UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FFCLRP - DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA APLICADA À MEDICINA E BIOLOGIA

“Análise do comportamento de sensores EGFET como função do tempo, iluminação, área de superfície e temperatura”

Jessica Colnaghi Fernandes

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto da USP, como parte das exigências para a obtenção de título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada à Medicina e Biologia

RIBEIRÃO PRETO - SP

2011

JESSICA COLNAGHI FERNANDES

**Análise do comportamento de sensores EGFET como
função do tempo, iluminação, área da superfície e
temperatura**

Dissertação apresentada ao Departamento
de Física da Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP,
como parte das exigências de título de
Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Física Aplicada à
Medicina e Biologia.

Orientador: Prof. Associado. Marcelo
Mulato

Versão Corrigida

RIBEIRÃO PRETO - SP
2011

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Ficha Catalográfica

Fernandes, Jessica Colnaghi

Análise do comportamento de sensores EGFET como função do tempo, iluminação, área da superfície e temperatura. Ribeirão Preto, 2011.

110 p. : il. ; 30 cm

Dissertação de Mestrado, apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto/USP. Área de concentração: Física Aplicada à Medicina e Biologia.

Orientador: Mulato, Marcelo.

1. EGFET. 2. FTO. 3. Evolução no tempo. 4. Dependência da luz. 5. Dependência da área. 6. Dependência da temperatura

Nome: FERNANDES, Jessica Colnaghi

Título: Análise do comportamento de sensores EGFET como função do tempo, iluminação, área da superfície e temperatura

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Assinatura: _____

Aos meus pais por toda a
confiança e dedicação durante
todos esses anos.

Aos meus irmãos por todo o apoio
e paciência.

Ao meu marido por tudo.

Agradecimentos

Agradeço à todos que estiveram diretamente ou indiretamente ligados à realização deste trabalho.

À minha mãe por toda a dedicação, apoio, tolerância durante toda a minha formação. Ao meu pai pela grande influência e incitação à paixão pela Física.

À minha irmã Melissa, por todo o apoio durante esses anos da minha vida, tornando possível a minha formação. Aos meus irmãos Vanessa e Matheus por toda a convivência, discussões, brincadeiras que tivemos e que ainda teremos. Ao meu cunhado Paulo pelos domingos na ciclofaixa.

Ao meu marido Danilo, por toda a paciência, dedicação e amor.

Aos meus animais de estimação que já aprenderam tudo sobre EGFET.

Aos meus parentes que sempre estiveram presente na minha vida.

Aos colegas e amigos, Amanda, Flávio, Guilherme O., Guilherme G., Haroldo, Júlio, Mariana, Raphael, Shirlei, Suzana, Tobias.

Ao Marcílio por toda a ajuda para a realização deste trabalho.

Ao meu orientador prof. Dr. Marcelo Mulato por toda a paciência e dedicação, pela orientação e ensinamentos transmitidos.

Ao professor Dr. Ivo Alexandre Hummelgen da Universidade Federal do Paraná que nos forneceu as amostras utilizadas nessa dissertação.

À Capes pelo apoio financeiro.

Resumo

FERNANDES, J.C.; **Análise do comportamento de sensores EGFET como função do tempo, iluminação, área da superfície e temperatura**, Dissertação, Departamento de Física, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, USP, Ribeirão Preto, 2011. p. 110.

Palavras chaves: EGFET, FTO, evolução temporal, dependência da luz, dependência da área da membrana, dependência da temperatura da solução.

O transistor de efeito de campo de porta estendida (EGFET) é um dispositivo composto por uma membrana sensível a íons e um MOSFET comercial, que pode ser aplicado para a medição do teor de íons em uma solução. O filme fino de óxido de estanho dopado com flúor (FTO) foi utilizado como a membrana seletiva do EGFET, e todo o sistema foi utilizado como sensor de pH. Os sensores de pH desenvolvidos a partir de transistores de efeito de campo (FETs) detectam o campo elétrico criado pelos íons da solução. A alteração do pH no organismo afeta a estrutura e a atividade das macromoléculas biológicas, por isso a detecção da alteração do pH no organismo é de grande importância. O objetivo deste trabalho foi o estudo da influência de alguns agentes externos sobre o FTO para ser utilizado como membrana sensível a íons do EGFET como sensor de pH. O sensor padrão apresentou uma resposta linear no escuro por volta de 37 mV/pH, para uma área de membrana de 230 mm². Foram estudados o efeito da evolução da medida no tempo, o efeito da iluminação, o efeito da alteração da área de contato do filme fino de FTO com a solução de pH e o efeito da alteração da temperatura da solução de pH. Para as medições feitas no escuro a dependência do tempo foi diferente das medições feitas na presença de luz UV-VIS. Para pHs ácidos a presença da luz faz com que o valor da corrente I_{ds} diminua em relação a mesma medição no escuro enquanto que para pHs básicos, o valor da corrente aumenta. A sensibilidade na presença da luz altera em torno de 10%. Para o estudo do efeito da área foram utilizadas duas formas diferentes de medições, sendo a primeira forma utilizando diferentes áreas da mesma amostra e a segunda forma utilizando áreas diferentes para diferentes amostras. O aumento da temperatura da solução aumenta o valor da corrente do sensor em até 5% e aumenta a sensibilidade em 60%.

Abstract

FERNANDES, J.C.; **Analysis of the behavior of EGFET sensor as a function of time, illumination, surface área and temperature**, Dissertação, Departamento de Física, Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras, USP, Ribeirão Preto, 2011. p. 110.

Keywords: EGFET, FTO, time evolution, light dependence, membrane area dependence, solution temperature dependence.

The extended gate field effect transistor (EGFET) is a device composed of a conventional ion sensitive electrode and a commercial MOSFET device, which can be applied for the measurement of ion content in a solution. The fluorine-doped tin oxide thin film (FTO) is used as a sensitive membrane of the EGFET, and the whole system was used as a pH sensor. The pH sensor developed from field effect transistors (FTO) detect the electric field created by the ions of the solution. Changing the pH in the body affects the structure and activity of biological macromolecules, and the detection of pH change in the body is of great importance. The aim of this paper was study the influence of some external agents in the FTO for used as ion sensitive membrane EGFET as pH sensor. The standard sensor presented a linear response in the dark about 37 mV/pH, for a membrane area of 230 mm². Was studied the effect of the evolution of the measure in time, the illumination effect, the effect of changing the contact area of the FTO thin film with the solution pH and the effect of changing the temperature of the pH solution. For measurements in the dark the time dependence is different than for the case under UV-VIS illumination. For acids solutions the light presence causes a current value decreases over the same measurement in the dark, whereas for basic solution the current values increases. The sensitivity in light presence changes around 10%. To study the area effect two different studies was applied. The first measure was using different areas of the same sample and the second measure was using different areas of different samples. Increasing the solution temperature the current value of the sensor also increases and the sensitivity increase about 60%.

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Diagrama de bandas de energia de um diodo MOS com semiconductor do tipo p e com polarização nula ($V=0$), onde E_f é o nível de Fermi ou potencial químico tanto do semiconductor dopado como do metal, E_i é a energia de Fermi para o semiconductor intrínseco ou potencial químico do semiconductor intrínseco, E_c é a energia mínima da banda de condução do semiconductor, E_v é a energia máxima da banda de valência do semiconductor, E_g é a magnitude da região de energia proibida ou band-gap ($E_g=E_c-E_v$), $q\chi_i$ é a afinidade eletrônica do isolante, $q\chi$ é a afinidade eletrônica do semiconductor, $q\Phi_m$ função trabalho do metal, isto é, a energia mínima necessária para retirar um elétron do metal e torná-lo um elétron livre, $q\Phi_p$ é a função trabalho do semiconductor, isto é, a energia mínima necessária para retirar um elétron do semiconductor e torná-lo um elétron livre e $q\psi_{Bp}$ é a diferença de energia entre o potencial químico do semiconductor intrínseco e o do semiconductor dopado (nesse caso dopado tipo p) ⁽¹⁵⁾	19
Figura 2.2 – Diagramas de bandas de energia de um diodo MOS com semiconductor do tipo p e com polarização. A figura a) representa a configuração de acumulação, a figura b) a configuração de depleção e a figura c) a configuração de inversão ⁽¹⁵⁾	20
Figura 2.3 – Desenho esquemático de um MOSFET de substrato p ⁽¹²⁾	22
Figura 2.4 – Representação esquemática do site-binding model, onde o óxido está representado por grupos de SiOH ⁽²⁶⁾	25
Figura 3.1 – Amostra Al1-Al4	35
Figura 3.2 – Desenho esquemático da configuração do sistema de medições utilizado ⁽¹²⁾	36
Figura 3.3 – Áreas efetivas AM1-AM4	39
Figura 3.4 – Desenho esquemático para estudo do efeito da temperatura	41
Figura 3.5 – Resposta típica da medição VDS para vários valores de pH	42
Figura 3.6 – Resposta típica da medição VGS para vários valores de pH	42
Figura 3.7 – Resposta da medição no tempo para o pH 02.....	43
Figura 3.8 – Desenho esquemático da acomodação das cargas na presença da amostra. dV é a diferença de potencial entre os íons da superfície do sensor e os íons no interior da solução, V_{ref} é a tensão aplicada ao eletrodo de referência e V é a tensão no voltímetro ⁽¹²⁾	44
Figura 3.9 – Valor lido de V_{gs} quando I_{ds} possui valor de 2 mA ⁽¹²⁾	46
Figura 3.10 - Dependência linear da tensão V_{ref} em função do pH quando I_{ds} fixa.....	46
Figura 4.1 – Valor da corrente I_{ds} devido à limpeza utilizada. Os pontos da figura 4.1 correspondem ao valor da corrente I_{ds} quando V_{ds} e V_{gs} possuem valor de voltagem igual a 5V. As siglas LA e LN referem-se respectivamente a limpeza em solução alcalina e limpeza em solução neutra.....	48
Figura 4.2 – Sensibilidade da amostra Al4 no escuro. Os tracejados que aparecem nos pontos são os respectivos erros	52
Figura 4.3 – Medição do tempo para a amostra Al4 utilizando a) LA e b) LN.....	53
Figura 4.4 – Medição no tempo no escuro da amostra Al4 para todos os valores de pH utilizados.....	56

Figura 4.5 – Variação total da corrente em relação a corrente inicial. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos. As barras de erro foram maximizadas	57
Figura 4.6 – Corrente I_{ds} em função do tempo: a) Referente à medição utilizando LA e b) referente à medição utilizando LN	59
Figura 4.7 – Medição no tempo para todos os valores de pHs utilizados, comparando a medição feita no claro com a medição no escuro.....	63
Figura 4.8 – Valores em módulo da variação da corrente dividido pelo valor inicial para as medições no claro e no escuro. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos. As barras de erro foram maximizadas	64
Figura 4.9 – Sensibilidade da amostra AI4 quando feita a medição no claro e no escuro.....	65
Figura 4.10 – Influência da ordem de medição para a medição VDS para as quatro diferentes amostras AI1, AI2, AI3 e AI4. As siglas M1, M2 e MT significam respectivamente primeira medição VDS, segunda medição VDS e medição no tempo	66
Figura 4.11 – Influência da ordem de medição para VGS para as quatro diferentes amostras.....	68
Figura 4.12 – Valor final da corrente I_{ds} para as amostras AI1, AI2, AI3 e AI4 em função da área na medição VDS para a solução tampão com pH 02	71
Figura 4.13 – Valor final da corrente I_{ds} quando feita a medição VDS para os sistemas de medição SM2 (lado esquerdo) e SM1-D e SM1-C (lado direito).....	72
Figura 4.14 – Medições VDS e VGS para os pHs 02, 07 e 12 feitas nas formas SM1-D e SM1-C. As figuras (a) e (b) se referem respectivamente as medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 02, as figuras (c) e (d) se referem respectivamente as medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 07 e as figuras (e) e (f) se referem respectivamente as medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 12	76
Figura 4.15 - Sensibilidade encontrada para cada área para cada sistema de medição	79
Figura 4.16 – Sensibilidade pela área para diversos materiais utilizados como membranas sensíveis do EGFET	82
Figura 4.17 – Sensibilidade pela área para os materiais SnO_2 , SnO_2/ITO e FTO	83
Figura 4.18 – Sensibilidade/área pela área para diferentes materiais utilizados como membrana sensível a íons do EGFET. A linha é referente ao valor máximo teórico da sensibilidade.....	84
Figura 4.19 – Ampliação da figura 4.18	85
Figura 4.20 – Ampliação da figura 4.18	86
Figura 4.21 – Valor final da corrente I_{ds} nas medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 02 em função da temperatura	87
Figura 4.22 – Valor final da corrente I_{ds} nas medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 07 em função da temperatura	89
Figura 4.23 – Valor final da corrente I_{ds} nas medições VDS e VGS para a solução tampão de pH 12 em função da temperatura	90

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 – Dimensões das amostras AI1 – AI4	35
Tabela 3.2 – Áreas efetivas nos sistemas de medições SM1-D e SM1-C	39
Tabela 4.1 – Resumo comportamental das amostras em relação aos processos de limpeza utilizados. “↑” representa um valor alto e “↓” representa um valor baixo da grandeza em questão ⁽¹²⁾	50
Tabela 4.2 – Revisão bibliográfica para comparação da sensibilidade/área para diferentes materiais utilizados como membranas sensíveis a íons no EGFET	81

Lista de Abreviações e Símbolos

ISFET	<i>Ion Sensitive Field Effect Transistor (Transistor De Efeito De Campo Sensível A Íons)</i>
EGFET	<i>Extended Gate Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo de Porta Estendida)</i>
MOSFET	<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (Transistor De Efeito De Campo Metal Óxido Semicondutor)</i>
FTO	<i>Fluorine Tin Oxide (Óxido de Estanho Dopado com Flúor)</i>
MOS	<i>Metal Oxide Semiconductor (Semicondutor Metal-Óxido)</i>
E_f	<i>Nível De Fermi (ou Potencial Químico)</i>
E_i	<i>Potencial Químico Do Semicondutor Intrínseco</i>
E_c	<i>Energia Mínima Da Banda De Condução Do Semicondutor</i>
E_v	<i>Energia Máxima Da Banda De Valência Do Semicondutor</i>
E_g	<i>Magnitude Da Região De Energia Proibida Ou Band-Gap</i>
q	<i>Carga fundamental ($1,6 \times 10^{-19} \text{C}$)</i>
χ_i	<i>Afinidade Eletrônica Do Isolante</i>
χ	<i>Afinidade Eletrônica Do Semicondutor</i>
Φ_m	<i>Função Trabalho Do Metal</i>
Φ_p	<i>Função Trabalho Do Semicondutor</i>
Ψ_{Bp}	<i>Diferença De Energia Entre O Potencial Químico Do Semicondutor Intrínseco E O Do Semicondutor Dopado</i>
FET	<i>Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo)</i>
H^+	<i>Cátion Hidrogênio</i>
I_{DS}	<i>Corrente Entre Drain E Source</i>

E	<i>Potencial Elétrico Na Interface Sólido/Líquido</i>
E₀	<i>Potencial De Referência</i>
R	<i>Constante Universal Dos Gases (R=8,314 J.mol⁻¹.K⁻¹)</i>
T	<i>Temperatura Absoluta (T=298,2 K)</i>
n	<i>Sinal Da Carga Iônica</i>
F	<i>Constante De Faraday (F=96480 J.V⁻¹.mol⁻¹)</i>
Ox	<i>Espécies Oxidadas</i>
Red	<i>Espécies Reduzidas</i>
σ₀	<i>Densidade Superficial De Carga</i>
N_S	<i>Número Total De Sítios Por Unidade De Área</i>
pH_{pzc}	<i>Ponto De Zero Carga</i>
Sn	<i>Estanho</i>
SnO₂	<i>Óxido De Estanho</i>
AI1	<i>Amostra Independente 1</i>
AI2	<i>Amostra Independente 2</i>
AI3	<i>Amostra Independente 3</i>
AI4	<i>Amostra Independente 4</i>
NaOH	<i>Hidróxido De Sódio</i>
HCl	<i>Ácido Clorídrico</i>
LED	<i>Light Emission Diode (Diodo Emissor De Luz)</i>
VDS	<i>Medição Alterando A Tensão Entre O Dreno E A Fonte</i>
VGS	<i>Medição Alterando A Tensão Entre A Porta E A Fonte</i>
V_{ds}	<i>Tensão Entre O Dreno E A Fonte</i>
V_{gs}	<i>Tensão Entre A Porta E A Fonte</i>

I_{ds}	<i>Corrente Entre O Dreno E A Fonte</i>
AM1	<i>Amostra Múltipla 1</i>
AM2	<i>Amostra Múltipla 2</i>
AM3	<i>Amostra Múltipla 3</i>
AM4	<i>Amostra Múltipla 4</i>
SM1-D	<i>Sistema De Medições 1 Na Forma Decrescente</i>
SM1-C	<i>Sistema De Medições 1 Na Forma Crescente</i>
H_3O^+	<i>Íons Hidrônios</i>
dV	<i>Diferença De Potencial</i>
V_{ref}	<i>Potencial De Referência</i>
LA	<i>Limpeza Alcalina</i>
LN	<i>Limpeza Neutra</i>
OH^-	<i>Íons Hidroxilas</i>
↑	<i>Alta Velocidade De Carregamento Das Cargas Na Superfície Da Amostra</i>
↓	<i>Baixa Velocidade De Carregamento Das Cargas Na Superfície Da Amostra</i>
dQ	<i>Variação De Cargas</i>
H_2O	<i>Moléculas De Água</i>
$I_{ds\ f}$	<i>Valor Final Da Corrente Entre O Dreno E A Fonte</i>
$I_{ds\ i}$	<i>Valor Inicial Da Corrente Entre O Dreno E A Fonte</i>
ΔI_{ds}	<i>Variação Da Corrente Entre O Dreno E A Fonte</i>
M1	<i>Primeira Medição</i>
M2	<i>Segunda Medição</i>
MT	<i>Medição No Tempo</i>

ZnO	<i>Óxido De Zinco</i>
ITO	<i>Indium Tin Oxide (Óxido De Estanho Dopado Com Índio)</i>
ITO/ Si	<i>Óxido De Estanho Dopado Com Índio Em Substrato De Silício</i>
ITO/SiO₂/Si	<i>Óxido De Estanho Dopado Com Índio Em Substrato De Óxido De Silício E Silício</i>
SnO₂/ITO	<i>Óxido De Estanho Em Substrato De Óxido De Estanho Dopado Com Índio</i>
Polipirrol/SnO₂/ITO	<i>Polipirrol Em Substrato De Óxido De E Estanho E Silício</i>
Si₃N₄	<i>Nitrato De Silício</i>

Sumário

Capítulo 1 – Introdução.....	17
Capítulo 2 – Dispositivos por efeito de campo.....	19
2.1 Introdução: Diodo MOS	19
2.2 FETs.....	21
2.2.1 MOSFETs.....	21
2.2.2 Eletrodos íon seletivos.....	22
2.2.2.1 ISFETs.....	22
2.2.3 EGFETs.....	23
2.2.4 Sensores de pH.....	24
2.2.5 Site-binding Model.....	25
2.3 Adsorção.....	30
2.4 FTO.....	32
2.5 Objetivo.....	32
Capítulo 3 – Materiais e Métodos.....	34
3.1. Materiais.....	34
3.1.1. Amostras.....	34
3.1.2. Outros Materiais e Equipamentos Utilizados.....	35
3.2. Métodos.....	37
3.2.1. Preparação das Amostras.....	37
3.2.2. Medições.....	37
3.2.2.1. Tempo.....	38
3.2.2.2. Iluminação.....	38
3.2.2.3. Áreas.....	38
3.2.2.3.1. Mesma Amostra.....	38
3.2.2.3.2. Diferentes Amostras.....	40
3.2.2.4. Temperatura.....	40
3.3. Procedimentos de Coleta e Análises dos Dados.....	41
Capítulo 4 – Resultados e Discussões.....	47

4.1.	Influência do sistema de limpeza.....	46
4.2.	Influência do tempo.....	51
4.3.	Influência da luz.....	57
4.4.	Influência da ordem de medição.....	65
4.5.	Influência da área de superfície da amostra.....	69
4.6.	Influência da temperatura.....	86
Capítulo 5	– Conclusões.....	93
Referências Bibliográficas.....		94
Anexo – A		99

Capítulo 1 – Introdução

O transistor por efeito de campo foi empregado pela primeira vez para medidas neurofisiológicas por Bergveld em 1970 ⁽¹⁾. A partir disso os transistores por efeito de campo sensíveis a íons (ISFETS) estão sendo desenvolvidos em um novo tipo de eletrodo químico-sensível. Diversos estudos teóricos e experimentais têm sido publicados para descrever o comportamento desses dispositivos eletrônicos químico-sensíveis ⁽²⁾. Dióxido de silício (SiO_2) foi primeiramente utilizado como dielétrico sensível a pH para o ISFET ⁽³⁾. Subseqüentemente foram utilizados Al_2O_3 , Si_3N_4 , Ta_2O_5 e SnO_2 como dielétricos sensíveis a pH devido a sua alta resposta em função do pH ^(4; 5; 6; 7).

