

RAPHAEL APARECIDO SANCHES NASCIMENTO

Análise dos procedimentos de medida de dispositivos EGFET
utilizando filmes de FTO

Dissertação apresentada à
Faculdade de Filosofia,
Ciências e Letras de
Ribeirão Preto para obtenção
do título de Mestre em
Ciências.

Área: Física Aplicada à
Medicina e Biologia.

Orientador: Prof. Associado Marcelo Mulato

Ribeirão Preto
2010

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA ESTUDO E PESQUISAS COM FINS PACÍFICOS, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Nascimento, Raphael Aparecido Sanches

Análise dos procedimentos de medida de dispositivos EGFET utilizando filmes de FTO / Raphael Aparecido Sanches Nascimento ; orientador Marcelo Mulato. Ribeirão Preto, 2010.

f. : il.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, 2010.

1. Biossensores. 2. EGFET. 3. FTO. 4. Processo de limpeza. 5. Sequencia de medida de pH.

Nome: Nascimento, Raphael Aparecido Sanches

Título: Análise dos procedimentos de medida de dispositivos EGFET utilizando filmes de FTO

Dissertação apresentada à
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: _____

Ao saudoso e eterno Professor Pedro Antonio Jucosky, que incitou em mim a paixão pela Física e conseqüentemente me trouxe até aqui, dedico esse trabalho.

Agradecimentos

Não posso iniciar meus agradecimentos por outra pessoa que não minha mãe, Dona Ofélia, pelo apoio, compreensão (ou não), tolerância (ou não) e paciência (ou não) dedicados a mim, não somente durante esse trabalho, mas por toda a vida. A ela devo grande parte de minha formação como pessoa e como profissional. “Ferinha” te amo, muitíssimo obrigado!

Às minhas irmãs, Camila (bem mais velha) e Regina (só um pouquinho mais nova) pelos diversos momentos de risadas, distrações, discussões, emoções, degustações e muitos outros “ões” compartilhados. **Amigas**, no mais puro e sincero sentido da palavra, que levarei por toda a vida. Obrigado!

A meu pai, a que também se mostrou um grande Amigo, pelos conselhos, pela força, pelas conversas (algumas bem longas), pelas contas pagas (e pelas que ainda vai pagar...). Ele que também é influência direta em minha formação pessoal e profissional. Obrigado!

Aos eternos Amigos Ricardo, César, Renan, Roberta e Natália sempre presentes e com quem tenho a plena certeza de que sempre poderei contar, sejam nos bons ou maus momentos. Valeu mulecada!

À nova safra de amigos que aprendi a cultivar durante esse trabalho: Amanda, André, Flávio, Jessica, Júlio, Leonardo, Marcílio, Mariana, Shirley e Tobias. Essa galera de laboratório, boa de conversa e que, se junta, invariavelmente não produz nada de bom! Valeu pessoas!!!

E eu não poderia deixar de agradecer, e muito, ao Professor Marcelo Mulato. Esse senhor que foi o responsável pela minha orientação no processo de matrícula na graduação (quando ainda possuía cabelos curtos e castanhos!), lá nos anos idos de 2002 (ele nem se lembra disso), e que agora também me orienta nessa dissertação de mestrado. Haja paciência! Obrigado pela mesma!

Ao professor Dr. Paulo Roberto Bueno do Instituto de Química da Unesp de Araraquara que nos ajudou com as medidas no MEV.

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

Ao longo dos anos a medicina vem se desenvolvendo rapidamente e junto com ela desenvolvem-se os métodos e processos de diagnósticos. Estes métodos ficam mais rápidos, precisos e cada vez menos invasivos graças ao desenvolvimento de dispositivos diagnósticos a cada dia menores e que produzam respostas confiáveis. Os biossensores são, sem dúvida, os grandes responsáveis pela miniaturização, barateamento e rapidez de diversos métodos diagnósticos e procedimentos clínicos utilizados diariamente. Dentre os diferentes tipos de biossensores existentes, destacamos os biossensores embasados em transistores de efeito de campo (FETs), mais precisamente os biossensores a base de transistor de efeito de campo de porta estendida (EGFET).

