontes de C. R. Rodrigues e Pablo Diniz Batista  
    Date      : 05/07/2017  
  
    Driver    :  
  
                a) SPI.  
                b) Voltage.  
*/  
//-----  
//-----  
  
#include "driver.h"  
#include "p18f46k20.h"  
#include "delays.h"  
  
unsigned Gain_DAC_A = 0x30;  
unsigned Gain_DAC_B = 0xB0;  
  
//-----  
//-----  
/*  
  
    // Configura o periférico responsável pela comunicação SPI.  
*/  
void Set_SPI(void)  
{  
    SSPSTAT = 0x40;  
    SSPCON1 = 0x22; // Considera CLOCK = FOSC / 4
```

```

    TRISC      = 0;
    TRISCbits.TRISC4 = 1;
    TRISCbits.TRISC7 = 1;
}

/*
//  Envia e recebe um byte por meio do SPI.
*/
unsigned char SPI(unsigned char myByte)
{
    SSPBUF = myByte;
    while(!SSPSTATbits.BF);
    return SSPBUF;
}

```

```

//-----
//-----

```

```

void Config_Gain_Amp (unsigned char data)
{
    const unsigned char reg = 0x12;
    // X X C1 C0 X X P1 P0
    // 0 0 0 1 0 0 1 0 = 0x012
    PORT_SPI_CS_DP = 0; // CE -> Low

    SPI ( reg );
    SPI ( data );

    PORT_SPI_CS_DP = 1; // CE -> High
}

```

```

//-----
//-----

```

```

/*
    Seleciona o ganho do PGA.
*/
void Config_Gain_Pga (unsigned char gain)
{
    const unsigned char reg = 0x40;

    PORT_SPI_CS_PGA = 0; // CE -> Low

    SPI ( reg );
    SPI ( gain );

    PORT_SPI_CS_PGA = 1; // CE -> High
}

/*
    Seleciona o canal do PGA.
*/
void Config_Channel_Pga (unsigned char ch)
{
    const unsigned char reg = 0x41;

    PORT_SPI_CS_PGA = 0; // CE -> Low
    SPI ( reg );
    SPI ( ch );

    PORT_SPI_CS_PGA = 1; // CE -> High
}

/*
    Seleciona o ganho do DACA e DACB.
*/
void Config_Gain_Voltage(unsigned char GainA,unsigned char GainB)
{
    Gain_DAC_A = 0x30;
}

```

```

Gain_DAC_B = 0xB0;

if ( GainA )
    Gain_DAC_A = 0x10; // seleciona ganho para channel A
if ( GainB )
    Gain_DAC_B = 0x90; // seleciona ganho para channel B
}

/*
   Envia 12 bits configurando a tensao do
   DACA e DACB
*/

void Set_Voltage(unsigned char a,unsigned char b,unsigned char option,unsigned char bloco)
{

    unsigned char temp,byte1,byte2;

    if ( option )
        byte1 = Gain_DAC_A;
    else
        byte1 = Gain_DAC_B;

    temp = 0x0F & a;
    byte1 = byte1 | temp;
    byte2 = b;

    if ( bloco )
        PORT_SPI_CS_DAC_A = 0; // CE -> Low
    else
        PORT_SPI_CS_DAC_B = 0; // CE -> Low

    SPI(byte1);
    SPI(byte2);
}

```

```

    if ( bloco )
        PORT_SPI_CS_DAC_A = 1; // CE -> Low
    else
        PORT_SPI_CS_DAC_B = 1; // CE -> Low
}

void ADC_Init(void)
{
    ANSEL = 0; //turn off all other analog inputs
    ANSELH = 0;
    ANSELbits.ANS0 = 1; // turn on RA0 analog
    ANSELbits.ANS1 = 1; // turn on RA1 analog

    ADCON1 = 0b00010000;
    ADCON2 = 0b10101101;

//111
/*
    000 - F / 2
    100 - F / 4
    010 - F / 32
    110 - F / 64
*/
//
    ADCON0 = 0b00000001; //RA0
    //ADCON0 = 0b00000101; //RA1
}

//-----

unsigned int ADC_Convert(void)
{
    union
    {
        unsigned char byte[2];
    }
}

```



```
        unsigned int word;
    }temp;

    ADCON0bits.GO_DONE = 1;           // start conversion
    while (ADCON0bits.GO_DONE == 1); // wait for it to complete

    temp.byte[0] = ADRESL;
    temp.byte[1] = ADRESH;

    return temp.word;                 // return high byte of result
}
```