O ISFET é de alto custo e difícil fabricação. Para minimizar esses problemas utiliza-se o EGFET (extended gate field effect transistor) que é nada mais que uma porta estendida ligada a um MOSFET comercial por um fio ^(8; 9). Essa porta estendida pode ser uma membrana sensível a íons e assim é construído um sensor de pH.

Diversos estudos e desenvolvimento de sensores avançam rapidamente devido ao grande crescimento de aplicações em diferentes áreas, como clínica química e processos industriais. Além disso, a determinação dos valores de pH é uma das tarefas mais importantes em química analítica ⁽¹⁰⁾. A medida de pH é um dos procedimentos mais importantes e mais freqüentes para a bioquímica, pois o pH afeta a estrutura e a atividade das macromoléculas biológicas, como por exemplo a atividade catalítica das enzimas ⁽¹¹⁾. As medidas de pH do sangue e da urina são comumente empregadas no diagnóstico médico ⁽¹²⁾.

A busca por uma membrana sensível a íons otimizada para utilização com o EGFET ainda implica em vários estudos. Uma boa alternativa para essa membrana é a utilização do FTO, que é um material transparente e com várias aplicações tecnológicas, tais como sensores de gás e o uso em células solares ⁽¹³⁾.

O objetivo deste trabalho é o estudo da influência de alguns parâmetros sobre o FTO para ser utilizado como membrana sensível a íons do EGFET. Os tópicos abordados neste trabalho são a evolução na resposta da corrente em

função do tempo, a influência da iluminação no sistema utilizado, o efeito da alteração da área de contato da membrana com a solução utilizada e o efeito da alteração da temperatura da solução utilizada na resposta do sensor.

Este trabalho está dividido em 5 capítulos, sendo o capítulo 1 uma breve introdução, o capítulo 2 uma apresentação teórica dos dispositivos e materiais utilizados, o capítulo 3 referente aos materiais e métodos utilizados, mostrando o funcionamento do dispositivo utilizado e explicando cada tipo de medição, o capítulo 4 corresponde aos resultados e toda a discussão sobre eles e o capítulo 5 as conclusões obtidas a partir dos resultados.

Finalmente, são listadas as referências bibliográficas utilizadas para a realização desse trabalho.

Capítulo 2 – Dispositivos por efeito de campo

2.1 Introdução: Capacitor MOS

O capacitor MOS (metal-oxide-semiconductor diode) é o dispositivo mais utilizado no estudo de superfícies semicondutoras ⁽¹⁴⁾. Ele consiste em uma junção metal-óxido-semicondutor como mostra a figura 2.1:

Figura 2.1: Diagrama de bandas de energia de um diodo MOS com semicondutor do tipo p e com polarização nula ($V=0$), onde E_F é o nível de Fermi ou potencial químico tanto do semicondutor dopado como do metal, E_i é a energia de Fermi para o semicondutor intrínseco ou potencial químico do semicondutor intrínseco, E_c é a energia mínima da banda de condução do semicondutor, E_v é a energia máxima da banda de valência do semicondutor, E_g é a magnitude da região de energia proibida ou band-gap ($E_g=E_c-E_v$), $q\chi_i$ é a afinidade eletrônica do isolante, $q\chi$ é a afinidade eletrônica do semicondutor, $q\phi_m$ função trabalho do metal, isto é, a energia mínima necessária para retirar um elétron do metal e torná-lo um elétron livre, $q\phi_p$ é a função trabalho do semicondutor, isto é, a energia mínima necessária para retirar um elétron do semicondutor e torná-lo um elétron livre e $q\psi_{Bp}$ é a diferença de energia entre o potencial químico do semicondutor intrínseco e o do semicondutor dopado (nesse caso dopado tipo p) ⁽¹⁵⁾

As únicas cargas que podem existir na estrutura sem polarização são as cargas do semicondutor e a cargas da superfície do metal adjacente ao isolante, sendo que estas possuem polaridades opostas às cargas do semicondutor. Ao aplicarmos uma determinada voltagem no metal podem ocorrer três possíveis configurações, como mostra a figura 2.2:

Figura 2.2: Diagramas de bandas de energia de um diodo MOS com semiconductor do tipo p e com polarização. A figura a) representa a configuração de acumulação, a figura b) a configuração de depleção e a figura c) a configuração de inversão ⁽¹⁵⁾

Quando uma voltagem negativa ($V < 0$) é aplicada ao metal os portadores majoritários do semiconductor tipo p, chamados de buracos, irão se acumular na região adjacente ao óxido. Quando isso ocorre, o semiconductor tipo p se assemelha a um semiconductor altamente dopado chamado de p^+ . Como não há passagem de corrente na estrutura entre o semiconductor e o metal devido ao óxido ser isolante, o nível de Fermi do semiconductor não se altera então as bandas de condução e de valência, e consequentemente a energia de Fermi intrínseca, se deslocam como mostrado na figura 2.2-a. Sendo assim, essa nova configuração recebe o nome de acumulação.

Quando aplicada uma voltagem positiva ($V > 0$) ao metal ocorre um aumento da região de depleção do semiconductor como mostrado na figura 2.2-b. Essa nova configuração recebe o nome de depleção. Quando aplicada uma voltagem muito alta no metal ($V \gg 0$), as bandas de condução e de valência, e consequentemente a energia de Fermi intrínseca, chegarão à configuração da figura 2.2-c, isto é, o nível de Fermi para o metal é tão baixo que os elétrons da banda de condução do semiconductor serão atraídos para a região adjacente ao óxido até que essa região passe a ter características de um semiconductor do tipo n, e por isso, essa configuração é chamada de inversão.

Quando aplicamos um campo elétrico perpendicular ao plano da folha na região de inversão, construímos um condutor de resistência extremamente baixa, que podemos chamar de canal tipo n ⁽¹⁵⁾. Com isso, montamos uma

configuração de um dispositivo que tem como princípio de funcionamento o campo elétrico aplicado à ele.

2.2 FETs

Os FETs (Field Effect Transistor), que é uma sigla em inglês para transistor de efeito de campo, têm como característica básica o controle de uma corrente por um campo elétrico aplicado. Esses transistores de efeito de campo possuem três terminais chamados “gate” ou porta, “drain” ou dreno e “source” ou fonte.

A vantagem prática dos FETs que os tornam cada vez mais comuns é a sua alta impedância de entrada. Portanto, não necessitam de praticamente nenhuma corrente de entrada no gate para o controle de corrente do dreno.

Como a corrente nesses dispositivos é transportada predominantemente por portadores de somente uma polaridade são chamados de dispositivos unipolares. Um dos dispositivos mais importantes baseados em efeito de campo é o dispositivo semiconductor chamado MOSFET (Metal-oxide-semiconductor Field Effect Transistor).

2.2.1 MOSFETs

MOSFET é a sigla em inglês para transistor de efeito de campo metal-óxido-semicondutor. É o dispositivo mais importante para a construção de circuitos integrados em larga escala.

O MOSFET é um dispositivo de quatro terminais, sendo estes a fonte, o dreno, a porta e o substrato. Ele consiste de um substrato semiconductor que pode ser do tipo p ou tipo n, neste caso estamos considerando um substrato semiconductor tipo p, e formam-se então duas regiões tipo n^+ chamadas de fonte e dreno. O contato metálico no isolante é chamado de gate ou porta, como mostrado na figura 2.3.

Figura 2.3: Desenho esquemático de um MOSFET de substrato p ⁽¹²⁾

O gate do MOSFET é isolado do resto do corpo do transistor pelo óxido, e por isso o MOSFET tem como característica o controle da corrente entre o dreno e a fonte devido a uma variação de um sinal de tensão no gate do componente. Na figura 2.3 o MOSFET está representado por somente três terminais pois o quarto terminal está interligado internamente a fonte e portanto ligado ao terra.

2.2.2 Eletrodos íon seletivos

Eletrodos íon seletivos são sensores eletroquímicos que permitem a determinação potenciométrica da atividade de espécies iônicas na presença de outros íons. A membrana sensível é a parte mais importante desses sensores ⁽¹⁶⁾. No entanto, esses eletrodos íon seletivos podem sofrer interferência de outros íons ⁽¹⁷⁾. Uma evolução dos eletrodos íon seletivos são os transistores ISFETs .

2.2.2.1 ISFETs

O transistor de efeito de campo sensível a íons (ISFETs) é um dispositivo integrado composto por um eletrodo sensível a íons convencional e um MOSFET. O ISFET é basicamente um MOSFET, porém possui uma membrana sensível a íons no lugar do gate de metal. Essa membrana sensível a íons fica em contato diretamente com a solução eletrolítica.

O ISFET combina a detecção de íons através da membrana seletiva e a transformação do potencial sentido na superfície pela membrana ⁽¹⁸⁾. Pela alteração do campo elétrico na interface isolante-semicondutor que ocorre devido à concentração de íons presentes na solução, modula-se então a intensidade da corrente elétrica através do MOSFET ⁽¹⁹⁾.

A teoria empregada para explicar a interação da membrana quando entra em contato com o eletrólito é a que leva em consideração o comportamento eletrólito-isolante-semicondutor e possui como sigla EIS (electrolyte-insulator-semiconductor) ^(17; 20; 21; 22; 23). Essa teoria é a base do funcionamento do ISFET, onde o comportamento EIS irá contribuir com novos termos na tensão de limiar ISFET, e considera a contribuição da dupla camada formada pelos íons que se ligam nos sítios de ligação. Essa dupla camada também é conhecida como dupla camada de Gouy-Chapman-Stern ^(20; 21; 22; 23).

A importância do uso do ISFET pode ser atribuída a sua capacidade de miniaturização e a possibilidade de usar processos de microfabricação ⁽¹⁹⁾. No entanto, o ISFET apresenta alguns problemas como, por exemplo, a dificuldade de encapsulamento, pois o gate que é a membrana seletiva do dispositivo precisa entrar em contato direto com a solução, mas o corpo do transistor não pode entrar em contato com a solução, sendo este problema mais expressivo para componentes miniaturizados. A construção do transistor não é fácil e possui alto custo, não há possibilidade de troca da membrana sensível a íons para novos estudos, entre outros.

2.2.3 EGFETs

O transistor de efeito de campo com porta estendida (EGFET) é uma variação do ISFET onde a membrana sensível a íons agora é conectada a um MOSFET comercial. Essa configuração traz diversos benefícios em relação ao ISFET, como a não necessidade de encapsulamento, pois como o próprio nome sugere o gate ou porta é estendido e conectado a um MOSFET comercial, fazendo também com que sua construção seja fácil e de baixo custo. A membrana seletiva pode ser trocada e portanto o mesmo EGFET pode ser reutilizado diversas vezes e para diferentes estudos. Portanto a utilização

desse transistor é uma ótima alternativa para sanar as dificuldades da utilização do ISFET como sensor de íons.

2.2.4 Sensores de pH

Os sensores de pH desenvolvidos a partir dos FETs detectam o campo elétrico criado pelos íons H^+ da solução. A mudança do potencial entre o eletrólito e a membrana sensível a íons que ocorre devido a mudança de concentração de pH no eletrólito é que vai modular a intensidade da corrente no MOSFET ⁽¹⁹⁾.

A maioria dos sensores de íons são sensores potenciométricos, isto é, a técnica de medição utilizada é caracterizada pelo potencial entre os eletrodos (24; 25). O potencial elétrico na interface sólido/líquido em função da concentração de íons a ser determinada é medida de acordo com a equação de Nernst ⁽²⁶⁾:

$$E = E_0 + \left(\frac{RT}{nF}\right) \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \quad (2.1)$$

Onde E é o potencial a ser medido, E_0 é o potencial de referência, R é a constante universal dos gases ($R=8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$), T é a temperatura absoluta ($T=298,2 \text{ K}$), n é o sinal da carga iônica, isto é, se $n=1$ o íon que se difunde é um cátion e se $n=-1$ o íon que se difunde é um ânion, F a constante de Faraday ($F=96480 \text{ J.V}^{-1}.\text{mol}^{-1}$), $[Ox]$ é a concentração das espécies oxidadas e $[Red]$ é a concentração das espécies reduzidas ^(10; 26).

A equação (2.1) mostra que o potencial gerado é diretamente proporcional ao logaritmo da concentração da solução analítica e devido a essa relação logarítmica do potencial é possível detectar um vasto espectro de concentrações diferentes da solução analítica.

Entre as propriedades do sensor de pH a sensibilidade é uma das mais importantes. Pela teoria Nernstiana, espera-se que os dispositivos que trabalhem por efeito de campo tenham sensibilidade máxima da ordem de 59,2 mV/pH e ainda respondam linearmente na faixa de pH de 02 a 12 ^(27; 28; 29).

A detecção da alteração do pH no organismo é de suma importância pois o pH afeta a estrutura e a atividade das macromoléculas biológicas. O pH é de grande importância para que ocorra a atividade enzimática. Na área médica utiliza-se medidas de pH do sangue e da urina para diagnósticos médicos ⁽¹¹⁾. Por isso, é de grande importância a construção de um biossensor miniaturizado de pH para utilização médica.

2.2.5 Site-binding Model

O modelo de sítio de ligação (site-binding model) descreve o mecanismo responsável pelo aparecimento do potencial de superfície na membrana devido a variação do pH da solução. A descrição desse modelo é baseada no equilíbrio entre os sítios da superfície e os íons H^+ presentes na solução ⁽²³⁾.

A superfície de qualquer óxido metálico sempre contém grupos hidroxilas. Esses grupos podem doar ou aceitar prótons da solução, deixando a superfície negativamente ou positivamente carregada, respectivamente. A figura 2.4 mostra um desenho esquemático dessa interface óxido/eletrólito.

Figura 2.4: Representação esquemática do site-binding model, onde o óxido está representado por grupos de SiOH ⁽²⁶⁾.

Utilizando a notação A para representar o material sensível da membrana que se ligará ao íon a ser medido, esse modelo pode ser descrito pelas reações químicas na superfície abaixo:

Os termos $A - OH_2^+$, $A - OH$ e AO^- representam os sítios de superfície positivo, neutro e negativo respectivamente. O termo H_S^+ representa os íons H^+ da solução.

As reações (2.2) e (2.3) indicam que o sítio originalmente neutro pode se associar a um próton da solução e tornar-se um sítio positivo ou então ceder um próton a solução e então tornar-se um sítio negativo. Por essa razão são chamados de sítios anfóteros ⁽²⁶⁾.

O comportamento ácido ou básico do sítio neutro A-OH é caracterizado pelas constantes de equilíbrio K_a e K_b respectivamente.

$$K_a = \frac{[AOH][H^+]_s}{[AOH_2^+]} \quad (2.4)$$

$$K_b = \frac{[AO^-][H^+]_s}{[AOH]} \quad (2.5)$$

$[A-OH]$, $[A-OH_2^+]$ e $[A-O^-]$ referem-se ao número de sítios por área e $[H^+]_s$ é a atividade de íons H^+ . O coeficiente da atividade está incluso na constante de dissociação. Os valores de K são chamados de valores intrínsecos pois são válidos somente no equilíbrio químico na interface óxido-eletrólito.

O potencial que modula a corrente do dreno (ψ_0) em função da variação do pH pode ser descrito como a diferença entre o potencial da superfície da membrana (ψ_s) e o potencial da solução (ψ_B).

$$\psi_0 = \psi_s + \psi_B \quad (2.6)$$

A atividade do próton da solução a_{HB^+} pode ser relacionada à atividade do próton na vizinhança direta da superfície do óxido a_{HS^+} pela equação de Boltzmann.

$$a_{HS} = a_{HB} e^{\left(-\frac{q\psi_0}{kT}\right)} \quad (2.7)$$

Assim como os termos $[H^+]_s$ e $[H^+]_B$, que representam respectivamente as concentrações de prótons na superfície e na solução, como mostra a equação (2.8).

$$[H^+]_s = [H^+]_B e^{\left(-\frac{q\psi_0}{kT}\right)} \quad (2.8)$$

Sendo q a carga elementar, K a constante de Boltzmann, T a temperatura absoluta e ψ_0 o potencial de superfície dependendo do pH⁽²⁶⁾.

O potencial é gerado pela densidade de carga e a densidade superficial de carga σ_0 (C/m²) é dada por:

$$\sigma_0 = q([AOH_2^+] - [AO^-]) = -qB \quad (2.09)$$

O termo B representa a diferença entre o número de grupos carregados negativamente e o número de grupos carregados positivamente em mol por unidade de área. Já o número total de sítios por unidade de área, que serão o número total de sítios de ligação com os íons desejados é dado por:

$$N_s = [AOH] + [AOH_2^+] + [AO^-] \quad (2.10)$$

A resposta do sensor depende de N_s , pois quando maior o valor de N_s maior a sensibilidade do pH e mais linear é a resposta^(28; 30; 31).

A relação entre Ψ_0 , σ_0 e $[H^+]_B$ pode ser determinada através das equações (2.4) a (2.10) em termos de K_a , K_b e N_s , os quais são os parâmetros que caracterizam a superfície óxida.

$$\ln[H^+]_B - \ln\left(\frac{K_b}{K_a}\right)^{1/2} = \frac{q\psi}{KT} + \sinh^{-1} \frac{\sigma_0}{qN_s} \left(\frac{q\psi}{KT} \frac{1}{\beta}\right) \quad (2.11)$$

O efeito da atividade do próton superficial na densidade de carga superficial pode ser calculado a partir da equação (2.09) e é expresso pela equação (2.12).

$$\frac{\partial \sigma_0}{\partial pH_s} = -q \frac{\partial B}{\partial pH_s} = -q\beta_{int} \quad (2.12)$$

β_{int} representa a capacidade de acumular informações de cargas na superfície do óxido. A mudança na alteração da atividade da carga é expressa em seu pH correspondente e então, a mudança resultante em σ_0 é expressa no número de grupos β_{int} . A carga superficial (σ_0) está balanceada por uma carga equivalente oposta no eletrólito (σ_{dl}) devido a neutralidade de cargas. Essa densidade se encontra na dupla camada. Essas densidades de cargas paralelas formam a capacitância de dupla camada C_{dl} . A diferença de potencial sobre essa capacitância é igual à diferença entre o potencial da superfície do óxido e da solução e a relação entre essas densidades de carga é dada pela equação (2.13).

$$\sigma_{dl} = -\sigma_0 = -\psi_0 C_{dl} \quad (2.13)$$

Essa capacitância pode ser calculada pelo modelo de Gouy-Chapman-Stern. Neste modelo, a capacitância consiste em uma rede de uma série da capacitâncias da camada de Helmholtz (capacitância de Stern) e da capacitância da camada difusa. O modelo da camada de Helmholtz define que os íons da solução possuem um tamanho finito e que seus centros não podem se aproximar da superfície mais do que o seu raio iônico incluindo uma possível camada de água. A camada difusa começa a partir dessa distância e contém a mesma quantidade de cargas, mas com sinais opostos as cargas da superfície do óxido.

A equação (2.13) descreve de uma forma mais direta a relação entre Ψ_0 e o pH.

A capacitância diferencial da dupla camada, que é a capacidade da dupla camada armazenar carga em resposta a uma pequena carga de superfície, é dada pela equação (2.15).

$$C_{dif} = -\frac{\partial \sigma_{dl}}{\partial \psi_0} = \frac{\partial \sigma_0}{\partial \psi_0} \quad (2.14)$$

Combinando as relações (2.12), onde aparece a densidade superficial de cargas, com (2.14) encontramos a equação (2.15) e depois com a relação de Boltzmann obtêm-se a atividade do próton na superfície e a diferença entre o valor do pH na superfície e na solução, ambos dados pelas equações (2.7) acima e (2.16) abaixo respectivamente.

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial pH_S} = \frac{\partial \psi_0}{\partial \sigma_0} \cdot \frac{\partial \sigma_0}{\partial pH_S} = \frac{-q\beta_{int}}{C_{dif}} \quad (2.15)$$

$$a_{HS} = a_{HB} e^{\left(-\frac{q\psi_0}{KT}\right)} \quad (2.7)$$

$$(pH_S - pH_B) = \left(\frac{q\psi_0}{KT}\right) \quad (2.16)$$

O resultado é a expressão geral para a sensibilidade ao pH para o ISFET.

$$\frac{\partial \psi_0}{\partial pH_B} = -2,3 \frac{KT}{q} \alpha \quad (2.17)$$

Onde $\alpha = \frac{1}{\frac{2,3KT}{q^2\beta_{int}} + 1}$. Esse parâmetro representa a sensibilidade que

varia entre 0 e 1, dependendo da capacidade de acumular informações de

cargas na superfície β_{int} da superfície do óxido e da capacidade diferencial da dupla camada C_{dif} .