Analisamos nesse trabalho os procedimentos de medida utilizando filmes finos de óxido de estanho dopados com flúor (FTO) como membrana sensível a íons H^+ acoplados à porta de um EGFET, que podem servir de base para a construção de um biossensor no futuro. Já existem artigos na literatura atual que fazem uso de FTO como membrana sensível a íons H^+ e OH^- . Entretanto, nenhum dos artigos disponíveis faz um bom controle de alguns parâmetros, em alguns casos relativamente simples, ou se fazem não deixam claro de que maneira estão controlando esses parâmetros. Tais parâmetros são de fundamental importância na resposta final dos sensores uma vez que eles interferem significativamente no sinal dos mesmos.

Mostramos no presente trabalho que parâmetros como a luz, a sequência em que os pHs são medidos pela amostra, o procedimento de limpeza das amostras e até as características morfológicas das amostras são importantes no processo de adsorção e retirada de íons da superfície da membrana. Mostramos também que cada amostra necessita uma rotina diferente quanto à sequência de medidas e até mesmo procedimentos de limpeza para que seu rendimento seja máximo, e como diferentes amostras evoluem ao longo do tempo. Como solução aos problemas citados, descrevemos o uso correto de duas amostras que apresentaram reprodutibilidade em seus dados e invariância entre os resultados coletados por diferentes sequências de medidas. Por fim, deixamos uma proposta sobre a dinâmica que ocorre durante os processos de adsorção e retirada de íons H^+ e OH^- na superfície dos filmes. Com base em nossa proposta fizemos cálculos teóricos estimados da quantidade de cargas que são adsorvidas na superfície do filme para as diferentes situações encontradas durante os experimentos.

Abstract

Medicine, diagnostic methods and laboratorial procedures have been developing rapidly over the years. These methods are becoming faster, more accurate and less invasive thanks to the development of diagnostic devices that become smaller each day. They can provide faster and more reliable responses. The biosensors are, no doubt, the mean responsible for the miniaturization, cheapness and speed of many diagnostic methods and clinical procedures used every day. Among the different types of biosensors we highlight the ones based on field effect transistors (FET), more specifically the extended gate field effect transistors (EGFET).

We analyzed the procedures of measurement using fluorine tin oxide (FTO) thin films as a H^+ ion sensitive membrane used as extended gate of an EGFET, which can become a part of a biosensor in the future. There are already papers that use FTO as ion sensitive membrane. However, none of these papers describe a good control of some parameters, in some cases relatively simple, or if they do they don't mention it clear enough how to control these parameters. Those parameters are extremely important once they interfere significantly on the final response of the sensors.

We show in this work that parameters like light, the sequence of buffer solutions measurements, the cleaning procedure and morphology of the samples are very important in the process of adsorption and discharge of the membranes superficial ions. We show that each sample needs a different routine for the sequence of buffer measurements and also for the cleaning procedures in order to present a maximum yield. Samples changes during measurements are also discussed. As a conclusion we describe the correct use of samples that presented data reproducibility and showed invariable results with different measurement sequences. Finally, we propose a dynamic mechanism that occurs during the charge and discharge of superficial ions. Based on that we estimate the quantitative number of charges adsorbed on the surface of the films according to different situations.