Se $\alpha=1$, o ISFET apresenta sensibilidade Nernstiana (59,2 mV/pH).

Quando $\psi_0 = 0$ o valor do pH pode ser obtido pela equação (2.18).

$$pH_{pzc} = -\log_{10}(K_a K_b)^{1/2} = \frac{1}{2}(pK_a + pK_b) \quad (2.18)$$

Este valor é denominado como pH no ponto de zero carga ou ponto isoeletrico, isto é, o número de íons sensíveis negativos é igual ao número de íons sensíveis positivos, pois o fato de $\Psi_0 = 0$ implica em $\sigma_0 = 0$. $pK_a = -\log_{10}(K_a)$ e $pK_b = -\log_{10}(K_b)$.

Portanto, a equação final pode ser descrita na forma:

$$2,303(pH_{pzc} - pH) = \frac{q\psi}{KT} + \sinh^{-1}\left(\frac{q\psi}{KT} \frac{1}{\beta}\right) \quad (2.19)$$

Sendo β um parâmetro que caracteriza a sensibilidade do óxido ao pH da solução.

$$\beta = \frac{2q2N_s}{C_{dl}KT} \left(\frac{K_b}{K_a}\right)^{1/2} \quad (2.20)$$

Sendo C_{dl} a capacitância da dupla camada por unidade de área da superfície isolante.

A equação (2.19) é uma aproximação para superfícies, tais como óxidos, onde o número de sítios é suficientemente alto para assegurar que a densidade de carga nunca se aproxime do máximo valor na faixa de pH utilizada.

A sensibilidade em termos do parâmetro β que é um parâmetro que caracteriza a sensibilidade do óxido em função do pH pode ser descrito da seguinte forma:

$$S = \frac{\partial\psi_0}{\partial(pH_{pzc} - pH)} = 2,3 \left(\frac{KT}{q}\right) \frac{\beta}{\beta + 1} \quad (2.21)$$

Em membranas onde a interação com os íons da solução forem descritos pelo método de associação e dissociação do grupo anfótero, essas equações são válidas ⁽¹⁹⁾.

2.3 Adsorção

A adsorção é um fenômeno físico-químico de transferência no qual os componentes que estão em fase líquida ou gasosa (adsorvatos) são

transferidos para a superfície de uma fase sólida (adsorvente). A remoção das moléculas a partir da superfície é chamada de dessorção. A migração destes componentes de uma fase para outra tem como força motriz a diferença de concentrações entre o fluído e a superfície do adsorvente. Devido à existência de forças atrativas não compensadas na superfície do adsorvente, as moléculas da fase fluída são atraídas para a zona interfacial ^(32; 33; 34; 35).

O equilíbrio termodinâmico é controlado pela seletividade do adsorvente e pela seletividade cinética, ou seja, pela difusão da fase fluida nos poros do adsorvente ^(32; 36). As forças que atraem o adsorvato podem ser físicas ou químicas. A adsorção física ou fisiossorção constitui a maioria dos processos de purificação e separação. Nesse processo a adsorção é sempre reversível e exotérmica. Normalmente se observa mais de uma camada de adsorvato sobre a superfície do adsorvente. As forças que atuam nessa adsorção física são as forças de repulsão e dispersão de van der Waals e as interações eletrostáticas de polarização, dipolo e quadrupolo. A energia liberada é relativamente baixa já que as moléculas estão mais fracamente ligadas à superfície. O equilíbrio é encontrado rapidamente ^(32; 34; 37; 38).

Na adsorção química ou quimiossorção as moléculas do adsorvato reagem quimicamente com a superfície do adsorvente através da formação de ligações químicas e tendem a se acomodarem em sítios que propiciem o maior número de coordenação possível com o substrato. Nesse fenômeno de superfície os elétrons entre as moléculas e o sólido experimentam reordenamento e os orbitais respectivos mudam de forma, de modo a simular uma reação química. Nessa adsorção ocorre somente a formação de uma camada sobre a superfície sólida ^(32; 34; 39). A adsorção química é denominada dissociativa quando ocorre a ruptura de ligações entre átomos da molécula adsorvida ^(32; 40).

Os fenômenos de adsorção são resultados de uma combinação entre os tipos de forças envolvidas nas adsorções física e química. Os fatores que influenciam no processo de adsorção são: a área superficial, as propriedades do adsorvente e do adsorvato, a temperatura do sistema e o pH do meio.

A intensidade da adsorção é proporcional à área superficial específica. Para partículas maiores, a resistência à difusão é maior e grande parte da superfície interna da partícula não é disponibilizada para adsorção ^(32; 41). A

natureza físico-química do adsorvente é um fator determinante. A capacidade e a velocidade de adsorção dependem da área superficial específica, porosidade, volume específico de poros, distribuição de tamanho de poros, dos grupos funcionais presentes na superfície do adsorvente e da natureza do material precursor ^(32; 39; 42). O tamanho da molécula do adsorvato é sempre importante quando a velocidade de adsorção depende do transporte intraparticular. Outra característica de forte influência do adsorvato é a sua polaridade, pois o soluto polar terá maior afinidade ou com o solvente ou com o adsorvente ^(32; 39).

Em processos de adsorção, o efeito da temperatura sobre o sistema afeta principalmente a constante de velocidade de adsorção. Um aumento na temperatura pode ocasionar um aumento de energia cinética e na mobilidade das moléculas do adsorvato e ainda provocar um aumento na taxa de difusão intrapartícula do adsorvato ^(32; 43). O aumento na temperatura pode afetar a solubilidade e o potencial químico do adsorvato. Desta forma, a alteração na temperatura de um processo conduz a uma mudança na capacidade de adsorção ⁽⁴⁴⁾.

O pH afeta a adsorção na medida em que determina o grau de ionização de compostos ácidos ou básicos. A intensidade desse efeito pode ser maior ou menor conforme o adsorvente, uma vez que as cargas da superfície do adsorvente dependem da sua composição e das características da superfície. Um índice conveniente da tendência de uma superfície se tornar positivamente ou negativamente carregada em função do pH é o valor do pH no ponto chamado de carga zero (pH_{pcz}) onde a carga líquida do adsorvente é nula. Para valores de pH inferiores a esse ponto de carga zero a carga superficial é positiva e a adsorção de ânions é favorecida. Já para valores de pH superiores ao ponto de zero carga a carga superficial é negativa e a adsorção de cátions é favorecida ^(32; 45; 46).

2.4 FTO

Para a construção de um biossensor de pH utilizando EGFET, é necessário a escolha de um material para ser utilizado como membrana sensível a íons e portanto, sensível a variação de pH, para o EGFET, e que possua alta condutividade elétrica e que seja composto com um bom número

de sítios para que seja possível agregar moléculas para funcionalização do filme. O FTO, sigla em inglês para óxido de estanho dopado com flúor, é uma boa alternativa para utilização como membrana sensível para o EGFET.

O estanho (Sn) possui como forma mais comum encontrada na natureza a cassiterita, que é o óxido de estanho (SnO_2). Esse material possui forma cristalina e é um material semicondutor do tipo-n, onde sua condutividade elétrica é causada por buracos na subrede de oxigênio. O SnO_2 possui gap de energia em torno de 3,6 eV ⁽⁴⁷⁾.

Existe uma ampla utilização do SnO_2 como filme fino em substrato de vidro sendo geralmente dopado com o intuito de diminuir a resistividade dos filmes finos, ocorrendo assim um aumento da condutividade desses filmes. A dopagem pode ser realizada com o flúor devido à similaridade entre os raios atômicos do flúor e do oxigênio (O_2), podendo então substituir o oxigênio pelo flúor no óxido de estanho agindo agora como doador de um elétron livre por átomo substituído ⁽⁴⁸⁾.

O FTO é um material transparente e possui várias aplicações tecnológicas, como por exemplo, o uso em células solares, dispositivos eletroluminescentes, sensores de gás, superfícies eletrocromáticas, etc ⁽⁴⁹⁾.

2.5 Objetivo

Este trabalho possui como objetivo o estudo da influência de agentes externos nas medidas de corrente e sensibilidade de filmes finos de FTO depositados sobre substrato de vidro para serem utilizados como membranas sensíveis a íons H^+ utilizando o EGFET. As considerações estudadas são: I) a evolução da medida no tempo; II) o efeito da iluminação; III) o efeito da alteração da área de contato do filme fino de FTO com a solução de pH; e IV) o efeito da alteração da temperatura da solução de pH.

A utilização de filmes finos de FTO como membranas seletivas do EGFET é de grande importância na área biomédica. Todos os esforços deste trabalho têm como objetivo futuro otimizar os parâmetros para a utilização como biossensor de pH para uso médico, agilizando o diagnóstico de diversas doenças.

Capítulo 3 – Materiais e Métodos

3.1. Materiais

3.1.1. Amostras

As amostras foram utilizadas como a membrana sensível a íons do EGFET e eram compostas de FTO depositado sobre um substrato de vidro feito de lâmina de microscópio comum, sendo o FTO depositado pelo método de *spray-pyrolysis*. Possuem valor de resistência de folha de $23\Omega/\square$. Essas amostras foram fornecidas pelo professor Ivo Alexandre Hummelgen do Departamento de Física da Universidade Federal do Paraná.

As amostras foram produzidas a partir de uma lâmina de vidro com o FTO depositado. Essa lâmina foi cortada em diferentes tamanhos, sendo uma amostra com seis milímetros de largura e dez milímetros de comprimento, que foi chamada de amostra AI1, uma amostra com dezesseis milímetros de largura superior e doze e meio de largura inferior e dez milímetros de comprimento, chamada de amostra AI2, outra com dez milímetros de largura e vinte milímetros de comprimento, chamada de amostra AI3 e a última com dez milímetros de largura e vinte e seis milímetros de comprimento, sendo chamada de amostra AI4, como mostrado na figura 3.1. A sigla AI foi escolhida para facilitar o entendimento dos resultados e significa **A**mostra **I**ndependente. Em todas as amostras o contato elétrico entre o fio e o filme foi feito colando-se um fio de cobre no filme com cola condutora feita a base de partículas de prata. Este contato elétrico foi isolado com um adesivo epóxi para que não entrasse em contato com a solução. Para todas as amostras esse isolamento possuía três milímetros de largura. A área efetiva total de cada amostra está apresentada na tabela 3.1.

Figura 3.1: Amostras AI1 – AI4

Amostra	Largura (mm ²) (±0,25 mm ²)	Comprimento (mm ²) (±0,25 mm ²)	Área Total (mm ²) (±0,25 mm ²)	Área Epóxi (mm ²) (±0,25 mm ²)	Área Efetiva (mm ²) (±0,25 mm ²)
AI1	6	10	60	18	42
AI2	16 (superior) 12,5 (inferior)	10	142,5	42,75	99,75
AI3	10	20	200	30	170
AI4	10	26	260	30	230

Tabela 3.1: Dimensões das amostras AI1 – AI4

3.1.2. Outros Materiais e Equipamentos Utilizados

As soluções utilizadas nos experimentos foram soluções tampão da marca *Cinética*. Essas soluções foram utilizadas para mergulhar os filmes de FTO e o eletrodo de referência como mostra a figura 3.2. Foram utilizadas soluções tampão com diferentes pHs, sendo utilizados os pHs 2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12.

Para a realização das medições as amostras eram totalmente mergulhadas na solução tampão, deixando-se de fora somente a parte que continha a cola epóxi.

Figura 3.2: Desenho esquemático da configuração do sistema de medições utilizado ⁽¹²⁾

O MOSFET comercial utilizado para a confecção do EGFET foi o CD4007 da Texas Instruments, sendo composto de seis MOSFETs internos (três de canal n e três de canal p), mas só foi utilizado um dos MOSFETs de canal n. O datasheet do CD4007 está anexo no apêndice A.

O amperímetro utilizado foi o *Data Acquisition HP 34970A* e o *Agilent E3646A Dual Output DC Power Supplies* foi utilizado tanto para as fontes variáveis de tensão contínua como para a obtenção do terra virtual. Ambos os equipamentos foram interligados a um computador que recebia os dados obtidos pelos equipamentos, sendo estes dados tratados com o programa *OriginPro 8*, do qual possuímos a devida licença.

A manutenção dos valores dos pHs utilizados foi feita com um pHmetro e quando necessário titulou-se as soluções tampão com uma solução de NaOH ou HCl 0,1M.

Para o estudo do efeito da iluminação foram utilizados 14 LEDs brancos com 5mm de diâmetro cada conectados a uma fonte de tensão variável. A fonte de tensão variável é da marca *Instrutherm* DC Power Supply FA-3005. Os dados utilizados durante as medições foram: tensão de 6V, corrente de 20mA e potência de 120mW.

Para o estudo do efeito da temperatura utilizou-se um agitador magnético com aquecimento da marca *Fisatom*, modelo 752A.

Todas as medições foram realizadas dentro de uma caixa hermeticamente isolada para que não houvesse influência da luz externa.

3.2. Métodos

3.2.1. Preparação das Amostras

As amostras foram lavadas com água deionizada tipo *Milli-DI* por um aparelho da marca *MILLIPORE*. Esse aparelho assegura a resistência da água filtrada de $\geq 1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. As amostras eram limpas com água deionizada corrente por 15 minutos para completa retirada de excesso de íons provenientes das soluções tampão utilizadas durante as medições anteriores. As amostras eram limpas sempre antes de qualquer medição e entre duas medições consecutivas para assegurar as mesmas condições iniciais. A secagem das amostras era feita através de uma mangueira conectada na saída de uma bomba de vácuo da marca *Tecnal* TE-058. Na ponta dessa mangueira estava conectada uma ponteira de plástico de pipeta com algodão dentro da ponteira para filtrar possíveis sujeiras. Durante toda a manipulação das amostras foram utilizadas luvas de látex sem adição de talco, para não haver contaminação das amostras.

3.2.2. Medições

Foram feitas basicamente três tipos de medições. A primeira chamada de VDS é feita variando-se a tensão entre o dreno e a fonte do transistor (V_{ds}) e mantendo-se fixa a voltagem entre o gate e a fonte (V_{gs}) e então obtendo-se e anotando-se a corrente entre o dreno e a fonte, sendo esta corrente chamada de I_{ds} . A segunda medição chamada de VGS, que é feita variando-se a tensão entre o gate e a fonte do transistor (V_{gs}) e mantendo a tensão entre dreno e a fonte fixa (V_{ds}) e assim obtendo-se e anotando-se a corrente entre o dreno e a fonte (I_{ds}). A terceira medição, chamada de medição no tempo, fixou-se um

valor diferente de zero para as voltagens V_{ds} e V_{gs} e mediu-se a corrente I_{ds} continuamente por um determinado período de tempo.

3.2.2.1. Tempo

A medição no tempo foi realizada mantendo tanto V_{ds} quanto V_{gs} fixas em 5V. Ao aplicar as duas tensões ao mesmo tempo fazia-se a leitura do valor da corrente I_{ds} . Essa medição se repetia copiosamente até chegar ao número de pontos escolhido. Cada ponto era medido a um intervalo de 1 segundo. Foram utilizados 600 pontos, sendo o tempo total de medição de 10 minutos.

3.2.2.2. Iluminação

Para o estudo do efeito da iluminação as medições foram realizadas tanto no escuro (dentro da caixa hermeticamente fechada) quanto no claro (dentro da caixa hermeticamente fechada porém com a fonte de iluminação ligada). Essa medição chamada medição no claro mostra a influência que a luz UV-VIS exerce sobre o filme. A fonte de iluminação poderia ser ligada ou desligada sem que fosse necessária a abertura da caixa.

3.2.2.3. Áreas

As medições referentes ao estudo das áreas foram feitas de duas formas diferentes.

3.2.2.3.1. Mesma Amostra

Utilizou-se somente a amostra Al4. Com uma caneta foram marcadas na parte lateral do vidro da amostra (sem contato com o filme de FTO) diferentes áreas, como mostrado na tabela 3.2.

Nome	Área (mm ² ±0,25 mm ²)
AM1	60
AM2	120
AM3	170
AM4	230

Tabela 3.2: Áreas efetivas nos sistemas de medições SM1-D e SM1-C

As amostras eram mergulhadas na solução tampão de duas formas diferentes, sendo a primeira forma chamada de medição SM1-D (**S**istema de **M**edições **1** na forma **D**ecrescente, pois vai da maior área para a menor área) onde a amostra AM4 era totalmente mergulhada na solução tampão e então era feita a medição (chamada de medição AM4, de **A**mostra **M**últipla), depois se retirava uma parte da amostra da solução tampão até que se chegasse a primeira marca, diminuindo então a superfície de contato do filme com a solução e então realizava-se a medição, chamada de medição AM3, depois retirava-se novamente mais um pedaço da amostra até a segunda marca diminuindo-se mais ainda a superfície de contato com a solução tampão e fazia-se a medição, chamada de medição AM2 e por fim retirava-se mais um pedaço da amostra até a última marca e fazia-se a medição, nomeada de medição AM1, como mostra na figura 3.3.

Figura 3.3: Áreas efetivas AM1 – AM4

A segunda forma, chamada de SM1-C (**Sistema de Medições 1** na forma Crescente, pois vai da menor área para a maior área), é o inverso da primeira medição, explicada acima. Primeiro mergulhava-se somente um pequeno pedaço da amostra na solução tampão, até que se chegasse ao que chamamos de última marca e fazia-se a medição, chamada então de medição AM1, depois se inseria mais um pedaço da amostra na solução tampão até a chamada segunda marca, aumentando-se assim a superfície de contato do filme com a solução tampão e realizava-se a medição, chamada então de medição AM2, depois se inseria mais um pedaço da amostra na solução tampão até a chamada primeira marca, aumentando-se mais ainda a superfície de contato do filme com a solução tampão e realizava-se a medição, chamada de medição AM3, e por último, inseria-se toda a amostra na solução tampão, deixando toda a sua superfície de contato disponível em contato com a solução tampão e então realizava-se a medição, chamada então de medição AM4.

3.2.2.3.2. Diferentes Amostras

Já nesse conjunto de medições foram utilizadas quatro amostras de tamanhos diferentes, as chamadas amostras AI1, AI2, AI3 e AI4. Essas amostras, por possuírem diferentes tamanhos, foram colocadas inteiras na solução tampão, exceto a área com a cola epóxi que contém o contato metálico, e então foi realizada a medição.

3.2.2.4. Temperatura

A fim de se estudar o efeito da variação da temperatura na resposta do sensor utilizado foi construído o esquema de medições como mostra a figura 3.4:

Figura 3.4: Desenho esquemático para estudo do efeito da temperatura

Como verificado pelo esquema da figura acima, o sensor, o eletrodo de referência e o termopar foram colocados dentro da solução tampão. Este conjunto estava submerso em outro béquer contendo água e um agitador térmico. Todo esse conjunto então estava em cima de uma chapa térmica que também possui agitador magnético. A chapa térmica fornecia a temperatura desejada, que era verificada pelo termopar, e o agitador magnético tinha como função manter toda a água em uma mesma temperatura, garantindo assim que toda a solução tampão estava em uma mesma temperatura. Todo esse aparato estava dentro de uma caixa hermeticamente fechada para a medição não sofrer influência da luz externa.

Todas as medições realizadas, exceto a medição em função da temperatura, foram feitas a 25° C.

3.3. Procedimentos de Coleta e Análises dos Dados

Os valores máximos de tensão utilizados nas medições foram de 5V. Na medição chamada VDS o valor da tensão variava de 0 a 5V mantendo o valor de V_{gs} fixo em 5V. Já a medição VGS o valor da tensão variava de 0 a 5V mantendo o valor de V_{ds} fixo em 5V. Esses valores foram escolhidos devido à melhor relação sinal/ruído encontrada para esse dispositivo, como pode ser verificada na referência (12), p.38-39.

Após a realização das medições os dados foram analisados utilizando o programa *OriginPro 8*. As respostas típicas obtidas para cada tipo de medição são observadas nas figuras 3.5, 3.6 e 3.7.

Figura 3.5: Resposta típica da medição VDS para vários valores de pH

Figura 3.6: Resposta típica da medição VGS para vários valores de pH

Figura 3.7: Resposta da medição no tempo para o pH 02

As figuras 3.5 e 3.6 mostram a resposta do EGFET em relação ao sistema de medições utilizado e a dependência que existe em função do pH utilizado. A figura 3.5 é a resposta típica quando fazemos a medição chamada VDS e a figura 3.6 é a resposta típica quando fazemos a medição chamada VGS. A parte evidenciada na figura 3.5 é a parte onde a corrente I_{ds} já está saturada. Quanto maior a concentração de íons H^+ na solução maior será a resposta em corrente do sensor. As cargas dentro da solução analítica na presença da amostra utilizada se distribuem como mostrado na figura 3.8.