Lista de Figuras

Figura 1 – Esquema de um biossensor comum.	21
Figura 2 – Esquema de bandas de um diodo metal-óxido-semicondutor (MOS) com semicondutor tipo p. ^[27]	25
Figura 3 – Diagrama de bandas de energia para um dispositivo MOS. ^[27]	26
Figura 4 – Simbologia eletrônica (à direita) e esquema (à esquerda) de um MOSFET de canal n.	28
Figura 5 – Acomodação de cargas em torno da amostra imersa em solução	29
Figura 6 – O pH ótimo de algumas enzimas (pepsina e tripsina são enzimas digestivas; fosfatase alcalina é uma enzima ligada a mineralização óssea). ^[33]	31
Figura 7 – Transmitância (T) vs comprimento de onda (λ) para filmes de óxido de estanho altamente dopados com flúor (<i>dopado</i>) e não dopados (<i>não dopado</i>) ambos produzidos pela técnica <i>Spray Pyrolysis</i> . ^[50]	32
Figura 8 – Circuito de utilização do EGFET com MOSFET comercial.	36
Figura 9 – Superfície da amostra hidratada.	82
Figura 10 – Superfície da amostra ionizada positivamente.	84
Figura 11 - Efeito de blindagem da superfície da amostra causado pelos íons H ⁺ residuais.	85
Figura 12 – Sistema de limpeza em solução alcalina.	86
Figura 13 – Medida de uma solução alcalina. Influência da ação dos íons hidroxila na região de dupla camada do filme de FTO.	86
Figura 14 – Distribuição do potencial da solução medida no espaço.	87
Figura 15 – Distribuição de cargas no filme em todas as regiões do filme de FTO.	89

Lista de Gráficos

Gráfico 1 – Teste do MOSFET para diversas tensões de V_{GS} e estipulação da corrente do ponto de zero carga.....	37
Gráfico 2 – Teste do MOSFET para diversas tensões de V_{DS} e definição da tensão V_{DS} a ser adotada.....	39
Gráfico 3 – Medidas exemplares da amostra A211 para o sistema VDS - (a) Distribuição de linhas padrão para o uso do EGFET no sistema de medida V_{DS} em função dos pHs das soluções.....	43
Gráfico 3 – Medidas exemplares da amostra A211 para o sistema VDS - (b) Região de saturação para distribuições de linhas em função do pH da solução.	43
Gráfico 3 – Medidas exemplares da amostra A211 para o sistema VDS - (c) Dependência linear de $I_{DS}^{1/2}$ em função do pH.	43
Gráfico 4 – Configuração de medida VGS - (a) Distribuição de linhas padrão para o uso do EGFET no sistema de medida V_{GS} em função dos pHs das soluções	45
Gráfico 4 – Configuração de medida VGS - (b) Dependência linear da tensão V_{GS} em função do pH para I_{DS} fixa na região linear.....	45
Gráfico 5 – Evidência da necessidade de uma média entre as medidas.....	46
Gráfico 6 – Variação da resposta entre claro e escuro para medidas VDS na região de saturação.....	47
Gráfico 7 – Medida no tempo com variação da iluminação da amostra durante o experimento.....	48
Gráfico 8 - Amostra A211 – Processo de medida medidas V_{DS} na configuração de pH crescente. Comparação entre medida do processo de limpeza em solução alcalina e do processo de limpeza em água.....	49
Gráfico 9 – Variação da dispersão dos pontos da região de saturação do transistor em medida V_{DS} segundo diferentes processos de limpeza da amostra A211 na configuração crescente.....	51
Gráfico 10 – Variação da dispersão dos pontos da região de saturação do transistor em medida V_{DS} segundo diferentes processos de limpeza da amostra A010 na configuração crescente.....	52
Gráfico 11 – Variação da dispersão dos pontos da região de saturação do transistor em medida V_{DS} segundo diferentes processos de limpeza da amostra A212 na configuração crescente.....	52
Gráfico 12 – Variação da dispersão dos pontos da região de saturação do transistor em medida V_{DS} segundo diferentes processos de limpeza da amostra A100 na configuração crescente.....	53
Gráfico 13 – Medida no Tempo – A100 - (a) Medidas no tempo comparativas padrão para diferentes processos de limpeza para soluções de medida ácidas.....	54
Gráfico 13 – Medida no Tempo – A100 - (b) Medidas no tempo comparativas padrão para diferentes processos de limpeza para soluções de medida alcalinas.....	54
Gráfico 14 – Amostra A010 – Medidas V_{GS} na configuração de pH crescente.....	55
Gráfico 15 – A211 – Medidas V_{GS} na configuração de pH crescente	56
Gráfico 16 - Amostra A212 – Medidas V_{GS} na configuração de pH crescente.....	56

Gráfico 17 - Amostra A100 – Medidas V_{GS} na configuração de pH crescente.....	57
Gráfico 18 – Região de saturação da medida V_{DS} da amostra A211 limpa somente em água submetida a diferentes configurações de medida para.....	58
Gráfico 20 – Medida V_{GS} comparativa para A211 limpa somente em água para as configurações de medida crescente e decrescente.....	61
Gráfico 21 - Configuração crescente para as amostras limpas somente em água - (a) Comparativo das regiões de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza somente em água.....	62
Gráfico 21 – Configuração crescente para as amostras limpas somente em água - (b) Comparativo das dispersões entre os pontos da região de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza somente em água.....	62
Gráfico 22 – Configuração crescente – limpa em solução alcalina - (a) Comparativo das regiões de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.....	64
Gráfico 22 – Configuração crescente – limpa em solução alcalina - (b) Comparativo das dispersões entre os pontos da região de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.....	64
Gráfico 23 – Configuração decrescente – limpeza somente em água - (a) Comparativo das regiões de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.....	66
Gráfico 23 – Configuração decrescente – limpeza somente em água - (b) Comparativo das dispersões entre os pontos da região de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza somente em água.....	66
Gráfico 24 – Configuração decrescente – limpeza em solução alcalina - (a) Comparativo das regiões de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.....	68
Gráfico 24 – Configuração decrescente – limpeza em solução alcalina - (b) Comparativo das dispersões entre os pontos da região de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza em solução alcalina.....	68
Gráfico 25 – Sensibilidade comparativa para o sistema de lavagem em solução alcalina – (a) Comparativo dos dados da região linear da medida V_{GS} entre amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza em solução alcalina.....	70
Gráfico 25 – Sensibilidade comparativa para o sistema de lavagem em solução alcalina – (b) Comparativo dos dados da região linear da medida V_{GS} entre amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.....	70
Gráfico 26 – Sensibilidade V_{GS} comparativa entre as amostras A100 e A010 quando limpas somente em água na configuração decrescente e crescente – (a) Comparativo dos dados da região linear da medida V_{GS} entre amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza em água.....	70
Gráfico 26 – Sensibilidade V_{GS} comparativa entre as amostras A100 e A010 quando limpas somente em água na configuração decrescente e crescente – (b) Comparativo dos dados da região linear da medida V_{GS} entre amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza em água.....	70

Gráfico 27 – Medida no tempo comparativa entre as amostras A100 e A010 limpas em solução alcalina (a) Medida no tempo padrão comparativa entre A100 e A010 limpas em solução alcalina e limpeza em solução ácida.	71
Gráfico 27 – Medida no tempo comparativa entre as amostras A100 e A010 limpas em solução alcalina (b) Medida no tempo padrão comparativa entre A100 e A010 limpas em solução alcalina e limpeza em solução alcalina.....	71
Gráfico 28 – Variação percentual de cargas para a amostra A010, em diferentes processos de limpeza, em função do pH - (a) Comparativo para variação de cargas de A010 limpa em solução alcalina para as configurações crescente e decrescente	93
Gráfico 28 – Variação percentual de cargas para a amostra A010, em diferentes processos de limpeza, em função do pH - (b) Comparativo para variação de cargas de A010 limpa somente em água para as configurações crescente e decrescente	93
Gráfico 29 – Variação percentual de cargas para a amostra A100, em diferentes processos de limpeza, para medidas nas configurações CR e DC, em função do pH - (a) Comparativo para variação de cargas de A100 limpa em solução alcalina para as configurações crescente e decrescente.....	94
Gráfico 29 – Variação percentual de cargas para a amostra A100, em diferentes processos de limpeza, para medidas nas configurações CR e DC, em função do pH - (b) Comparativo para variação de cargas de A100 limpa somente em água para as configurações crescente e decrescente.....	94
Gráfico 30 – Variação percentual de cargas para a amostra A010 em diferentes processos de limpeza e configuração de medida fixa - (a) Comparativo para variação de cargas de A010 limpa em solução alcalina e somente em água para configuração de medida decrescente.....	97
Gráfico 30 – Variação percentual de cargas para a amostra A010 em diferentes processos de limpeza e configuração de medida fixa - (b) Comparativo para variação de cargas de A010 limpa em solução alcalina e somente em água para configuração de medida crescente	97
Gráfico 31 – Variação percentual de cargas para a amostra A100 em diferentes processos de limpeza e configuração de medida fixa – (a) Comparativo para variação de cargas de A100 limpa em solução alcalina e somente em água para configuração de medida crescente.....	98
Gráfico 31 – Variação percentual de cargas para a amostra A100 em diferentes processos de limpeza e configuração de medida fixa – (b) Comparativo para variação de cargas de A100 limpa em solução alcalina e somente em água para configuração de medida decrescente.....	98