Figura 3.8: Desenho esquemático da acomodação das cargas na presença da amostra. dV é a diferença de potencial entre os íons da superfície do sensor e os íons no interior da solução, V_{ref} é a tensão aplicada ao eletrodo de referência e V é a tensão no voltímetro. ⁽¹²⁾

Existe uma tendência a óxidos se ligarem a íons hidroxilas. Segundo a literatura (12) quando a amostra entra em contato com moléculas de água, tanto da solução quanto as do processo de limpeza, essas moléculas de água são atraídas para a superfície da amostra pelo óxido de estanho. Essas moléculas de água formam uma espécie de folha d'água eletricamente neutra e serve como sítios livres de ligação capazes de adsorver íons H^+ , formando íons hidrônios (H_3O^+), e toda essa região adjacente a superfície da amostra envolvida pela folha d'água e pelos íons adsorvidos nessa folha formarão uma camada chamada de dupla camada ^(19; 20; 21; 22; 23).

De uma forma mais simples, as cargas positivas se deslocam para perto do filme criando uma barreira de cargas positivas entre o filme e a solução, fazendo com que no interior da solução exista um excesso de cargas negativas, como mostrado na figura 3.8. Como ocorre essa separação de cargas existirá então uma diferença de potencial entre a superfície do filme e o interior da solução, chamada de dV . Quando aplicada uma diferença de potencial a solução pelo eletrodo de referência com relação ao terra, obtemos o chamado V_{ref} . Portanto, o valor "lido" da diferença de potencial da amostra em relação ao terra (V_{gs}) será o valor do V_{ref} acrescido do valor dV ($V_{gs} = V_{ref} + dV$).

Portanto, quanto maior a oferta de íons H^+ , maior será dV e a corrente medida terá uma maior amplitude, como verificado nas figuras 3.5 e 3.6.

A figura 3.7 é a resposta típica obtida quando fazemos a medição chamada medição no tempo. Nessa medição, como já explicado anteriormente, mantêm-se fixas as voltagens V_{gs} e V_{ds} e mede-se a corrente repetidamente por um determinado intervalo de tempo.

A figura 3.5 possui uma região de saturação do transistor. Essa região tem a corrente I_{ds} explicada pelas seguintes equações ⁽¹³⁾:

Na região de saturação ⁽¹³⁾:

$$I_{DS} = \frac{\mu_0 C_{OX}}{2} \cdot \frac{W}{L} \cdot (V_{Ref} - V_T)^2 \cdot (1 + \lambda V_{DS}) \quad (3.1)$$

Onde μ_0 é a mobilidade eletrônica do canal do transistor, C_{OX} é a capacitância devido a presença do óxido no gate por unidade de área, $\frac{W}{L}$ é a razão espessura/comprimento do canal do transistor, V_{Ref} é a tensão aplicada ao eletrodo de referência, V_T é a tensão devido a adsorção dos íons H^+ do sensor, λ é o fator de modulação do comprimento do canal do transistor e V_{DS} é a tensão aplicada entre o dreno e a fonte. A equação (3.1) pode ser reescrita na forma ⁽¹³⁾:

$$\sqrt{I_{DS}} = \sqrt{\frac{\mu_0 C_{OX}}{2} \cdot \frac{W}{L} \cdot (1 + \lambda V_{DS})} \cdot (V_{Ref} - V_T) \quad (3.2)$$

Portanto, pela equação (3.2) podemos observar que a relação entre a raiz quadrada da corrente I_{ds} e a tensão de referência V_{ref} é linear. Quando plotamos o gráfico de $\sqrt{I_{DS}}$ pelo valor do pH podemos verificar a linearidade da região de saturação e a sensibilidade do sensor, que está associada à inclinação da reta que une os pontos. Quanto maior o espaçamento médio entre as linhas do gráfico, maior a sensibilidade do sensor.

Para adquirirmos a sensibilidade do sensor em unidades de mV/pH utilizamos o gráfico da medição de V_{gs} , como mostrado na figura 3.9. A região linear de V_{gs} depende linearmente do pH, quando fixado o valor da corrente I_{ds} .

Fixa-se um ponto na região linear (neste caso foi fixado I_{ds} igual a 2 mA) e o valor correspondente de V_{gs} no ponto escolhido é plotado em função do valor do pH como mostrado na figura 3.10. Quando fazemos o ajuste linear dos pontos obtemos a sensibilidade do sensor como sendo o valor da tangente.

Figura 3.9: Valor lido de V_{gs} quando I_{ds} possui valor de 2 mA

Figura 3.10: Dependência linear da tensão V_{ref} em função do pH quando I_{ds} fixa

Capítulo 4 – Resultados e Discussões

4.1. Influência do sistema de limpeza

As limpezas das amostras, para retirada de íons residuais da superfície do filme, foram testadas de duas formas diferentes. A primeira, lavando-se em pH alcalino, nesse caso no pH 12, chamada de LA (referente à **Limpeza Alcalina**) e a segunda lavando-se em água corrente e deionizada, cujo pH utilizado foi 7, chamada de LN (referente à **Limpeza Neutra**). Para o teste da influência da limpeza sobre a resposta do sensor foi utilizada somente a amostra Al4.

No caso da limpeza LA a amostra era mergulhada em um béquer contendo a solução tampão com pH 12 por um determinado período de tempo, depois a amostra foi secada e então feita a medição em outra solução tampão, que neste caso foram às soluções com pHs 4, 7 e 10. Já no caso da limpeza LN a amostra ficava presa para não haver contato com os recipientes e então a amostra foi limpa com água deionizada corrente por um determinado período de tempo, depois a amostra foi secada e então feita a medição em uma solução tampão com pH 04. Em ambos os casos a medição realizada foi a medição chamada VDS. Os períodos de tempo utilizados foram de 30 segundos de limpeza até 10 minutos. Os resultados se encontram na figura 4.1:

Figura 4.1: Valor da corrente I_{ds} devido à limpeza utilizada. Os pontos da figura 4.1 correspondem ao valor da corrente I_{ds} quando V_{ds} e V_{gs} possuem valor de voltagem igual a 5V. As siglas LA e LN referem-se respectivamente a limpeza em solução alcalina e limpeza em solução neutra

Pela figura 4.1, pode-se perceber que tanto a limpeza LA quanto a LN tendem a estabilizar o valor final da corrente I_{ds} com o aumento do tempo de limpeza, como sugerido pelas linhas pontilhadas. No entanto, o erro medido parece ser maior quando a limpeza é feita na forma LA, principalmente abaixo de 6 minutos de limpeza. Quando a limpeza da amostra é feita em um pH alcalino, isto é, com uma grande oferta de íons OH^- , essas hidroxilas se ligam quimicamente com os íons H^+ que estão na superfície da amostra. Essa reação gera moléculas de água neutralizadas. A solução tampão com pH 12 possui uma grande oferta desses íons OH^- possibilitando que essa limpeza de caráter químico retire uma grande quantidade de íons H^+ da superfície. Porém quando esse tipo de limpeza é realizado, a solução está em repouso, isto é, a amostra é colocada dentro de um béquer contendo a solução tampão por um determinado período de tempo e depois é retirada, secada e então feita a medição. Com isso, os íons da solução que estão “longe” da superfície da amostra não entram em contato com os íons da superfície da amostra. Quando a limpeza é feita por um tempo relativamente baixo (pela figura 4.1 podemos

considerar tempo baixo como um tempo abaixo de 6 minutos) os íons H^+ e OH^- não possuem tempo suficiente para que a reação entre eles ocorra de forma a se obter uma limpeza satisfatória na superfície da amostra. Além do mais, como essa reação ocorre de forma aleatória esse tipo de limpeza não se mostra muito satisfatória possuindo um valor muito grande de erro e demonstrando assim que as medições não são reprodutíveis.

Quando lavamos a amostra com pH neutro com água corrente, a água corrente consegue retirar os íons que estão mais fortemente ligados a superfície da amostra, mas para que isso ocorra de forma satisfatória a amostra deve ser lavada por no mínimo 8 minutos, como pode ser verificado na figura 4.1. Devido à água utilizada na limpeza ser deionizada, o processo de remoção dos íons não é feito principalmente por reação química como na LA. Esse processo de remoção dos íons devido a água corrente é muito mais eficaz do que o processo de remoção utilizando a solução de pH alcalina, isso pode ser verificado pelo baixo valor do erro em relação a limpeza anterior. Outro fator responsável pela melhor limpeza em pH 07 é que o ponto isoelétrico do FTO está próximo desse valor de pH. As medições L.N para pHs 07 e 10 possuem o mesmo comportamento que L.N para o pH 04. Com isso os resultados referentes a esses pHs não estão incluídos na figura 4.1 para melhor visualização dos resultados. A partir de 8 minutos de limpeza, para ambas as formas, o valor da corrente I_{ds} já tende a se estabilizar. A tabela 4.1, retirada da referência (12), mostra o comportamento das amostras em relação ao pH utilizado na limpeza.

pH limpeza	Velocidade de carregamento das cargas na superfície da amostra	Resultado com relação ao percentual de cargas dQ para as configurações de medições crescente e decrescente
12	↑	Dados distintos
07	↓	Dados distintos
12	↓	Invariável
07	↑	Invariável

Tabela 4.1 – Resumo comportamental das amostras em relação aos processos de limpeza utilizados. “↑” representa um valor alto e “↓” representa um valor baixo da grandeza em questão

(12)

O autor utilizou duas amostras de FTO com resistividades de folha diferentes, sendo uma de baixa resistividade ($5-10 \Omega/\square$) e portanto com alta velocidade de carregamento e descarregamento de cargas e outra com alta resistividade ($80-100 \Omega/\square$) e portanto com baixa velocidade de carregamento e descarregamento de cargas, como indicado pelas setas na tabela 4.1. Foram realizadas duas formas diferentes de medições, sendo a primeira chamada de medição crescente, onde a ordem das medições foi do menor valor de pH da solução tampão utilizada para o maior valor de pH (as soluções de pH utilizadas possuíam valores de pHs 02, 04, 06, 07, 08, 10 e 12) e a segunda forma chamada de medição decrescente, onde a ordem das medições foi realizada do maior valor de pH (pH 12) para o menor valor (pH 02). Os pHs utilizados para a limpeza das amostras foram os pHs 12 e 07, como indicado na tabela 4.1.

Considerando uma amostra de baixa resistividade de folha ($5-10 \Omega/\square$) podemos verificar pela tabela 4.1 (indicado por ↑) que quando a limpeza é feita em um pH alto há diferença nos resultados obtidos do percentual de cargas dQ adsorvidos na superfície da amostra em relação ao pH medido, em função do tipo de medição adotado, crescente ou decrescente. Mas quando a limpeza é feita em um pH neutro, os resultados do percentual de cargas adsorvidos na superfície da amostra não é alterado em função do tipo de medição adotada.

Quando a amostra utilizada é uma amostra com alta resistividade (80-100 $\Omega/\square$) esse quadro é invertido. Utilizando-se uma limpeza em pH alto os resultados obtidos são invariáveis enquanto que em uma limpeza em pH neutro os resultados obtidos possuem dados distintos.

As figuras com os resultados do porcentual de cargas adsorvidos em função do pH para as duas amostras utilizadas nos dois sistemas de medições adotados podem ser verificados na referência (12).

A amostra utilizada neste trabalho possui resistividade de folha de 23 $\Omega/\square$ e pode ser considerada de baixa resistividade quando comparada com as amostras utilizadas na referência Rapha, quando a faixa utilizada é de 5 a 100 $\Omega/\square$. Isso corrobora com a proposta de melhor limpeza da amostra em pH neutro do que alcalino. Com a baixa resistividade e com isso maior velocidade de carregamento e descarregamento das cargas na superfície da amostra, a limpeza em pH neutro não altera a quantidade de cargas que serão adsorvidas na superfície da amostra com a alteração na forma adotada de medição. Alterando-se a ordem de medição dos pHs não deve ocorrer alteração do valor das cargas adsorvidas na superfície da amostra quando essa superfície se encontra limpa. Para que esses valores apresentem alteração no resultados, provavelmente a superfície da amostra possui íons residuais, indicando que a limpeza adotada não é eficaz.

Com isso, foi calculada a sensibilidade da amostra Al4, como pode ser verificado pela figura 4.2.

Figura 4.2: Sensibilidade da amostra Al4 no escuro. Os tracejados que aparecem nos pontos são os respectivos erros

O valor encontrado fazendo-se a medição totalmente no escuro foi de 37 mV/pH, valor dentro do valor vigente esperado pela literatura.

4.2. Influência do tempo

Como explicado anteriormente, a medição do tempo é feita fixando-se as tensões V_{ds} e V_{gs} em 5V e então medindo-se a corrente I_{ds} copiosamente por um determinado período de tempo. Neste caso foram utilizados 600 pontos sendo um ponto a cada segundo, totalizando um tempo de 10 minutos. A figura 4.3 mostra o resultado da medição no tempo para a amostra Al4 feita de duas formas, a primeira utilizando o primeiro sistema de limpeza, a LA por 15 minutos e a segunda utilizando o segundo sistema de limpeza, a LN por 15 minutos. Para efeito de comparação a medição foi refeita para três diferentes valores de pH, sendo um pH ácido (pH 04), um pH neutro (pH 07) e um pH alcalino (pH 10).

Figura 4.3: Medição no tempo para a amostra Al4 utilizando a) LA e b) LN

Quando a limpeza é feita na forma LA o valor da corrente I_{ds} possui uma maior variação absoluta em função do tempo. Quando a limpeza é feita na forma LN essa variação do valor da corrente em função do tempo é minimizada. Quando a medição é feita no pH 07 não deve ocorrer uma variação do valor da corrente devido ao ponto isoelétrico do FTO. Isso não ocorre quando a limpeza utilizada é a LA evidenciando que a superfície possuía íons residuais.

Esse comportamento exponencial mais evidenciado na resposta do transistor com relação ao tempo quando a amostra é limpa na forma LA demonstra que os íons que estão dentro da solução de pH e na superfície da amostra estão interagindo mais, e isso pode ser atribuído ao tipo de limpeza. Considerando a curva referente à medição com solução tampão com pH 04, pode-se perceber que ocorre um decaimento exponencial do valor da corrente I_{ds} até que esse valor se estabiliza. Quando a amostra foi limpa na forma LA, os íons da superfície da amostra foram retirados por interação química como já discutido anteriormente, mas não temos como assegurar que todos os íons

foram retirados da superfície. Considerando que existam alguns íons residuais na superfície da amostra, quando aplicamos as tensões V_{ds} e V_{gs} , devido à grande concentração de íons H^+ na solução em que a amostra está mergulhada, iremos obter um valor alto de dV e consequentemente um valor alto da corrente I_{ds} , pois como a oferta de íons H^+ na solução é alta, mais facilmente os íons irão se deslocar para perto da superfície da amostra e consequentemente mais íons OH^- irão se deslocar para perto do eletrodo de referência aumentando então o valor de dV , como discutido na seção 3.3. Porém, quando a limpeza da amostra é feita na forma LN, mais rapidamente esses íons H^+ são adsorvidos na superfície da amostra. Quando os íons H^+ se ligam aos sítios ligantes livres da superfície da amostra e os íons negativos livres na solução formam essa tensão que chamamos de dV , podemos considerar esse sistema como um capacitor. Lembrando que a capacitância é a variação da carga pela variação da tensão, quando o valor de dV estabiliza consequentemente não há mais variação de carga. Portanto, quando a limpeza da amostra é feita na forma LA, os íons possuem uma maior variação na adsorção da superfície da amostra, fazendo com que haja uma variação maior das cargas dQ , e consequentemente, fazendo com que a estabilidade das cargas demore a ocorrer. Já quando a limpeza da amostra é feita na forma LN, os íons H^+ da solução são adsorvidos muito mais rapidamente na superfície da amostra, estabilizando mais rapidamente dV . Isso evidencia que essa adsorção dos íons mais rapidamente na superfície da amostra é devido a uma melhor limpeza que deixa mais sítios ligantes livres.

Quando olhamos para a curva referente à medição feita em solução tampão com pH 07, esperamos que a resposta seja parecida com a curva do lado direito da figura 4.3, que é a medição referente a LN, pois o ponto isoelétrico do FTO é igual a 7, e portanto não deveria ocorrer uma variação na resposta da corrente I_{ds} . Porém quando examinamos a resposta do sensor em relação ao tempo quando a limpeza da amostra é feita na forma LA podemos verificar que ocorre uma variação na resposta da corrente I_{ds} , que só se estabiliza em torno de 100 segundos. Essa variação na curva é explicada da mesma forma que a variação na curva referente à medição feita em pH 04, pois como houve uma variação na resposta da corrente I_{ds} provavelmente a

superfície não estava totalmente limpa e possuía então íons residuais na sua superfície, fazendo com que esses íons residuais interagissem com os íons da solução alterando então o valor de dV e consequentemente o valor de I_{ds} . Quando a limpeza da amostra é feita na forma LN, não há variação no valor de dV , como esperado, evidenciando novamente que a superfície da amostra se encontra mais limpa.

Utilizando agora uma solução tampão com pH 10 para fazer a medição, percebe-se que ocorre um aumento do valor da corrente I_{ds} até que ocorra a estabilização. Quando os íons H^+ são adsorvidos na superfície da amostra pelas moléculas de H_2O formam íons hidrônios (H_3O^+), como explicado na seção 3.3. Esses íons reagem com os íons OH^- formando duas moléculas de água, como mostrado na equação (4.1).

Como o pH 10 possui uma grande oferta de íons OH^- e pouca oferta de íons H^+ , esses íons hidroxilas vão reagir com os íons hidrônios liberando então um sítio ligante na superfície da amostra. Esse sítio livre vai se ligar a uma molécula de água da solução que vai se ligar novamente a outro íon H^+ e com isso vai aumentar o valor de dV , pois está aumentando a variação de carga dQ , até que esse valor se estabilize, pois como a solução é uma solução tampão, e essas reações alteram o valor do pH, essas reações tendem a se estabilizar mesmo se ainda houver oferta de íons na solução para reagir.

Quando a amostra é limpa utilizando a limpeza LA, a corrente I_{ds} possui um valor inicial mais alto do que quando a amostra é limpa na forma LN. Isso é devido a um maior valor de dQ e consequentemente de dV e por isso um valor maior de I_{ds} , evidenciando que a amostra possui íons residuais na superfície e por isso a limpeza na forma LN é mais eficaz.

Tomando como base toda a discussão anterior, todas as principais medições a partir daqui foram feitas utilizando a limpeza LN por 15 minutos antes de cada experimento. Apenas quando consideramos importante foi também utilizado LA para fins de comparação.

Para dar continuidade ao estudo do efeito temporal foram feitas as medições para todas as soluções de pH utilizadas neste trabalho. Os resultados podem ser verificados na figura 4.4.

Figura 4.4: Medição no tempo no escuro da amostra Al4 para todos os valores de pH utilizados

Pela figura 4.4 pode-se verificar que as curvas para pHs ácidos e alcalinos possuem o mesmo comportamento, exceto pela curva referente ao pH 06 que deveria ter um decaimento do valor da corrente I_{ds} , porém a curva possui um leve aumento do valor dessa corrente por um curto período de tempo até que o valor da corrente se torne estável. Isso pode ser atribuído ao valor do pH 06 ser muito parecido com o ponto isoelétrico do FTO e apesar da solução tampão de pH 06 possuir uma maior oferta de íons H^+ do que de íons OH^- , e assim os íons OH^- reagiram mais do que os íons H^+ com os íons da superfície da amostra, dando um caráter mais básico a curva de resposta da medição.

Para que a figura 4.4 possa ser melhor estudada, foi construída a figura 4.5 a partir dos valores obtidos na figura 4.4. Cada ponto da figura é referente

ao módulo da subtração do último valor medido da corrente I_{ds} para cada valor de pH ($I_{ds f}$) e do valor do primeiro ponto medido de I_{ds} ($I_{ds i}$), obtendo-se assim um valor $\Delta I_{ds} = |I_{ds f} - I_{ds i}|$ e então esse valor ΔI_{ds} foi dividido pelo valor de corrente inicial ($I_{ds i}$) para podermos avaliar o quanto que essa corrente I_{ds} variou no total para cada valor de pH. Já vimos pela figura 4.4 que o comportamento da corrente difere em relação a característica alcalina ou ácida da solução de pH utilizada na medição, mas para efeito de comparação na figura 4.5 esses valores da variação da corrente foram utilizados em módulo.

Figura 4.5: Variação total da corrente em relação a corrente inicial. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos. As barras de erro foram maximizadas

Como esperado, a variação da corrente quando utilizamos como solução tampão a solução com pH 07 é nula. Já a variação da corrente para pHs ácidos é menor do que para pHs alcalinos. Isso ocorre devido a estabilização do valor da corrente demorar mais para ocorrer em pHs alcalinos do que para pHs ácidos, como já era de se esperar devido a toda discussão anterior da variação das cargas em função da quantidade de íons H^+ e OH^- disponíveis na solução. As soluções ácidas possuem uma oferta muito maior de íons H^+ do que de íons OH^- e devido à dupla camada formada na superfície da amostra onde as

moléculas de água se ligam aos íons H^+ , os íons H^+ são adsorvidos na superfície da amostra mais rapidamente estabilizando o valor de dQ e consequentemente estabilizando o valor de dV e assim estabilizando também o valor de I_{ds} . Quanto mais alcalina a solução, menor a oferta de íons H^+ e maior a oferta de íons OH^- . Com isso mais reações químicas entre os íons ocorrerão demorando mais tempo para a total estabilização do valor da corrente I_{ds} , fazendo então com que o valor total da variação da corrente seja bem maior do que quando a corrente se estabiliza mais rapidamente, como verificado na figura 4.5.

A variação máxima de corrente que ocorre para cada valor de pH é menor do que 5%. Mas considerando a variação em corrente que ocorre do pH 02 ao pH 12 essa variação é em torno de 30%.

4.3. Influência da luz

Para o estudo da influência da luz que incide sobre a amostra as mesmas medições feitas nas figuras 4.3, 4.4 e 4.5 foram refeitas para efeito de comparação, mas agora utilizando uma fonte de iluminação.

Quando uma interface semicondutor/eletrólito é irradiada com luz com energia maior do que a banda-gap, fótons são absorvidos, permitindo que elétrons saltem da banda de valência para a banda de condução do semicondutor⁽⁵⁰⁾.

O fluxo de corrente e buracos em direções opostas é chamado de fotocorrente. A fotocorrente atingível sob uma intensidade luminosa depende da profundidade da penetração da luz no semicondutor, do comprimento de difusão dos portadores minoritários e da largura da camada de cargas na interface semicondutor/eletrólito. No caso de uma forte absorção de luz pelo filme da amostra a região de geração do buraco é dentro da camada de depleção, no entanto, se a luz absorvida tiver baixa energia, a fotocorrente depende do potencial devido a largura da camada de cargas na interface semicondutor/eletrólito⁽⁵⁰⁾. A fotocorrente geralmente consiste em duas partes, sendo a primeira devido a camada de depleção e a segunda gerada no “bulk” do semicondutor.

O fotopotencial ou fotovoltagem é a alteração de potencial na camada de cargas na interface semicondutor/eletrólito resultante da separação de cargas dos carreadores em excesso fotogerados. Quando o semicondutor é iluminado o potencial se torna $V_{\text{luz}} = V_{\text{escuro}} + \Delta V$, onde ΔV é o potencial alterado pelo efeito da iluminação. A corrente medida em V_{luz} é a soma das correntes dos elétrons e buracos ($i = i_{\text{elétrons}} + i_{\text{buracos}}$)⁽⁵⁰⁾. Estados de superfície, como níveis de impureza no “bulk” do semicondutor, influenciam na recombinação de elétrons e buracos, que afeta significativamente o processo fotoeletroquímico⁽⁵⁰⁾.

A figura 4.6 mostra a curva no tempo com a luz visível incidindo sobre a superfície da amostra para três valores de pHs (4, 7 e 10) tanto para a limpeza LA quanto para a limpeza LN.

Figura 4.6: Corrente I_{ds} em função do tempo: a) Referente à medição utilizando LA e b) referente à medição utilizando LN

A luz altera o valor da corrente I_{ds} para todos os valores de pHs. Para a medição utilizando solução tampão com pH 04, tanto para a limpeza LA quanto para a limpeza LN a incidência da luz diminui o valor da corrente I_{ds} medido. Para a limpeza LA o decaimento exponencial da curva quando considerado o efeito da luz está mais acentuado do que a curva medida no escuro enquanto que para a limpeza LN, tanto as curvas no escuro quanto no claro se mostram com menor variação total da corrente I_{ds} . A diminuição do valor da corrente quando o sistema possui influência da iluminação se deve a diminuição do potencial dV . Para diminuir dV a variação das cargas adsorvidas dQ na superfície da amostra tem que ter sido menor do que ocorre no escuro.

Quando a amostra entra em contato com a solução tampão com pH 04, que possui uma grande oferta de íons H^+ , a dupla camada é formada rapidamente formando então íons hidrônios na superfície da amostra. Os íons hidrônios possuem carga positiva, enquanto os elétrons possuem cargas negativas. Se a luz incidente possuir energia o suficiente para que os elétrons saltem da banda de valência para a banda de condução do semiconductor o filme vai possuir mais cargas negativas na banda de condução que irão atrair mais fortemente os íons hidrônios.

O fato de o filme ser dopado com flúor faz com que as ligações entre o flúor e o estanho sejam mais fracas do que quando o estanho é ligado com o oxigênio, devido a carga do íon flúor (F^-) ser metade da carga do íon oxigênio (O^{2-}) e por isso o filme possui mais elétrons livres⁽⁴⁷⁾.

As cargas vão se atrair mais fortemente na superfície da amostra, mas esse aumento de cargas negativas dentro da rede vai também repelir mais fortemente as cargas negativas dentro da solução. Mas a quantidade de cargas negativas presentes na solução é muito menor do que a quantidade de cargas positivas. Com isso, a variação de dV vai ser menor.

Como já discutido anteriormente, estados de superfície, como níveis de impureza no “bulk” do semiconductor, influenciam na recombinação de elétrons e buracos, que afeta significativamente o processo fotoeletroquímico. A maior variação que ocorre na corrente quando a limpeza utilizada é a LA, indica que

há uma maior variação de cargas dQ e consequentemente maior dV . Portanto, quando a superfície da amostra possui íons residuais ocorre uma maior variação de cargas dQ demorando mais para I_{ds} se estabilizar, evidenciando então que a limpeza LA não é a mais adequada.

Agora considerando as curvas referentes ao pH 07, quando a medição é feita utilizando a limpeza LA, o valor inicial da corrente I_{ds} no escuro é maior do que o valor inicial da corrente I_{ds} quando a medição é feita no claro. Mas os valores das correntes finais são os mesmos. Já quando a medição é feita utilizando a limpeza LN, os valores de I_{ds} no claro são sempre maiores do que os valores de I_{ds} no escuro. Essa diferença também pode ser justificada pela limpeza. Quando a limpeza é feita na forma LN, os valores da corrente I_{ds} tanto no claro quanto no escuro estão estabilizados, como esperado. Para que o valor de I_{ds} seja maior no claro do que no escuro o valor de dV no claro tem que ser maior. Para o valor de dV ser maior, como discutido anteriormente, o valor de dQ tem que ser maior. A solução tampão com pH 07 é uma solução neutra, e portanto possui a mesma quantidade de íons H^+ e íons OH^- . Portanto a única alteração que deve ser relevante para a alteração de dV deve ser a influência da luz.

Com os elétrons agora na banda de condução devido a incidência da luz, esse aumento de cargas negativas dentro da rede do filme atrai mais fortemente os íons com cargas positivas que estão dentro da solução. Esses íons com cargas positivas vão fazer com os íons hidroxilas dentro da solução se afastem da superfície da amostra aumentando o valor de dV entre o eletrodo de referência e a superfície da amostra. Isso faz com que aumente o valor de I_{ds} . Mas se a superfície da amostra contiver íons residuais, o valor inicial da corrente I_{ds} será menor do que se a amostra estivesse com sua superfície totalmente limpa com todos os sítios livres. Além do mais, como já discutido anteriormente, a curva referente a medição utilizando pH 07 deve ser estável ao invés de possuir um decaimento do valor da corrente I_{ds} até que ocorra a estabilização desse valor, como ocorre quando a limpeza da amostra é feita na forma LA.

A solução tampão com pH 10 possui uma oferta muito maior de íons hidroxila do que íons H^+ . O valor da corrente I_{ds} é maior no claro do que no escuro, em ambas as limpezas LA e LN. Para isso ocorrer, o valor de dV tem que ser maior no claro do que no escuro. O aumento de elétrons na banda de condução do filme irá atrair mais fortemente os íons com cargas positivas da solução como já descrito anteriormente. Mas a solução utilizada possui uma oferta muito maior de íons com carga negativa do que com carga positiva, fazendo com que as cargas sejam adsorvidas na superfície da amostra de uma forma mais lenta, e por isso, a variação total da corrente é maior para soluções alcalinas do que quando as soluções utilizadas são ácidas. Essa adsorção mais lenta faz com que a dupla camada se forme mais lentamente e com isso, como já discutido anteriormente, a largura da camada de cargas na interface semiconductor/eletrolito influencia diretamente na fotocorrente. Como a dupla camada demora mais para ocorrer, o filme absorve mais luz pois a camada é mais fina por um intervalo de tempo maior até que ocorra a total adsorção das cargas na superfície. Esse aumento de absorção da luz pelo filme faz com que mais elétrons saltem da banda de valência para a banda de condução, aumentando a atração pelos íons positivos na superfície da amostra e repelindo mais fortemente os íons hidroxilas da superfície da amostra aumentando consequentemente o valor de dV e com isso aumentando também o valor da corrente I_{ds} .

Novamente, o aumento de uma forma exponencial do valor da corrente I_{ds} quando é feita a limpeza na forma LA sugere que a superfície da amostra possui íons residuais.

A figura 4.7 é a repetição da figura 4.4 com a inclusão das medições feitas no claro.

Figura 4.7: Medição no tempo para todos os valores de pHs utilizados, comparando a medição feita no claro com a medição no escuro

Pela figura 4.7 podemos perceber que para pHs ácidos, quando a medição é feita no claro o valor da corrente I_{ds} é sempre menor do que quando a medição é feita no escuro e para pHs alcalinos, o valor da corrente I_{ds} é sempre maior quando a medição é feita no claro do que quando a medição é feita no escuro.

A figura 4.8 mostra os valores da variação da corrente pelo valor inicial da corrente I_{ds} , tanto para a medição feita no claro quanto para a medição feita no escuro, já apresentados na figura 4.5. Os últimos são aqui reproduzidos para melhor comparação.

Figura 4.8: Valores em módulo da variação da corrente dividido pelo valor inicial para as medições no claro e no escuro. A linha tracejada é apenas um guia para os olhos. As barras de erro foram maximizadas

Considerando o pH 07, podemos verificar que a influência da luz fez com que houvesse uma variação no valor da corrente I_{ds} diferente de zero, fazendo então que houvesse uma pequena variação no valor da corrente até sua total estabilização. Isso evidencia que a luz altera a dinâmica dos íons na superfície da amostra. Para pHs ácidos, mesmo em módulo, a variação entre as medições feitas no claro e escuro foi maior do que para pHs alcalinos. Para um pH muito alcalino, como o pH 12, a variação da corrente possui exatamente o mesmo valor, o que significa que mesmo o valor da corrente I_{ds} ser levemente maior no claro do que no escuro, como pode ser verificado na figura 4.7, a variação foi exatamente a mesma, evidenciando que para um pH muito alcalino como o pH 12, a influência da luz altera somente o valor da corrente I_{ds} e não o comportamento da curva. Pela figura 4.8 podemos perceber que aumentando a oferta de íons hidroxilas na solução utilizada diminuimos a variação do valor da corrente I_{ds} em relação ao valor inicial da corrente, quando comparadas as medições feitas no claro ou no escuro. Para pHs com baixa oferta de íons hidroxilas essa variação é muito maior. Para o pH 02, a variação da corrente I_{ds}

quando feita a medição no escuro é menor do que quando feita no claro. E essa variação total entre o claro e o escuro, é maior no pH 02 do que no pH 04, que apesar do pH 04 possuir uma grande oferta de íons H^+ na solução, ainda possui mais íons OH^- do que o pH 02, o que mostra que mesmo considerando pHs ácidos, a maior oferta de íons OH^- diminui a variação da corrente I_{ds} quando comparadas as medições no claro e no escuro.

O valor da sensibilidade da amostra também altera quando feita a medição no claro ou no escuro, como pode ser verificado na figura 4.9.

Figura 4.9: Sensibilidade da amostra AI4 quando feita a medição no claro e no escuro

A sensibilidade média da amostra AI4 quando as medições são feitas no escuro é de 37 mV/pH enquanto que a sensibilidade da mesma amostra, nas mesmas condições, mas agora com a presença da luz diminui para 33 mV/pH, representando uma variação de aproximadamente 10%.

O valor da sensibilidade no claro é menor do que o valor da sensibilidade no escuro, como já era esperado pois, pela figura 4.7 podemos verificar que as medições feitas na presença da luz estão mais próximas da curva referente ao pH 07. Já as medições feitas sem a presença da luz, as

curvas possuem uma amplitude maior do valor de I_{ds} em relação as medições feitas no claro.

Devido a toda discussão anterior, todas as medições a partir desse ponto serão realizadas no escuro e a limpeza adotada para todas as medições deste trabalho foi à limpeza em água corrente deionizada por 15 minutos.

4.4. Influência da ordem de medição

Vimos na seção 4.2 que há uma grande influência temporal durante o processo de medição. No entanto, todo o objetivo do trabalho é futuramente a construção de um biossensor de pH de resposta rápida. Para isso, foi estudada então a influência da ordem da medição com relação à questão temporal. Foram utilizadas quatro amostras diferentes (AI1, AI2, AI3 e AI4), e todas as medições foram feitas somente na solução tampão de pH 02. Primeiro foi feita a medição VDS, chamada somente nessa seção de M1, em seguida foi feita a medição no tempo, chamada somente nessa seção de MT e depois foi feita uma segunda medição VDS, também chamada somente nessa seção de M2. Com os resultados foi montada a figura 4.10, onde os valores do eixo y são os valores equivalentes a I_{ds} quando as tensões V_{ds} e V_{gs} são iguais a 5V.

Figura 4.10: Influência da ordem de medição VDS para as quatro diferentes amostras AI1, AI2, AI3 e AI4. As siglas M1, M2 e MT significam respectivamente primeira medição VDS, segunda medição VDS e medição no tempo

Pode-se perceber pela figura 4.10, que quanto maior a área da amostra maior é a diferença entre a primeira medição VDS (M1) e a segunda medição VDS (M2). Para todas as amostras as medições MT e M2 possuem o mesmo valor de I_{ds} . Quando fazemos a primeira medição (M1), estamos mantendo fixa a voltagem V_{gs} em 5V e variando a voltagem V_{ds} de 0 a 5V, portanto com V_{gs} fixa em 5V o canal entre o dreno e a fonte já está com sua capacidade máxima de passar corrente e quando variamos a voltagem V_{ds} estamos variando a quantidade de corrente que vai passar entre o dreno e a fonte. Como essa é a primeira medição realizada, a superfície da amostra se encontra limpa e portanto, sem íons residuais, o valor de I_{ds} quando V_{gs} e V_{ds} são iguais a 5V é alto.

Em seguida, foi realizada a medição no tempo (MT), mantendo então as tensões V_{ds} e V_{gs} fixas em 5V e medindo o valor da corrente I_{ds} por um determinado período de tempo. Como já verificado na figura 4.4 após um determinado período de tempo o valor da corrente I_{ds} se estabiliza em um valor

abaixo do primeiro valor medido da corrente I_{ds} para o pH 02, logo em seguida, foi realizada a segunda medição, a chamada M2, onde foi mantido o valor da tensão V_{gs} em 5V, mas o valor da tensão V_{ds} foi novamente variada entre 0 e 5V. Nesse tipo de medição a tensão V_{gs} sempre manteve o valor fixo em 5V e com isso o canal entre o dreno e a fonte sempre esteve aberto, mas após a MT, quando fazemos a medição M2, o valor da tensão V_{ds} começa novamente do zero e vai aumentando até seu valor máximo de 5V, fazendo com que a corrente entre o dreno e a fonte (I_{ds}) comece bem baixa até atingir o valor máximo de corrente que vai passar entre o dreno e a fonte. Mas quando isso acontece, a amostra não está mais com a superfície limpa, pois entre a M1 e a M2 não foi realizada nenhuma limpeza, as medições M1, MT e M2 foram realizadas em sequência, e portanto, quando a corrente I_{ds} atinge seu valor máximo em M2 esse valor tem que ser o mesmo valor da corrente I_{ds} da medição MT, pois novamente o sistema se encontra com V_{ds} e V_{gs} igual a 5V, e com isso o valor de I_{ds} não deve ser diferente.

Quanto maior a superfície de contato da amostra maior a variação de I_{ds} entre a medição M1 e as medições MT e M2. Isso ocorre pois quanto maior a superfície de contato maior o número de sítios ligantes disponíveis e com isso, teremos um maior valor de dV, como pode ser verificado pela equação (2.14), e consequentemente o valor da corrente I_{ds} também será maior. Somente com a amostra Al1, os valores médios finais de I_{ds} medidos após as medições MT e M2 são maiores do que o valor médio de I_{ds} após a medição M1. No entanto, esses valores estão dentro do erro, evidenciando que o comportamento da resposta do sensor em função do tamanho da área se mantém (diminuição da diferença das correntes entre as medições M1 e M2), e que com a diminuição da área diminui a variação do valor da corrente em função do tempo, sendo portanto o valor da corrente mais estável. A amostra Al1 possui uma área pequena, com isso há uma menor probabilidade de ocorrer situações fora do equilíbrio em relação a áreas maiores. Mesmo após a limpeza a superfície da amostra pode ainda conter algumas impurezas e com um aumento da área, maior a probabilidade da superfície conter impurezas.

Quando alteramos o tipo de medição para o que chamamos de medição VGS, os resultados são diferentes, como podemos verificar na figura 4.11.

Figura 4.11: Influência da ordem de medição para VGS para as quatro diferentes amostras

Quando fazemos a medição chamada VGS, mantemos fixo o valor da tensão V_{ds} em 5V e variamos o valor da tensão V_{gs} de 0 a 5V, como explicado na seção 3.3. Então, quando fazemos a primeira medição M1, variamos a tensão V_{gs} até que o canal fique totalmente aberto e por isso, mesmo mantendo a tensão V_{ds} fixa em 5V a corrente I_{ds} começa com seu valor igual a 0A e vai aumentando gradativamente de acordo com a abertura do canal. Quanto maior a superfície de contato da amostra maior o valor final de I_{ds} após a medição M1. Em seguida, fazemos a medição MT, onde tanto a tensão V_{ds} quanto a tensão V_{gs} possuem valores fixos e iguais a 5V. O valor final da corrente I_{ds} medido é muito superior ao valor final de I_{ds} após a medição M1.

Quando fazemos a medição VDS, mantendo V_{gs} fixo, não alteramos a quantidade de cargas no metal do MOSFET. O capacitor que é formado entre o metal e o substrato no interior do MOSFET não é alterado. Com isso, todo o estudo feito quando consideramos somente a medição VDS altera somente o valor da corrente I_{ds} , sem alterar drasticamente a dinâmica dos íons dentro da solução e na superfície da amostra, pois a voltagem aplicada ao eletrodo de referência não é alterada, sendo alterado somente o valor de dV , que é dependente da quantidade de íons livres das soluções utilizadas. Mas quando

alteramos o valor de V_{gs} , não só alteramos a tensão aplicada ao eletrodo de referência como ainda temos que considerar o valor de dV . Alterando a tensão aplicada ao eletrodo de referência estamos alterando toda a dinâmica dos íons dentro da solução. Portanto, quando fazemos a medição M1 estamos aumentando gradativamente o valor da tensão aplicada ao eletrodo de referência e com isso conseguimos um determinado valor de I_{ds} . Continuamos então aplicando uma tensão de 5V ao eletrodo de referência mantendo a tensão V_{ds} em 5V também, que é a medição MT. O valor da corrente I_{ds} ainda não foi estabilizado, portanto ele continua aumentando de valor. Pode-se perceber pelas figuras 4.10 e 4.11 que após um determinado período de tempo o valor de I_{ds} independente do tipo de medição é praticamente o mesmo, como seria esperado pois após um determinado período de tempo o valor de I_{ds} está estabilizado, já que as tensões V_{ds} e V_{gs} possuem o mesmo valor de 5V.