Lista de Imagens

Imagem 1 – Fotografia de uma amostra pronta para ser utilizada como membrana sensível de EGFET.....	36
Imagem 2 – Morfologia dos grãos de A010 Virgem	73
Imagem 3 – Morfologia dos grãos de A010 Funcional.....	73
Imagem 4 – Morfologia dos grãos de A010 Morta	73
Imagens 5 – Morfologia dos grãos de A100 virgem.....	75
Imagens 6 – Morfologia dos grãos de A100 funcional	75
Imagens 7 – Morfologia dos grãos de A100 morta	75
Imagem 8 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A010 Virgem.	77
Imagem 9 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A010 Funcional.	78
Imagem 10 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A010 Morta.....	79
Imagem 11 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A100 Virgem.	80
Imagem 12 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A100 Funcional. .	80
Imagem 13 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A100 Morta.....	81

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Valores exemplares de figuras de mérito experimentais.	33
Tabela 2 – Nomenclatura das amostras mais utilizadas	35
Tabela 3 – Relação sinal ruído do MOSFET	38
Tabela 4 – Sequências de Medida das Amostras	41
Tabela 5 – Referência dos tipos de limpeza utilizadas.....	42
Tabela 6 – Tipos de amostras analisadas no MEV	72
Tabela 7 – Resumo comportamental das amostras frente aos processos de limpeza. “↑” representa um valor alto e “↓” representa um valor baixo da grandeza em questão.	96
Tabela 8 – Variação estimada de cargas superficiais segundo valor teórico de sítios disponíveis.....	100

Lista de Abreviações

A010	<i>Amostra De Resistência 5~10 Ω/\square</i>
A100	<i>Amostra De Resistência 80~100 Ω/\square</i>
A211	<i>Amostra De Resistência 21 Ω/\square</i>
A212	<i>Amostra De Resistência 21 Ω/\square</i>
AL	<i>Configuração De Medida Aleatória</i>
ATO	<i>Óxido De Estanho Dopado Com Antimônio</i>
C_B	<i>Capacitor Do Bulk</i>
C_{DC}	<i>Capacitor Da Dupla Camada</i>
C_{eq}	<i>Capacitor Equivalente</i>
C_I	<i>Capacitor De Íons Internos</i>
CR	<i>Configuração De Medida Crescente</i>
C_S	<i>Capacitor De Superfície</i>
DC	<i>Configuração De Medida Decrescente</i>
d.d.p.	<i>Diferença De Potencial</i>
dQ	<i>Diferença Percentual de Carga</i>
Drain	<i>Dreno</i>
dV	<i>Diferença de Potencial</i>
Ec	<i>Energia Mínima Da Banda De Condução Do Semicondutor.</i>
I_{DS}	<i>Corrente Entre Drain E Source</i>
EA	<i>Limpeza Somente Em Água</i>
E_F	<i>Nível De Fermi (ou Potencial Químico)</i>
EGFET	<i>Extended Gate Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo de Porta Estendida)</i>
E_i	<i>Potencial Químico Do Semicondutor Intrínseco</i>

ENFET	<i>Enzyme-Based Field Effect Transistor (Transistor de Efeito de Campo a Base de Enzimas)</i>
Ev	<i>Energia Máxima Da Banda De Valência Do Semicondutor.</i>
FTO	<i>Fluorine Tin Oxide (Óxido de Estanho Dopado com Flúor)</i>
FU	<i>Amostra Funcional</i>
Gate	<i>Porta</i>
H⁺	<i>Cátion Hidrogênio</i>
H₃O⁺	<i>Íons Hidrônio</i>
ISE	<i>Íon-Selective Electrode (Eletrodo Íon-seletivo)</i>
ISFET	<i>Ion Sensitive Field Effect Transistor (Transistor De Efeito De Campo Sensível A Íons)</i>
IUPAC	<i>International Union Of Pure And Applied Chemistry (União Internacional de Química Pura e Aplicada)</i>
MEV	<i>Microscopia Eletrônica De Varredura</i>
MO	<i>Amostra Morta</i>
MOS	<i>Metal Oxide Semiconductor (Metal Óxido Semicondutor)</i>
MOSFET	<i>Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor (Transistor De Efeito De Campo Metal Óxido Semicondutor)</i>
n_H	<i>Quantidade de íons H⁺ na superfície da amostra</i>
n_{OH}	<i>Quantidade de íons OH⁻ na superfície da amostra</i>
NaCl	<i>Cloreto De Sódio</i>
OH⁻	<i>Hidroxila</i>
p.z.c.	<i>Ponto de zero carga ou Ponto Isoelétrico</i>
Q	<i>Quantidade De Carga Acumulada Na Superfície</i>
q	<i>Carga fundamental (1,6x10⁻¹⁹C)</i>
Q%	<i>Porcentagem de Carga Acumulada Na Superfície</i>
Q₊	<i>Total de carga positiva na superfície da amostra</i>
Q₋	<i>Total de carga negativa na superfície da amostra</i>

$q\Phi_m$	<i>Função Trabalho Do Metal</i>
$q\Phi_s$	<i>Função Trabalho Do Semicondutor</i>
$q\chi$	<i>Afinidade Eletrônica Do Semicondutor.</i>
$q\Psi_B$	<i>Diferença De Energia Entre O Potencial Químico Do Semicondutor Intrínseco E Dopado Tipo P.</i>
R_s	<i>Resistência de Folha</i>
SA	<i>Limpeza da Amostra em Solução Alcalina</i>
SnO₂	<i>Óxido De Estanho</i>
SnO₂:F	<i>Óxido De Estanho Dopado Com Flúor</i>
Source	<i>Fonte</i>
V_{Ref}	<i>Potencial De Referência</i>
V_{GS}	<i>Tensão Entre Gate E Source (Tensão Entre Porta E Fonte)</i>
V_{DS}	<i>Tensão Entre Drain E Source(Tensão Entre Dreno E Fonte)</i>
V₅O₂	<i>Pentóxido De Vanádio</i>
VI	<i>Amostra Virgem</i>
ZnO	<i>Óxido De Zinco</i>
ϕ_{TC}	<i>Figura De Mérito</i>

Sumário

Capítulo 1 - Introdução	19
1.1 - Biossensores.....	19
1.2 – Sensores Embasados Em Transistores De Efeito De Campo	24
1.2.1 – Funcionamento do MOSFET	24
1.2.2 – ISFET.....	28
1.2.3 – EGFET – Um Sensor de Íons	29
1.3 - Objetivo do Trabalho:.....	34
Capítulo 2 - Materiais e Métodos	35
2.1 – Origem e Preparação das Amostras	35
2.2 – Caracterização do MOSFET	37
2.3 – Medidas Realizadas	40
2.3.1 – Quanto ao Processo de Medidas.....	40
2.3.2 – Quanto a Iluminação.....	40
2.3.3 – Quanto a configuração da sequência de medidas	41
2.3.4 – Quanto aos Processos de Limpeza das Amostras.....	41
2.4 – Procedimentos de Análise dos Resultados	43
2.5 – Procedimento de Coleta de Dados.....	46
Capítulo 3 - Resultados e Discussão:	47
3.1 - Influência da Iluminação.....	47
3.2 - Influência do Sistema de Limpeza.....	48
3.3 - Influência da Configuração de Medida	57
3.4 – Influência da Resistividade das Amostras.....	62
3.5 – Estudo da Morfologia das Amostras	72
3.5.1 – Imagens de Superfície das Amostras.....	72
3.5.2 – Imagens Laterais das Amostras	77
3.6 – Proposta Físico-Química da Dinâmica de Íons.....	82
Capítulo 4 – Conclusão:	102
Referências	104
Anexo – A	108