No entanto, quando iniciamos novamente a tensão V_{gs} com 0V e aumentamos gradativamente até 5V, estamos alterando diretamente a dinâmica dos íons dentro da solução. Quando iniciamos a medição M2 não havia nenhuma tensão aplicada ao eletrodo de referência e o canal dentro do MOSFET estava fechado novamente não passando nenhuma corrente entre o dreno e a fonte. Aumentando o valor da tensão aplicada ao eletrodo de referência aumentamos então o potencial entre o eletrodo de referência e os íons da solução aumentando o valor de dV . O valor final de I_{ds} após M2 é maior do que o valor final de I_{ds} após M1. Para isso acontecer, o valor de dV tem que ter sido maior em M2 do que em M1 e portanto o valor de dQ também tem que ter sido maior em M2 do que em M1. Isso ocorre pois quando terminamos a medição MT e de repente não aplicamos mais voltagem alguma ao eletrodo de referência, os íons da solução vão se rearranjar dentro da solução. Quando a voltagem começa a aumentar e os íons começam a sentir essa voltagem o valor de dV vai aumentar e com isso o valor de I_{ds} também.

4.5. Influência da área de superfície da amostra

Pelas figuras 4.10 e 4.11 podemos perceber que o valor final da corrente I_{ds} altera com a área de superfície da amostra. Com base nisso, essa seção é

dedicada ao estudo da influência da área de superfície da amostra na resposta do sensor.

A figura 4.12 mostra o valor final da corrente I_{ds} quando feita a medição VDS no pH 02 em função da área das amostras AI1, AI2, AI3 e AI4.

Figura 4.12: Valor final da corrente I_{ds} para as amostras AI1, AI2, AI3 e AI4 em função da área na medição VDS para a solução tampão com pH 02

Podemos perceber claramente que o valor final da corrente I_{ds} é menor quanto menor for a área de superfície da amostra utilizada na medição. Foi traçado um ajuste linear na figura 4.12 para melhor visualização da dependência da corrente I_{ds} com a área da amostra.

A área AI4 é em torno de cinco vezes maior a área AI1, no entanto a corrente aumenta em torno de somente 10%.

Quanto menor a área da amostra, menor a superfície de contato com a solução e, portanto, menor a quantidade de sítios ligantes disponíveis diminuindo assim o valor de dV e consequentemente o valor da corrente I_{ds} .

Isso ocorre quando utilizamos amostras que possuem áreas diferentes e portanto, quando feita a medição as amostras se encontram totalmente mergulhadas na solução tampão utilizada. Mas quando utilizamos somente uma amostra, nesse caso a amostra AI4, e ao invés de mergulhar totalmente a amostra na solução para realizar a medição mergulhamos somente uma parte da superfície da amostra a resposta do sensor é alterada, como podemos verificar na figura 4.13. Como já explicado na seção 3.2.2.3.1, o sistema de medições SM1-D se refere ao sistema de medições decrescente, isto é, a primeira medição é feita com a amostra totalmente submersa (AM4), a segunda medição é feita com somente $\frac{3}{4}$ da amostra submersa (AM3), a terceira medição é feita com $\frac{1}{2}$ da amostra submersa (AM2) e a quarta e última medição é feita com somente $\frac{1}{4}$ da amostra submersa (AM1). Já o sistema de medições SM1-C se refere ao sistema de medições crescente, onde a primeira medição é realizada com somente $\frac{1}{4}$ da amostra submersa (AM1), a segunda medição é realizada com $\frac{1}{2}$ da amostra submersa (AM2), a terceira medição com $\frac{3}{4}$ da amostra submersa (AM3) e a quarta e última medição é realizada com toda a amostra submersa (AM4).

Nessa seção, para efeito de comparação, quando realizadas as medições com as amostras individuais (AI1, AI2, AI3 e AI4) esse sistema de medições foi nomeado de SM2.

Figura 4.13: Valor final da corrente I_{ds} quando feita a medição VDS para os sistemas de medição SM2 (lado esquerdo) e SM1-D e SM1-C (lado direito)

Do lado esquerdo foi mantida a figura 4.12 e do lado direito foi adicionada a resposta do sensor quando feitas as medições nas formas SM1-D e SM1-C. Cada uma mantém a sua escala, sendo a escala da ordenada da figura da esquerda diferente da escala da ordenada da figura da direita. A figura 4.13 foi montada dessa forma para efeito de comparação entre os tipos de medições em função da área da superfície das amostras e facilitar o entendimento da discussão sobre a figura.

Durante todo o sistema de medições SM1-D e SM1-C a amostra não foi limpa entre uma medição e outra propositalmente, pois o objetivo do estudo é verificar a influência da área quando totalmente submersa (SM2) e a influência da área quando não utilizada totalmente (SM1-D e SM1-C), para efeito de comparação.

Quando o sistema de medições realizado é o SM1-D, os valores finais das correntes I_{ds} estão deslocados para cima em relação aos valores finais das correntes quando a medição realizada é a SM1-C. Isso ocorre pois, quando a

primeira medição realizada é feita com a amostra totalmente submersa (AM4), toda a superfície da amostra está em contato com a solução e com isso possui um número maior de sítios livres para interagir com os íons livres da solução. Logo em seguida foi feita a medição com a área AM3. O valor final da corrente I_{ds} diminuiu em relação ao medido utilizando AM4. O mesmo ocorre com AM2 e AM1 respectivamente. Isso se deve a dois fatores, sendo o primeiro fator a questão da área de contato disponível ser maior na primeira medição e diminuir nas próximas medições, sem ignorar o fato que quando feita a primeira medição a superfície da amostra se encontra limpa, e já a partir da segunda até a última medição a amostra já possui um determinado nível de saturação dos sítios livres da superfície da amostra diminuindo então o valor da corrente I_{ds} . O segundo fator é o fator temporal já demonstrado na figura 4.4. Pois quando retiramos um pedaço da superfície e fazemos a medição, a superfície que continua submersa na solução está em contato com a solução por um tempo maior e com isso o fator temporal influencia na resposta final da corrente.

Ao realizarmos as medições utilizando o sistema de medições SM1-C, a resposta do sensor é alterada. A primeira medição realizada foi utilizando somente um pequeno pedaço da área da amostra. Quando medimos AM1 utilizando SM1-D mesmo que $\frac{3}{4}$ da superfície da amostra esteja fora da solução, ainda tem cargas armazenadas nessa superfície, e quando medimos a mesma área AM1 utilizando o sistema SM1-C, toda a superfície da amostra que está fora da solução ainda não entrou em contato com a solução então somente o pedaço da superfície que esta dentro da solução é que vai realmente contribuir com o valor de dV gerado. Por isso o valor da corrente I_{ds} encontrado quando feita a medição na forma SM1-C não é o mesmo valor encontrado quando feita a medição na forma SM1-D considerando a mesma área. A próxima medição é realizada inserindo mais um pedaço da amostra dentro da solução. Essa nova área ainda não havia entrado em contato com a solução e com isso, todos os sítios que existem nessa área ainda estavam livres, o que contribui com o aumento de dV e consequentemente com o aumento de I_{ds} . No entanto, a área AM1 que já estava em contato com a solução encontra-se em um estado temporal mais evoluído, que vai contribuir para que o valor da corrente I_{ds} total seja abaixo do que a mesma área AM2

quando feita a medição no sistema SM1-D. Portanto, a corrente I_{ds} aumenta devido aos sítios da nova área entrarem em contato com a solução, mas esse aumento não é tão efetivo devido ao fator temporal da amostra AM1 estar atuando de forma a diminuir o valor da corrente. O mesmo ocorre quando inserimos as áreas AM3 e AM4. Por isso a resposta do sensor ocorre na forma demonstrada na figura 4.13 (lado direito).

A linha tracejada entre o valor de I_{ds} da área AM4 no sistema SM1-D e o valor de I_{ds} da área AM1 no sistema SM1-C foi feita para demonstrar onde estariam os valores esperados da corrente I_{ds} se utilizadas amostras com áreas totais entre as áreas AM1 e AM4. Entretanto quando utilizamos o sistema SM2, o valor final da corrente I_{ds} é menor do que o esperado para as amostras AI1 e AI2 (que pode ser verificado comparando o lado esquerdo da figura 4.13 com o lado direito considerando a diferença nas escalas das ordenadas). A amostra AI2 possui um valor de área entre os valores das áreas das amostras AM1 e AM2. Com isso, o valor final esperado da corrente I_{ds} deveria estar na mesma faixa dos valores de correntes I_{ds} encontrados para as outras duas amostras (na linha tracejada), independente do sistema de medição utilizado (SM1-D ou SM1-C). Mas o valor encontrado da corrente foi muito menor, mesmo com toda a área da amostra submersa na solução. Mesmo que a amostra AI1 possui a menor área, pela figura 4.13 podemos verificar que o valor final da corrente I_{ds} encontrado também é menor do que o valor esperado. Apesar das amostras AI1, AI2, AI3 e AI4 terem sido fabricadas no mesmo processo acredita-se que pode ter ocorrido algum problema de não homogeneidade do material durante sua fabricação, como também pode ter ocorrido algum estrago no filme durante a manipulação da lâmina para a fabricação das amostras individuais, mesmo que este trabalho tenha sido feito com extremo cuidado. Com isso, o número de sítios na superfície da amostra pode ser bem menor do que o esperado, resultando em uma área efetiva muito menor do que a área geométrica. Assim, as áreas efetivas das superfícies dessas amostras podem ser estimadas pelo valor da corrente I_{ds} encontrado.

Utilizando os sistemas de medições SM1-D e SM1-C agora para três diferentes valores de pHs, foram realizadas as medições VDS e VGS para efeito de comparação e com isso montou-se a figura 4.14.

Figura 4.14: Medições VDS e VGS para os pHs 02, 07 e 12 feitas nas formas SM1-D e SM1-C. As figuras (a) e (b) se referem respectivamente as medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 02, as figuras (c) e (d) se referem respectivamente as medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 07 e as figuras (e) e (f) se referem respectivamente as medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 12

É importante observar que as abscissas das três figuras do lado esquerdo (figuras (a), (c) e (e)) possuem a mesma escala, assim como as três figuras do lado direito (figuras (b), (d) e (f)). Já as ordenadas estão somente em mesma escala para os gráficos referentes ao mesmo valor de pH.

A figura 4.14 (a) é exatamente a mesma figura do lado direito da figura 4.13. Portanto deve ser considerada toda a discussão anterior. A figura 4.14 (b) é referente aos sistemas de medição SM1-D e SM1-C quando feita a medição VGS utilizando a solução tampão com pH 02. Os valores das correntes encontrados seguem o mesmo comportamento quando a medição é feita na forma VDS, porém com um deslocamento para baixo. Quando a medição é feita na forma VDS, como já discutido anteriormente, não há uma alteração no canal do MOSFET que possibilitará a passagem de corrente entre o dreno e a fonte. Mas quando a medição é feita na forma VGS, essa alteração no canal ocorre alterando assim a dinâmica dos íons dentro da solução e com isso diminuindo o valor final de I_{ds} , como pode ser verificado comparando as figuras 4.14 (a) e 4.14 (b).

As figuras 4.14 (c) e (d) são referentes às medições VDS e VGS respectivamente utilizando solução tampão com pH 07. Pode-se perceber que a alteração do valor da corrente I_{ds} em relação a área é mínimo para ambas as medições. O comportamento dos valores das correntes encontrados é o mesmo independente da medição utilizada ocorrendo somente um deslocamento da corrente entre a medição VDS e a medição VGS, como ocorre quando utilizado a solução tampão com pH 02. Essa resposta da corrente mais estabilizada está de acordo com o esperado, já que quando a medição é feita utilizando a solução tampão com pH 07 não é esperado uma variação da corrente devido ao ponto isoelétrico do FTO, então mesmo considerando uma oferta maior ou menor de sítios devido a solução tampão utilizada o valor da corrente não deve alterar de forma significativa.

As figuras 4.14 (e) e (f) são referentes às medições VDS e VGS respectivamente utilizando solução tampão com pH 12. Quando a medição é feita na forma SM1-C, o comportamento da resposta do sensor para ambas as medições VDS e VGS é o mesmo, sendo que o valor da corrente quando feita a medição VGS é menor que o valor da corrente quando feita a medição VDS. Mas quando a medição é feita na forma SM1-D, o comportamento da resposta do sensor ocorre de forma inversa ao comportamento da resposta do sensor quando a solução utilizada é a com pH 02, isto é, quando a solução tampão utilizada é a com pH 02 a resposta do sensor quando a medição utilizada é a

SM1-D ocorre de forma crescente em relação a área, mas quando a solução tampão utilizada é a com pH 12 a resposta do sensor quando a medição utilizada é a SM1-D ocorre de forma decrescente em relação a área. Isso ocorre pois quando inserimos toda a superfície da amostra (área AM4) todos os sítios da superfície entram em contato com a solução e com isso obtemos o primeiro valor de I_{ds} . Quando retiramos uma parte da área da superfície da amostra (área AM3) e realizamos a medição novamente, a área retirada ainda possui cargas na superfície influenciando no valor final de dV. Com a diminuição da área da superfície imersa deveria diminuir o valor da corrente como ocorre com o pH 02, mas quando utilizamos o pH 12 o fator temporal se torna mais evidente. Como demonstrado na figura 4.4, quando a solução utilizada é uma solução alcalina o valor da corrente aumenta até que ocorra a estabilização devido à maior oferta de íons OH^- , na solução que irão reagir com os íons hidrônios da superfície da amostra aumentando o valor de dQ e consequentemente aumentando o valor de dV. Pelas figuras 4.14 (e) e (f) podemos perceber que o fator temporal quando realizada a medição SM1-D é mais influente na resposta do sensor do que a influência da área.

Quando a medição é feita na forma SM1-C, inicialmente colocamos somente uma pequena área de toda a superfície da amostra em contato com a solução tampão. Essa pequena área (AM1) possui um número bem menor de sítios ligantes e com isso o valor de dV será menor e consequentemente o valor da corrente I_{ds} também diminuirá. Quando inserimos uma nova área (AM2), essa nova área possui novos sítios que ainda não haviam entrado em contato com a solução. A área AM1 que já se encontrava submersa e com isso em uma fase temporal mais avançada vai fazer com que o valor da corrente aumente. Com isso o valor final da corrente I_{ds} para a segunda medição (AM2) vai ser maior do que o valor final da corrente I_{ds} encontrado quando feita a primeira medição (AM1). O mesmo ocorre para AM3 e AM4.

A sensibilidade para cada área considerando cada sistema de medição é mostrada na figura 4.15.

Figura 4.15: Sensibilidade encontrada para cada área para cada sistema de medição

Considerando o sistema de medição SM1-D, podemos perceber pela figura 4.15 que quanto maior a área da amostra maior o valor da sensibilidade. Já quando o sistema de medição utilizado é o SM1-C, o valor da sensibilidade aumenta com o aumento da área, mas esse aumento não é muito significativo. Quando fazemos a medição no sistema SM1-D e a primeira medição é feita com toda a superfície da amostra em contato com a solução tampão utilizada, todos os sítios da superfície da amostra entram em contato com os íons da solução. Na segunda medição, a área efetiva da superfície da amostra é menor, porém ainda possui cargas acopladas nessa superfície que irão influenciar no valor de dV. O mesmo ocorre para as terceira e quarta medições.

A sensibilidade é calculada pela medição VGS como demonstrado na seção 3.3, figura 3.10. Já vimos pela figura 4.14 que para pHs ácidos o valor da corrente I_{ds} diminui com a diminuição da área e para pHs alcalinos o valor da corrente aumenta. Isso faz com que a faixa total dos valores das correntes encontrados diminua, diminuindo assim o valor da sensibilidade. Mas quando consideramos o sistema SM1-C, vimos pela figura 4.14 que o aumento da área da superfície da amostra que esta em contato com a solução aumenta o valor

da corrente I_{ds} . Essa variação para pHs ácidos é maior do que para pHs alcalinos, fazendo com que a amplitude dos valores encontrados diminua mas não de forma muito significativa quando a medição SM1-D é realizada. Isso faz com que a sensibilidade aumente com o aumento da área mas esse aumento não é significativo, como pode-se perceber pela figura 4.15.

Com as amostras individuais AI1 a AI4 (sistema de medição SM2), podemos perceber que a sensibilidade diminui com a diminuição da área. Essa sensibilidade pequena pode ser devido à discussão anterior sobre a possível diferença na qualidade da fabricação dessas amostras. Durante a fabricação das amostras, pode ter ocorrido algum problema de não homogeneização na deposição do material no substrato, por exemplo.

Para podermos entender como o tamanho da área pode afetar a sensibilidade da amostra foi feita uma revisão bibliográfica para diversos materiais utilizados como membranas sensíveis do EGFET, onde foi considerado o material da membrana sensível, a sensibilidade desse material, a área do material utilizada e com esses dados foi calculada a sensibilidade/área como pode ser verificado na tabela 4.1.

Material	Sensibilidade (mV/pH)	Área (mm ²)	Sensibilidade/Área (mV/pH.mm ²)	Referência
ZnO	17,73	4,0	04,43	(51)
ZnO	38	100	00,38	(31)
ITO/ Si	41,43	4,0	10,36	(52)
ITO/SiO ₂ /Si	43,04	4,0	10,76	(52)
ITO	58	4,0	14,50	(4)
SnO ₂	23	0,5	46,00	(4)
SnO ₂	42	1,0	42,00	(4)
SnO ₂	42	1,8	23,33	(4)
SnO ₂	51	2,3	22,17	(4)
SnO ₂	52	3,5	14,86	(4)
SnO ₂	57	4,0	14,25	(4)
SnO ₂	56	6,0	09,33	(4)
SnO ₂	54	6,3	08,57	(4)
SnO ₂	51	8,8	05,79	(4)
SnO ₂	56	13,6	04,12	(4)
SnO ₂	63	14,0	04,50	(4)
SnO ₂ /ITO	14	0,18	77,78	(4)
SnO ₂ /ITO	37	0,2	185,0	(4)
SnO ₂ /ITO	49	0,25	196,0	(4)
SnO ₂ /ITO	57	0,8	71,25	(4)
SnO ₂ /ITO	55	1,1	50,00	(4)
SnO ₂ /ITO	56	2,0	28,00	(4)
SnO ₂ /ITO	51	2,3	22,17	(4)
SnO ₂ /ITO	55	2,6	21,15	(4)
SnO ₂ /ITO	54	7,5	07,20	(4)
SnO ₂ /ITO	57,1	4.10 ⁶	1,43.10 ⁻⁵	(53)
Polipirrol/SnO ₂ /ITO	27,8	4.10 ⁶	6,95.10 ⁻⁶	(53)
FTO	50	100	00,50	(54)
Si ₃ N ₄	41	1,376.10 ²	2,98.10 ⁴	(55)

Tabela 4.2: Revisão bibliográfica para comparação da sensibilidade/área para diferentes materiais utilizados como membranas sensíveis a íons no EGFET

Pelos valores obtidos na tabela 4.1 foi construída a figura 4.16.

Figura 4.16: Sensibilidade pela área para diversos materiais utilizados como membranas sensíveis do EGFET

A figura 4.16 se encontra em escala monolog para facilitar a visualização. Diferentes áreas para o mesmo material estão demonstradas pelos mesmos símbolos. Quando isso ocorre foi traçado uma linha para facilitar a comparação. A figura 4.17 resume apenas os materiais que possuem diferentes áreas em um mesmo trabalho.

Figura 4.17: Sensibilidade pela área para os materiais SnO₂, SnO₂/ITO e FTO

Para todos os materiais considerados, de uma forma geral quanto maior a área maior a sensibilidade.

Considerando o material utilizado SnO₂/ITO (▲) a sensibilidade do material aumenta com o aumento da área, mas a partir de uma determinada área essa sensibilidade se mantém estável como sugerido pela linha desenhada para facilitar a visualização.

Quando o material utilizado é somente o SnO₂ (○) a sensibilidade aumenta com o aumento da área do material. O mesmo ocorre quando o material utilizado é o FTO, pois a sensibilidade também aumenta com o aumento da área. Na figura 4.16 a referência (54) também utilizou o material FTO (⬢) e a sensibilidade encontrada em função da área está semelhante a sensibilidade encontrada quando as medições consideradas são as SM1-D e SM1-C. Quando a medição utilizada é a SM2 a sensibilidade em função da área das amostras está abaixo do esperado como pode ser verificado na figura 4.17. Como já comentado isso pode ocorrer devido a possíveis falhas no filme diminuindo assim a área efetiva das amostras individuais ou a própria diferença de qualidade durante o processo de fabricação da amostra.

A figura 4.18 refere-se à sensibilidade/área pela área. Quando verificamos a sensibilidade/área pela área podemos comparar a qualidade da amostra pois uma amostra muito grande com pequena sensibilidade não deve ser considerada tão eficaz quanto uma amostra pequena com a mesma sensibilidade da amostra maior, pois se a amostra menor possui a mesma sensibilidade então possui a mesma quantidade de sítios ligantes na superfície mesmo com menor área, como demonstrado na equação (2.11).