Capítulo 1 - Introdução:**1.1 - Biossensores**

Há cerca de cinquenta anos atrás, Yalow e Berson descreveram um método novo para medição de insulina no organismo que hoje podemos considerar o predecessor dos biossensores.^[1] Quinze anos mais tarde, Karnaukh publicava o primeiro artigo encontrado no *Web of Science* que tratava diretamente sobre biossensores.^[2] Desde então, uma vasta gama de biossensores dos mais variados vem sendo estudados e desenvolvida para diversas finalidades.

Esses sensores são dispositivos de tamanhos variados, bastante usuais, e podem ser extremamente específicos e sensíveis a ponto de poderem substituir máquinas e testes caros com precisão equivalente. Geralmente as técnicas de obtenção dos biossensores podem ser adaptadas para produção em larga escala a preços baixos ou acessíveis com a possibilidade de miniaturização a ponto de poderem ser implantados no corpo humano.^[3]

A base de funcionamento dos biossensores está na capacidade que eles têm de captar modificações físico-químicas de um meio orgânico e transformá-las em sinais elétricos que podem assim ser medidos, estocados e processados de diversas formas. São formados basicamente por uma superfície altamente seletiva, que selecionará o sinal a ser detectado, e por um transdutor que fará a conversão do sinal biológico para o sinal elétrico. Alta seletividade aliada à rapidez na aquisição do sinal são características de extrema importância no desenvolvimento de sensores acurados e versáteis para a detecção de patologias e alterações orgânicas quando lidamos com seres vivos.^[4]

Nos últimos anos temos visto uma crescente demanda por produtos convencionais de diversas finalidades e de caráter tecnológico miniaturizados. A medicina também mostra uma tendência já há algum tempo por dispositivos que agreguem qualidade, alta tecnologia e miniaturização. Processos ou equipamentos que tragam menor tempo de recuperação ao paciente, que sejam menos invasivos, de respostas mais acuradas e mais rápidas e que também possuam baixo custo de produção estão sempre no topo da demanda médica.

O uso e o desenvolvimento de novos biossensores podem ajudar na conquista desse objetivo. Atualmente já são comercializados alguns equipamentos na área médica ou mesmo para outras áreas, que utilizam biossensores em sua construção como por exemplo: filtros de água^[5], medidores de glicose^[6] e detectores de toxinas em alimentos^[7,8]. No entanto, seu uso pode ser ampliado e suas possibilidades de uso são imensas.

Capítulo 1 – Introdução

Os biossensores são naturalmente pequenos ou possuem estruturas ou organização microscópica podendo até mesmo apresentar organização nanométrica. Eles são capazes de interagir a nível celular. Alguns estudos mostraram ser possível captar sinais provenientes de apenas algumas células (até mesmo menos de dez células!).^[9] Tamanha sensibilidade e precisão são extremamente importantes na detecção e chance de cura de todos os tipos de neoplasias, por exemplo.^[9]

Existem biossensores que utilizam métodos de detecção que são baseados em funções biológicas. É o caso da técnica que utiliza modificações de canais iônicos.^[10] Nessa técnica, um canal de moléculas iônicas tem sua condutividade alterada através do reconhecimento de um determinado evento. O evento reconhecido nada mais é que a presença de um receptor biológico, como um anticorpo, por exemplo. A técnica possui um vasto potencial de utilização: para tipagem sanguínea, detecção de vírus, bactérias, drogas proteínas etc, e possui alta sensibilidade podendo detectar concentrações muito baixas desses compostos, podendo chegar à ordem de picomolares.^[10]