Figura 4.18: Sensibilidade/área pela área para diferentes materiais utilizados como membrana sensível a íons do EGFET. A linha é referente ao valor máximo teórico da sensibilidade

Os eixos estão em escala logarítmica. A linha na figura 4.18 é a linha referente à sensibilidade igual a 59.2 mV/pH, referente a sensibilidade Nernstiana a temperatura ambiente⁽⁵⁶⁾. Esse valor segundo a teoria de Nernst é o maior valor de sensibilidade que a membrana sensível a íons pode apresentar. Para melhor visualização da figura 4.18, as duas áreas com maior concentração de pontos foram ampliadas, como pode ser verificado nas figuras 4.19 e 4.20. A melhor membrana sensível a íons pode ser considerada a membrana formada por Si₃O₄, pois ela possui a menor área com maior sensibilidade/área e ainda essa sensibilidade/área está muito perto da sensibilidade Nernstiana. Já as piores membranas podem ser consideradas as

com materiais SnO_2/ITO da referência (53) e polipirrol/ SnO_2/ITO , pois possuem a maior área de membrana com menor sensibilidade/área.

Figura 4.19: Ampliação da figura 4.18

A maioria das amostras feitas com SnO_2/ITO ($\square$) possuem uma sensibilidade/área próximas a sensibilidade de 59,2 mV/pH, sendo assim consideradas boas membranas. Para áreas menores essa sensibilidade/área diminui significativamente. Considerando as amostras feitas somente de SnO_2 ($\triangleleft$) pode-se perceber pela figura 4.19 que com o aumento da área melhor a sensibilidade/área das amostras. A amostra produzida somente com ITO ($\triangle$) possui praticamente a mesma sensibilidade/área da amostra produzida com SnO_2 para a mesma área.

Figura 4.20: Ampliação da figura 4.18

Na figura 4.20 a maioria dos pontos pertence ao material FTO utilizado como membrana sensível a íons. Quando consideramos o FTO utilizando SM1-D podemos perceber que quanto maior a área menor é a sensibilidade/área. O mesmo quando considerado SM1-C. Mas quando consideramos SM2, quanto menor a área, maior a sensibilidade/área exceto para a maior área onde a sensibilidade/área aumenta. Mas para estas áreas (SM2) a sensibilidade/área está muito abaixo do esperado e portanto essas membrana sensíveis a íons não são consideradas boas membranas.

Portanto, pelas figuras 4.19 e 4.20 podemos verificar que as melhores membranas sensíveis a íons do EGFET são as fabricadas com SnO_2/ITO (■) e com SnO_2 (◁). Porém, essas membranas possuem uma boa sensibilidade/área somente para as áreas maiores, diminuindo essa sensibilidade com a diminuição da área. Mas o desafio maior atualmente é o desenvolvimento de uma membrana sensível a íons que possua boa sensibilidade/área, baixo custo e possível miniaturização. A melhor membrana encontrada nessa revisão bibliográfica foi a de Si_3O_4 (◻) pois possui a maior sensibilidade/área e a menor área.

As amostras AM1 a AM4 possuem uma sensibilidade/área considerada boa, mas ainda abaixo do ideal, tanto para os sistemas de medições SM1-D quanto SM1-C. As amostras AI1 a AI4 possuem sensibilidade/área não satisfatórias. No entanto, o estudo do FTO como membrana sensível a íons do EGFET é de extrema importância. Pode-se inferir a alta condutividade desses filmes de FTO como uma propriedade importante para a operação desse dispositivo. Acredita-se que a baixa condutividade pode reduzir a sensibilidade do dispositivo quando conectado ao MOSFET comercial ^(57; 58).

Os artigos da literatura devem ser vistos com muito cuidado quando comparados os diferentes materiais. As áreas dos dispositivos devem ser levadas em consideração para considerar a sensibilidade do material utilizado.

4.6. Influência da temperatura

Para verificarmos a influência da variação da temperatura da solução na resposta do sensor, a temperatura da solução foi alterada de 22° C até 60° C e então feita a medição nas formas VDS e VGS. A figura 4.21 mostra os resultados obtidos quando a solução tampão utilizada foi a com pH 02.

Figura 4.21: Valor final da corrente I_{ds} nas medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 02 em função da temperatura

Pode-se verificar pela figura 4.21 que, tanto para a medição VDS quanto para a medição VGS, o valor final da corrente I_{ds} aumenta com o aumento da temperatura. O aumento da temperatura na solução utilizada aumenta tanto a mobilidade dos íons dentro da solução quanto a velocidade de reação iônica, como explicado na seção 2.3. Com o aumento da temperatura, aumenta-se a energia cinética, a mobilidade dos íons dentro da solução e a taxa de difusão da solução, fazendo com que dV aumente e conseqüentemente aumenta-se o valor de I_{ds} .

Foi traçado um ajuste linear para facilitar a visualização da inclinação da reta e com isso verificar qual medição (VDS ou VGS) obteve a maior variação da corrente em função da alteração da temperatura.

Quando a medição é feita na forma VDS a corrente I_{ds} teve uma variação de 0,06 mA ou 1,2% quando a temperatura varia de 22° C a 60° C, enquanto que, quando realizada a medição na forma VGS a variação da corrente I_{ds} quando a temperatura tem essa mesma variação é de 0,21 mA ou 5,11%.

O aumento da temperatura não afeta a resposta do transistor pois o MOSFET se encontra fora do sistema onde ocorre a alteração da temperatura. Por isso, a alteração da corrente em função do aumento da temperatura quando a medição utilizada é a VDS ocorre somente devido ao aumento da mobilidade dos íons dentro da solução. Com o aumento da temperatura e conseqüentemente aumento da mobilidade dos íons, aumenta-se o valor de dQ resultando em uma corrente mais alta.

Já a medição VGS possui uma maior influência na dinâmica dos íons como já discutido anteriormente e por isso a variação da corrente I_{ds} quando a medição é feita na forma VGS é maior do que quando feita na forma VDS. O aumento da temperatura altera a constante da velocidade da adsorção e com isso desloca a reação ou para esquerda ou para direita. Neste caso, considerando a reação 4.1 que ocorre entre a superfície e os íons da solução o aumento da temperatura vai favorecer a reação da direita para a esquerda aumentando assim o valor de dV e conseqüentemente o valor da corrente.

Com o aumento da tensão no eletrodo de referência de 0 a 5V o valor final da corrente é menor quando a medição realizada é a VGS do que quando a medição realizada é a VDS. Mas com o aumento da temperatura aumenta-se cada vez mais a mobilidade dos íons dentro da solução e com o aumento da tensão no eletrodo de referência a influência da mobilidade dos íons é mais forte fazendo com que o dV aumente mais drasticamente com o aumento da temperatura e consequentemente aumentando-se o valor da corrente I_{ds} .

Quando a solução tampão utilizada é a com pH 07 a resposta do sensor é mostrada na figura 4.22.

Figura 4.22: Valor final da corrente I_{ds} nas medições VDS e VGS para a solução tampão com pH 07 em função da temperatura

A variação total da corrente I_{ds} quando a medição é feita na forma VDS é de 0,03 mA ou 0,94% enquanto que a variação da corrente quando a medição é feita na forma VGS é de 0,12 mA ou 2,91%. Essa variação também ocorre pela maior mobilidade dos íons dentro da solução em função do aumento da temperatura, bem como pelo aumento da velocidade da reação dos íons dentro da solução com os íons da superfície da amostra.

As variações das correntes tanto para as medições VDS e VGS possuem em torno da metade do valor das variações das correntes para as respectivas medições utilizando solução tampão com pH 02. A solução tampão com pH 02 possui uma grande quantidade de íons H^+ e em pouca oferta de íons OH^- . Com o aumento da temperatura e o deslocamento da reação 4.1 para a esquerda a formação de íons hidrônios e hidroxilas se torna mais favorável do que a formação de moléculas de água. Com a grande oferta de íons H^+ que se liga as moléculas de água formando íons hidrônios e a formação de hidrônio sendo favorecida com o aumento da temperatura, a variação de dQ e consequentemente de dV quando a solução utilizada é a com pH 02 deve ser maior do que quando a solução utilizada é a de pH 07, pois esta é uma solução de pH neutro e além do mais, por ser o ponto isoelétrico do FTO a quantidade de íons OH^- e H^+ na superfície deve ser igual.

Agora quando a solução tampão utilizada é a de pH 12, os valores encontrados das correntes I_{ds} em função da temperatura estão mostrados na figura 4.23.

Figura 4.23: Valor final da corrente I_{ds} nas medições VDS e VGS para a solução tampão de pH 12 em função da temperatura

O comportamento das respostas do sensor é o mesmo das soluções anteriores, sendo que a variação do valor da corrente quando a medição é feita na forma VDS é de 0,04 mA ou 0,95% e na forma VGS é de 0,10 mA ou 2,54%. Esses valores estão bem próximos dos valores encontrados para a solução de pH 07.

Isso ocorre pois a solução com pH 12 possui uma grande oferta de íons hidroxilas e com o aumento da temperatura e então o deslocamento da reação 4.1 para a esquerda favorecendo a formação de íons hidrônios e hidroxilas haverá mais hidroxilas ainda na solução. Mas como a solução com pH 12 já possui esses íons em excesso a formação de mais íons hidroxilas na solução não será sentida de forma abrupta na superfície da amostra, fazendo com que os valores relativos a alteração da corrente em função da temperatura para a solução com pH 12 seja bem menor do que esses valores para a solução com pH 02.

Além do mais, com o aumento da temperatura, os possíveis íons residuais na superfície da amostra serão retirados mantendo assim a superfície da amostra mais limpa e aumentando assim o valor final da corrente I_{ds} , além do aumento da temperatura interferir na velocidade das reações que ocorrem entre os íons da solução e os da superfície da amostra, aumentando assim dQ e conseqüentemente aumentando o valor de I_{ds} .

O valor da sensibilidade quando a amostra está em um sistema com a temperatura em 60° C aumentou em 60 % do valor da sensibilidade quando a amostra está em um sistema com a temperatura em 22° C.

Isso ocorre pois, como verificado nas figuras 4.21 e 4.23, quando a medição é feita a 60° C o aumento do valor final da corrente para o pH ácido é o dobro do aumento do valor final da corrente para o pH alcalino. Com isso, a faixa entre os valores finais da corrente para todos os valores de pHs aumenta, aumentando assim a sensibilidade em função do aumento da temperatura.

Outro experimento realizado foi o de cálculo da resistividade da folha da amostra em função do aumento da temperatura, utilizando a técnica de medição de quatro pontas. Essa técnica é largamente utilizada para a medição

da resistividade e resistência de folhas. Utilizam-se quatro pontas chamadas de eletrodos dispostas linearmente sobre a superfície da amostra, injeta-se corrente através de dois eletrodos e então mede-se a tensão sobre os outros dois ⁽⁵⁹⁾. A resistividade da folha foi medida para todas as temperaturas utilizadas e não houve alteração significativa, evidenciando que a alteração da temperatura não altera as propriedades da amostra. A variação total da resistividade de folha em função do aumento da temperatura foi em torno de 8%, no entanto o erro em relação ao aumento da temperatura aumenta de forma significativa aumentando em torno de 70%. Esse aumento no erro pode ocorrer devido ao aquecimento da amostra por efeito Joule devido à corrente injetada ^(14; 59). A pequena variação na resistividade de folha do FTO condiz com o esperado, pois o FTO é termicamente estável devido a não dependência de buracos do oxigênio para fornecer carreadores de cargas e com isso, quando exposto a altas temperaturas o FTO não experimenta diminuição característica na condutividade como ocorre, por exemplo, com o ITO ⁽⁶⁰⁾.

Capítulo 5 – Conclusões

Neste trabalho foram feitos diversos estudos a fim de entender a influência de alguns fatores sobre o sistema de medidas EGFET utilizando filme fino de FTO como membrana sensível a íons H^+ para futuramente ser utilizado como um biossensor de pH. Os fatores estudados foram a influência do tempo de medida na resposta do sensor, a influência da luz sob a membrana, a influência da área da membrana em contato com a solução tampão utilizada e a influência da variação da temperatura na solução tampão utilizada e consequentemente na membrana sensível a íons.

A dinâmica dos íons dentro da solução quando em contato com a superfície da membrana sensível a íons (FTO) é alterada por um determinado período de tempo até que ocorra a sua estabilização. E a alteração também tem como influência o pH da solução utilizada, sendo a resposta do sensor em função do tempo para pHs ácidos diferente da resposta do sensor em função do tempo para pHs alcalinos. A solução de pH 02 é a solução que obtém o maior valor de resposta da corrente I_{ds} devido à sua maior oferta de íons H^+ . No entanto, a menor variação dos valores da corrente I_{ds} é obtida quando a solução utilizada é a de pH 07, devido ao ponto isoelétrico do FTO ser nessa faixa de pH. A maior variação dos valores de corrente ocorre para os pHs mais alcalinos. A variação total da corrente para cada valor de pH ocorrem em torno de 5% enquanto que a variação do valor de corrente entre os pHs 02 ao 12 é de aproximadamente 30%.

Quando a medição do valor da corrente I_{ds} é feita com a amostra totalmente no escuro a resposta do sensor possui uma alteração em relação à mesma medição feita com a amostra em contato com a luz visível. A luz faz com que os elétrons na banda de valência saltem para a banda de condução no filme fino de FTO alterando então o valor encontrado da corrente para todos os pHs, no tempo de estabilização da corrente e na sensibilidade da amostra. Os resultados obtidos com a presença da luz sugerem que a luz influencia na resposta do sensor. A variação do valor encontrado da sensibilidade quando as medições são realizadas no claro ou no escuro é de aproximadamente 10%.

A área da superfície da amostra influencia na resposta do sensor de duas diferentes formas, se a área das amostras utilizadas possuírem diferentes tamanhos a resposta do sensor é diferente do que se a mesma amostra utilizar quantidades diferentes da sua área. É necessário um cuidado maior quando comparada a sensibilidade encontrada para diversos materiais utilizados como membranas sensíveis do EGFET para sensor de pH na literatura. Deve-se levar em consideração a sensibilidade/área e não somente o valor da sensibilidade encontrada.

Em uma faixa de temperatura de 22° C a 60° C pode-se perceber que com o aumento da temperatura aumenta-se tanto o valor da corrente como também a sensibilidade da amostra. Para pHs ácidos essa alteração é maior do que para pHs alcalinos devido a temperatura alterar a constante de velocidade de adsorção. As alterações dos valores das correntes em função da temperatura encontrados foram entre 0,94% até 5,11%. O aumento da sensibilidade em função da temperatura foi de 60%.

Todos os resultados obtidos neste trabalho são de grande importância para a escolha da membrana sensível a íons do EGFET como sensor de pH para futuramente ser utilizado como biossensor de pH para aplicações médicas. A área da membrana deve ser sempre levada em consideração quando estudada a sensibilidade que o material apresenta. A luz também possui influência significativa na resposta do sensor. Apesar de o estudo ser voltado para um sensor de resposta rápida, o tempo de resposta não deve ser esquecido, pois altera o valor da corrente e essa alteração é dependente do valor do pH da solução utilizada.

Referências Bibliográficas

1. **Bergveld, P.** Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements. *Ieee Transactions On Biomedical Engineering*. 1970, Vol. 17, pp. 70-71.
2. **Liao, H. K., et al.** Study on pH(pzc) and surface potential of tin oxide gate ISFET. *Materials Chemistry and Physics*. 1999, Vol. 59, pp. 6-11.
3. **Yin, L. T., et al.** Study of indium tin oxide thin film for separative extended gate ISFET. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, Vol. 70, pp. 12-16.
4. **Yin, L. T., et al.** Separate structure extended gate H⁺ -ion sensitive field effect transistor on a glass substrate. *Sensors and Actuators B-chemical*. 2000, Vol. 71, pp. 106-111.
5. **Yin, L. T., et al.** Characteristics of silicon nitride after O₂ plasma surface treatment for pH-ISFET applications. *Ieee Transactions On Biomedical Engineering*. 2001, Vol. 48, pp. 340-344.
6. **Gimmel, P., et al.** Ta₂O₅-gates of pH-sensitive devices - Comparative spectroscopic and electrical studies. *Sensors and Actuators*. 1989, Vol. 17, pp. 195-202.
7. **Liao, H. K., et al.** Study of amorphous tin oxide thin films for ISFET applications. *Sensors and Actuators B-chemical*. 1998, Vol. 50, pp. 104-109.
8. **Resende, S. M.** A física de materiais e dispositivos eletrônicos. Recife : Editora da Universidade Federal de Pernambuco, 1996.
9. **Sedra, A. S. and Smith, K. C.** Microelectronic Circuits. s.l. : Oxford University Press, 2007.
10. **Guerra, E. M., et al.** Extended gate field effect transistor using V₂O₅ xerogel sensing membrane by sol-gel method. *Solid State Sciences*. 2009, Vol. 11, pp. 456-460.
11. **Nelson, D. L. and Cox, M. M.** Lehninger Princípios de Bioquímica. 3. New York : W. H. Freeman and Company, 2002.
12. **Nascimento, R. A. S.** Análise de procedimentos de medida de dispositivos EGFET utilizando filmes de FTO. *Dissertação de mestrado em Física Aplicada à Medicina e Biologia*. s.l. : Universidade de São Paulo - Ribeirão Preto, 2010, p. 119.
13. **Chi, L. L., et al.** Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane. *Materials Chemistry and Physics*. 2000, Vol. 63, pp. 19-23.

14. **Sze, S. M.** Physics of semiconductor devices. New Jersey : Wiley-Interscience, 1981.
15. **Sze, S. M. and Ng, K. K.** Physics of semiconductor devices. New Jersey : Wiley-Interscience, 2007.
16. **Torres, K. Y. C., et al.** Recent advances and new perspectives of ion-selective electrodes. *Quimica Nova*. 2006, Vol. 29, pp. 1094-1100.
17. **Fernandes, J. C. B., et al.** Ion-selective electrodes: Historical, mechanism of response, selectivity and concept review. *Quimica Nova*. 2001, Vol. 24, pp. 120-130.
18. **Batista, P. D.** Dispositivos semicondutores a partir de óxidos de estanho e zinco. *Tese de Doutorado*. Ribeirão Preto : Universidade de São Paulo, 2008, p. 184.
19. **Silva, G. R.** Materiais micro e nanoestruturados para sensores de íons do tipo EGFET. *Tese de doutorado*. Ribeirão Preto : Universidade de São Paulo, 2009.
20. **Kim, D. S., et al.** An extended gate FET-based biosensor integrated with a Si microfluidic channel for detection of protein complexes. 2006, Vol. 117, 2, pp. 488-494.
21. **Shinwari, M. W., et al.** Study of the electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor (EISFET) with applications in biosensor design. *Microelectronics Reliability*. 2007, Vol. 47, pp. 2025-2057.
22. **Buck, R. P.** Electrochemistry of Ion-selective Electrodes. *Sensors and Actuators*. s.l. : Kluwer Academic Publishers, 1981, Vol. 1, pp. 197-260.
23. **Fung, C. D., et al.** A generalized theory of an electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor. *Ieee Transactions On Electron Devices*. 1986, Vol. 33, pp. 8-18.
24. **Lowinsohn, D. and Bertotti, M.** Sensores eletroquímicos: Considerações sobre mecanismos de funcionamento e aplicações no monitoramento de espécies químicas em ambientes microscópios. *Química Nova*. 2006, Vol. 29, pp. 1318-1325.
25. **Thévenot, D. R., et al.** Electrochemical biosensors: recommended definitions and classification. *Pure and Applied Chemistry*. 1999, Vol. 71, pp. 2333-2348.
26. **Bergveld, P.** ISFET, Theory and Practice. *IEEE SENSOR CONFERENCE TORONTO*. University of Twente. 2003, p. 26.

27. **Van Hal, R. E.** A general model to describe the eletrostatic potencial at electrolyte oxides interface. *Advances in Colloid and Interfaces Science*. 1996, Vol. 69, pp. 31-62.
28. **Chiang, J. L. and Chou, J. C.** Simulation and experimental study of the pH-sensing property for AlN thin films. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2011, Vol. 40, pp. 5900-5904.
29. **Chiang, J. L. and Chen, Y. C.** Study on light and temperature properties of AlN pH-ion-sensitive field-effect transistor devices. *Japanese Journal of Applied Physics*. n 7A, 2005, Vol. 44, p. 4831.
30. **Batista, P. D., et al.** SnO₂ extended gate field-effect transistor as pH sensor. *Brazilian Journal of Physics*. 2006, Vol. 36, pp. 478-481.
31. **Batista, P. D. and Mulato, M.** ZnO extended-gate field-effect transistors as pH sensors. *Applied Physics Letters*. 2005, Vol. 87, p. 3.
32. **Carpiné, D.** Recuperação do aroma álcool feniletílico por adsorção em batelada e em coluna. *Dissertação de mestrado*. Curitiba : Universidade Federal do Paraná, 2011, p. 115.
33. **IUPAC.** Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surace area and porosity. *Pure and Applied Chemistry*. s.l. : n. 4, 1985, Vol. 57, pp. 603-619.
34. **Ruthven, D. M.** Principles of adsorption and adsorption processes. *John Wiley & Sons*. 1984, p. 433.
35. **Masel, R.** Principles of adsorption and reaction on solid surfaces. *Wiley Series in Chemical Engineering*. 1996.
36. **Scheer, A. P.** Desenvolvimento de um sistema para simulação e otimização do processo de adsorção para avaliação da separação de misturas líquidas. *Tese de doutorado*. s.l. : Universidade Estadual de Campinas - FEQ, 2002, p. 223.
37. **Suzuki, M.** Adsorption Engineering. *Chemical engineering monographs*. 1990, Vol. 25.
38. **Valencia, C. A. V.** Aplicação da adsorção em carvão ativado e outros materiais carbonosos no tratamento de águas contaminadas por pesticidas de usp agrícola. *Tese de mestrado*. s.l. : Oontificia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2007, p. 116.
39. **Domingues, V. M. F.** Utilização de um produto natural (cortiça) como adsorvente de pesticidas piretróides em águas. *Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto*. 2005, p. 224.

40. **IUPAC.** Compendium of Chemical Terminology (the Gold Book). *Blackwell Scientific Publications*. 1997. ed. 2a.
41. **Sekar, M. and Sakti, V., Rengaraj, S.** Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell. *Colloid and Interface Science*. 2004, Vol. 279, pp. 307-313.
42. **Barros, A. R. B.** Remoção de íons metálicos em água utilizando diversos adsorventes. *Centro Tecnológico da Universidade Federal de Santa Catarina*. 2001. p. 89.
43. **Jimenez, R. S., et al.** A remoção de metais pesados de efluentes aquosos pela zeólita natural escolecita - influência da temperatura e do pH na adsorção em sistemas monoelementares. *Química Nova*. 2004, Vol. 27, n. 5, pp. 734-738.
44. **Khattari, S. D. and Singh, M. K.** Colour removal from synthetic dye wastewater using a bioadsorbent. *Water Air and Soil Pollution*. 2000, Vol. 120, pp. 283-294.
45. **Al-Degs, Y., et al.** Effect of carbon surface chemistry on the removal of reactive dyes from textile effluent. *Water Research*. 2000, Vol. 34, pp. 927-935.
46. **Appel, C., et al.** Point of zero charge determination in soils and minerals via traditional methods and detection of electroacoustic mobility. *Geoderma*. 2003, Vol. 113, pp. 77-93.
47. **Magalhães, E. C. S.** Propriedades ópticas de filmes finos de dióxido de estanho puro e dopado com flúor. *Tese de doutorado*. s.l. : Instituto de Física da Universidade Estadual da Bahia, 2006.
48. **Purushothaman, K. K., Dhanashankar, M. and Muralidharan, G.** Preparation and characterization of F doped SnO₂ films and electrochromic properties of FTO/NiO films. *Current Applied Physics*. 2009, Vol. 9, pp. 67-72.
49. **Banerjee, A. N., et al.** Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel method. *Journal of Sol-gel Science and Technology*. 2003, Vol. 28, pp. 105-110.
50. **Zhang, G.** Electrochemistry of Silicon and its Oxides. [ed.] Kluwer Academic Publishers. 2001, pp. 31-39.
51. **Chiang, J. L., et al.** Ion sensitivity of the flowerlike ZnO nanorods synthesized by the hydrothermal process. *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2009, Vol. 27, pp. 1462-1465.

52. **Chiang, J. L., et al.** Hydrogen ion sensors based on indium tin oxide thin film using radio frequency sputtering system. *Thin Solid Films*. 2009, Vol. 517, pp. 4805-4809.
53. **Pan, C. W., et al.** Using polypyrrole as the contrast pH detector to fabricate a whole solid-state pH sensing device. *Ieee Sensors Journal*. 2003, Vol. 3, pp. 164-170.
54. **Batista, P. D. and Mulato, M.** Polycrystalline fluorine-doped tin oxide as sensing thin film in EGFET pH sensor. *Journal of Materials Science*. 2010, Vol. 45, pp. 5478-5481.
55. **Kagohashi, Y., et al.** Complementary metal-oxide-semiconductor ion-sensitive field-effect transistor sensor array with silicon nitride film formed by catalytic chemical vapor deposition as an ion-sensitive membrane. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2010, Vol. 49, pp. 01-06.
56. **Chou, J. C., Kwan, P. K. and Chen, Z. J.** SnO₂ separative structure extended gate H⁺-ion sensitive field effect transistor by the sol-gel technology and the readout circuit developed by source follower. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2003, Vol. 42, pp. 6790-6794.
57. **Pan, C. W., et al.** Development of the real-time pH sensing system for array sensors. *Sensors and Actuators B-chemical*. 2005, Vol. 108, pp. 870-876.
58. **Pan, C. W.** Development of the tin oxide pH electrode by the sputtering method. *Sensors and Actuators B-chemical*. 2005, Vol. 108, pp. 863-869.
59. **Oka, M. M.** Medida de quatro pontas. 2000.
60. **Russo, B. and Cao, G. Z.** Fabrication and characterization of fluorine - doped thin oxide thin films and nanorods arrays via spray pyrolysis. *Applied Physics A*. 2008, Vol. 90, pp. 311-315.

Anexo – A

CMOS
Dual Complementary
Pair Plus Inverter

High-Voltage Types (20-Volt Rating)

■ CD4007UB types are comprised of three n-channel and three p-channel enhancement-type MOS transistors. The transistor elements are accessible through the package terminals to provide a convenient means for constructing the various typical circuits as shown in Fig. 2.

More complex functions are possible using multiple packages. Numbers shown in parentheses indicate terminals that are connected together to form the various configurations listed.

The CD4007UB types are supplied in 14-lead hermetic dual-in-line ceramic packages (F3A suffix), 14-lead dual-in-line plastic packages (E suffix), 14-lead small-outline packages (M, MT, M06, and NSR suffixes), and 14-lead thin shrink small-outline packages (PW and PWR suffixes).

Applications:

- Extremely high-input impedance amplifiers
- Shapers
- Inverters
- Threshold detector
- Linear amplifiers
- Crystal oscillators

CD4007UB Types

Features:

- Standardized symmetrical output characteristics
- Medium Speed Operation – $t_{PHL}, t_{PLH} = 30 \text{ ns (typ.)}$ at 10 V
- 100% tested for quiescent current at 20 V
- Meets all requirements of JEDEC Tentative Standard No. 13B, "Standard Specifications for Description of 'B' Series CMOS Devices"
- Maximum input current of 1 μA at 18 V over full package-temperature range; 100 nA at 18 V and 25°C

RECOMMENDED OPERATING CONDITIONS

For maximum reliability, nominal operating conditions should be selected so that operation is always within the following ranges:

CHARACTERISTIC	LIMITS		UNITS
	MIN.	MAX.	
Supply-Voltage Range (For T_A = Full Package Temperature Range)	3	18	V

STATIC ELECTRICAL CHARACTERISTICS

CHARACTER- ISTIC	CONDITIONS			LIMITS AT INDICATED TEMPERATURES (°C)							UNITS	
	V _O (V)	V _{IN} (V)	V _{DD} (V)	+25								
				-55	-40	+85	+125	Min.	Typ.	Max.		
Quiescent Device Current, I _{DD} Max.	—	0.5	5	0.25	0.25	7.5	7.5	—	0.01	0.25	μA	
	—	0.10	10	0.5	0.5	15	15	—	0.01	0.5		
	—	0.15	15	1	1	30	30	—	0.01	1		
	—	0.20	20	5	5	150	150	—	0.02	5		
Output Low (Sink) Current I _{OL} Min.	0.4	0.5	5	0.64	0.61	0.42	0.36	0.51	1	—	mA	
	0.5	0.10	10	1.8	1.5	1.1	0.9	1.2	2.6	—		
	1.5	0.15	15	4.2	4	2.8	2.4	3.4	6.8	—		
Output High (Source) Current, I _{OH} Min.	4.5	0.5	5	-0.64	-0.61	-0.42	-0.36	-0.51	-1	—	mA	
	2.5	0.5	5	-2	-1.8	-1.3	-1.15	-1.6	-3.2	—		
	0.5	0.10	10	-1.6	-1.5	-1.1	-0.9	-1.3	-2.6	—		
	12.5	0.15	15	-4.2	-4	-2.8	-2.4	-3.4	-6.8	—		
Output Voltage: Low-Level, V _{OL} Max.	—	0.5	5	0.05			—			0	0.05	V
	—	0.10	10	0.05			—			0	0.05	
	—	0.15	15	0.05			—			0	0.05	
Output Voltage: High-Level, V _{OH} Min.	—	0.5	5	4.95			4.95			5	—	V
	—	0.10	10	9.95			9.95			10	—	
	—	0.15	15	14.95			14.95			15	—	
Input Low Voltage, V _{IL} Max.	4.5	—	5	1			—			—	1	V
	9	—	10	2			—			—	2	
	12.5	—	15	2.5			—			—	2.5	
Input High Voltage, V _{IH} Min.	0.5	—	5	4			4			—	—	V
	1	—	10	8			8			—	—	
	1.5	—	15	12.5			12.5			—	—	
Input Current I _{IN} Max.		0.18	18	±0.1	±0.1	±1	±1	—	±10 ⁻⁵	±0.1	μA	

CD4007UB Types

MAXIMUM RATINGS, Absolute-Maximum Values:

DC SUPPLY-VOLTAGE RANGE, (V_{DD})

Voltages referenced to V_{SS} Terminal: $-0.5V$ to $+20V$

INPUT VOLTAGE RANGE, ALL INPUTS: $-0.5V$ to $V_{DD} + 0.5V$

DC INPUT CURRENT, ANY ONE INPUT: $\pm 10mA$

POWER DISSIPATION PER PACKAGE (P_D):

For $T_A = -55^{\circ}C$ to $+100^{\circ}C$: 500mW

For $T_A = +100^{\circ}C$ to $+125^{\circ}C$: Derate Linearly at $12mW/^{\circ}C$ to 200mW

DEVICE DISSIPATION PER OUTPUT TRANSISTOR

FOR $T_A =$ FULL PACKAGE-TEMPERATURE RANGE (All Package Types): 100mW

OPERATING-TEMPERATURE RANGE (T_A): $-55^{\circ}C$ to $+125^{\circ}C$

STORAGE TEMPERATURE RANGE (T_{stg}): $-65^{\circ}C$ to $+150^{\circ}C$

LEAD TEMPERATURE (DURING SOLDERING):

At distance $1/16 \pm 1/32$ inch ($1.59 \pm 0.79mm$) from case for 10s max: $+265^{\circ}C$

DYNAMIC ELECTRICAL CHARACTERISTICS at $T_A = 25^{\circ}C$; Input $t_r, t_f = 20ns$,
 $C_L = 50pF$, $R_L = 200K\Omega$

CHARACTERISTIC	CONDITIONS	LIMITS		UNITS	
		VDD Volts	Typ.		Max.
Propagation Delay Time: tPHL, tPLH		5	55	110	ns
		10	30	60	
		15	25	50	
Transition Time tTHL, tTLH		5	100	200	ns
		10	50	100	
		15	40	80	
Input Capacitance	CIN	Any Input	10	15	pF

Fig. 1 - Detailed schematic diagram of CD4007UB showing input, output, and parasitic diodes.

d) Tree (Relay) Logic

Fig. 2 - Simple CMOS logic circuit arrangements using type CD4007UB.

CD4007UB Types

Fig. 3 - Typical voltage-transfer characteristics for NAND gate.

Fig. 4 - Typical voltage transfer characteristics for NOR gate.

Fig. 5 - Typical output low (sink) current characteristics.

Fig. 6 - Minimum and maximum voltage-transfer characteristics for inverter.

Fig. 7 - Typical current and voltage-transfer characteristics for inverter.

Fig. 8 - Minimum output low (sink) current characteristics.

CD4007UB Types

Fig. 9 - Typical output high (sourced) current characteristics.

Fig. 10 - Maximum output high (sourced) current characteristics.

Fig. 11 - Typical voltage transfer characteristic at a function of temperature.

Fig. 12 - Typical propagation delay time vs. load capacitance.

Fig. 13 - Typical transition time vs. load capacitance.

Fig. 14 - Typical dissipation vs. frequency characteristics.

Fig. 15 - Input current test circuit.

Fig. 16 - Input voltage test circuit.

Fig. 17 - Quiescent device current test circuit.

Dimensions in parentheses are in millimeters and are derived from the basic inch dimensions as indicated. Gold platings are in mils (10⁻³ inch).

PACKAGING INFORMATION

Orderable Device	Status ⁽¹⁾	Package Type	Package Drawing	Pins	Package Qty	Eco Plan ⁽²⁾	Lead/Ball Finish	MSL Peak Temp ⁽³⁾
CD4007UBE	ACTIVE	PDIP	N	14	25	Pb-Free (RoHS)	CU NIPDAU	Level-NC-NC-NC
CD4007UBF	ACTIVE	CDIP	J	14	1	None	Call TI	Level-NC-NC-NC
CD4007UBF3A	ACTIVE	CDIP	J	14	1	None	Call TI	Level-NC-NC-NC
CD4007UBF3A116	OBSOLETE	CDIP	J	14		None	Call TI	Call TI
CD4007UBM	ACTIVE	SOIC	D	14	50	Pb-Free (RoHS)	CU NIPDAU	Level-2-260C-1 YEAR Level-1-235C-UNLIM
CD4007UBM96	ACTIVE	SOIC	D	14	2500	Pb-Free (RoHS)	CU NIPDAU	Level-2-260C-1 YEAR Level-1-235C-UNLIM
CD4007UBMT	ACTIVE	SOIC	D	14	250	Pb-Free (RoHS)	CU NIPDAU	Level-2-260C-1 YEAR Level-1-235C-UNLIM
CD4007UBNSR	ACTIVE	SO	NS	14	2000	Pb-Free (RoHS)	CU NIPDAU	Level-2-260C-1 YEAR Level-1-235C-UNLIM
CD4007UBPW	ACTIVE	TSSOP	PW	14	90	Pb-Free (RoHS)	CU NIPDAU	Level-1-250C-UNLIM
CD4007UBPWR	ACTIVE	TSSOP	PW	14	2000	Pb-Free (RoHS)	CU NIPDAU	Level-1-250C-UNLIM

⁽¹⁾ The marketing status values are defined as follows:

ACTIVE: Product device recommended for new designs.

LIFEBUY: TI has announced that the device will be discontinued, and a lifetime-buy period is in effect.

NRND: Not recommended for new designs. Device is in production to support existing customers, but TI does not recommend using this part in a new design.

PREVIEW: Device has been announced but is not in production. Samples may or may not be available.

OBSOLETE: TI has discontinued the production of the device.

⁽²⁾ Eco Plan - May not be currently available - please check <http://www.ti.com/productcontent> for the latest availability information and additional product content details.

None: Not yet available Lead (Pb-Free).

Pb-Free (RoHS): TI's terms "Lead-Free" or "Pb-Free" mean semiconductor products that are compatible with the current RoHS requirements for all 6 substances, including the requirement that lead not exceed 0.1% by weight in homogeneous materials. Where designed to be soldered at high temperatures, TI Pb-Free products are suitable for use in specified lead-free processes.

Green (RoHS & no Sb/Br): TI defines "Green" to mean "Pb-Free" and in addition, uses package materials that do not contain halogens, including bromine (Br) or antimony (Sb) above 0.1% of total product weight.

⁽³⁾ MSL, Peak Temp. - The Moisture Sensitivity Level rating according to the JEDEC industry standard classifications, and peak solder temperature.

Important Information and Disclaimer: The information provided on this page represents TI's knowledge and belief as of the date that it is provided. TI bases its knowledge and belief on information provided by third parties, and makes no representation or warranty as to the accuracy of such information. Efforts are underway to better integrate information from third parties. TI has taken and continues to take reasonable steps to provide representative and accurate information but may not have conducted destructive testing or chemical analysis on incoming materials and chemicals. TI and TI suppliers consider certain information to be proprietary, and thus CASI numbers and other limited information may not be available for release.

In no event shall TI's liability arising out of such information exceed the total purchase price of the TI part(s) at issue in this document sold by TI to Customer on an annual basis.

J (R-GDIP-T**)
14 LEADS SHOWN

CERAMIC DUAL IN-LINE PACKAGE

- NOTES:
- All linear dimensions are in inches (millimeters).
 - This drawing is subject to change without notice.
 - This package is hermetically sealed with a ceramic lid using glass frit.
 - Index point is provided on cap for terminal identification only on press ceramic glass frit seal only.
 - Falls within MIL STD 1835 GDIP1-T14, GDIP1-T16, GDIP1-T18 and GDIP1-T20.

N (R-PDIP-T**)

PLASTIC DUAL-IN-LINE PACKAGE

16 PINS SHOWN

- NOTES:
- A. All linear dimensions are in inches (millimeters).
 - B. This drawing is subject to change without notice.
 - Falls within JEDEC MS-001, except 18 and 20 pin minimum body length (Dim A).
 - The 20 pin end lead shoulder width is a vendor option, either half or full width.

- NOTES:
- All linear dimensions are in inches (millimeters).
 - This drawing is subject to change without notice.
 - Body dimensions do not include mold flash or protrusion not to exceed 0.006 (0,15).
 - Falls within JEDEC MS-012 variation AB.

MECHANICAL DATA

NS (R-PDSO-G**)

PLASTIC SMALL-OUTLINE PACKAGE

14-PINS SHOWN

- NOTES:
- A. All linear dimensions are in millimeters.
 - B. This drawing is subject to change without notice.
 - C. Body dimensions do not include mold flash or protrusion, not to exceed 0,15.

14 PINS SHOWN

PINS ** DIM	8	14	18	20	24	28
A MAX	3,10	5,10	5,10	6,60	7,90	9,80
A MIN	2,90	4,90	4,90	6,40	7,70	9,60

4040084/F 01/97

- NOTES: A. All linear dimensions are in millimeters.
 B. This drawing is subject to change without notice.
 C. Body dimensions do not include mold flash or protrusion not to exceed 0,15.
 D. Falls within JEDEC MO-153

IMPORTANT NOTICE

Texas Instruments Incorporated and its subsidiaries (TI) reserve the right to make corrections, modifications, enhancements, improvements, and other changes to its products and services at any time and to discontinue any product or service without notice. Customers should obtain the latest relevant information before placing orders and should verify that such information is current and complete. All products are sold subject to TI's terms and conditions of sale supplied at the time of order acknowledgment.

TI warrants performance of its hardware products to the specifications applicable at the time of sale in accordance with TI's standard warranty. Testing and other quality control techniques are used to the extent TI deems necessary to support this warranty. Except where mandated by government requirements, testing of all parameters of each product is not necessarily performed.

TI assumes no liability for applications assistance or customer product design. Customers are responsible for their products and applications using TI components. To minimize the risks associated with customer products and applications, customers should provide adequate design and operating safeguards.

TI does not warrant or represent that any license, either express or implied, is granted under any TI patent right, copyright, mask work right, or other TI intellectual property right relating to any combination, machine, or process in which TI products or services are used. Information published by TI regarding third-party products or services does not constitute a license from TI to use such products or services or a warranty or endorsement thereof. Use of such information may require a license from a third party under the patents or other intellectual property of the third party, or a license from TI under the patents or other intellectual property of TI.

Reproduction of information in TI data books or data sheets is permissible only if reproduction is without alteration and is accompanied by all associated warranties, conditions, limitations, and notices. Reproduction of this information with alteration is an unfair and deceptive business practice. TI is not responsible or liable for such altered documentation.

Resale of TI products or services with statements different from or beyond the parameters stated by TI for that product or service voids all express and any implied warranties for the associated TI product or service and is an unfair and deceptive business practice. TI is not responsible or liable for any such statements.

Following are URLs where you can obtain information on other Texas Instruments products and application solutions:

Products		Applications	
Amplifiers	amplifier.ti.com	Audio	www.ti.com/audio
Data Converters	dataconverter.ti.com	Automotive	www.ti.com/automotive
DSP	dsp.ti.com	Broadband	www.ti.com/broadband
Interface	interface.ti.com	Digital Control	www.ti.com/digitalcontrol
Logic	logic.ti.com	Military	www.ti.com/military
Power Mgmt	power.ti.com	Optical Networking	www.ti.com/opticalnetwork
Microcontrollers	microcontroller.ti.com	Security	www.ti.com/security
		Telephony	www.ti.com/telephony
		Video & Imaging	www.ti.com/video
		Wireless	www.ti.com/wireless

Mailing Address: Texas Instruments
Post Office Box 655303 Dallas, Texas 75265

Copyright © 2005, Texas Instruments Incorporated