Uma outra alternativa para o uso dos biossensores é a também chamada “poeira inteligente”, que nada mais é que uma porção de biossensores com diâmetro de cerca de 800µm que são introduzidos em um ser vivo e podem então detectar a existência ou não de determinadas substâncias depois de coletados e analisados. Esses biossensores são equipados com proteínas que funcionam como se fossem pequenos motores alimentados com a queima de ATP pelo organismo analisado.^[11]

É possível também fazer a detecção de anomalias genéticas e presença de compostos metabólicos resultantes da atuação de vírus através de biossensores. Essas análises podem ser bastante complexas e caras além de tomarem muito tempo por métodos tradicionais. Estudos recentes mostram que os biossensores podem ser a resposta para a detecção desses problemas a custo reduzido e em tempo menor.^[12]

De uma maneira geral, o sinal elétrico fornecido pelos biossensores pode resultar da mudança na concentração de prótons H^+ no meio, pela luz (emissão, absorção ou reflexão), pela emissão ou absorção de calor ou som ou simplesmente pela presença ou não de uma molécula bioquímica no meio, fatores que são conhecidos como sinais biológicos. O transdutor converte esses sinais em respostas mensuráveis tais como corrente elétrica, potencial elétrico, variação de temperatura etc, que são posteriormente processados.^[13] O esquema básico de um biossensor é mostrado na figura 1 abaixo.

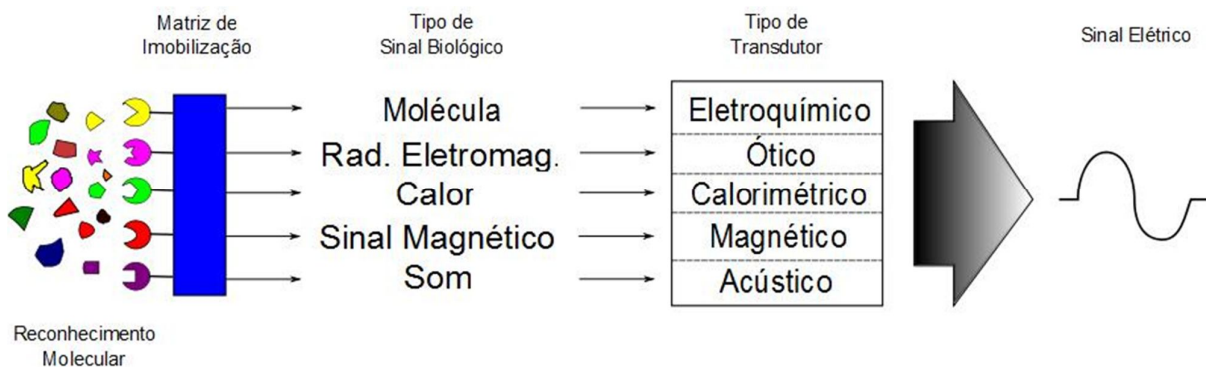


Figura 1 – Esquema de um biossensor comum.

É importante destacarmos na figura 1 acima três elementos fundamentais de um biossensor que também serão brevemente explicados a seguir:

- **Matriz de imobilização** → A matriz de imobilização é um dos componentes mais elaborados do biossensor. Trata-se do captador do sinal biológico e pode ser constituída de anticorpos, enzimas, fragmentos de DNA etc., imobilizados sobre um substrato. A imobilização desses possíveis componentes sobre um substrato pode requerer processos complicados e caros ou até mesmo processos bastante simples e baratos em larga escala. As moléculas imobilizadas na matriz conferem ainda uma característica que geralmente acarreta em grande vantagem aos biossensores que é a especificidade, uma vez que, as moléculas imobilizadas dependem exclusivamente da presença de moléculas específicas do organismo para produzirem um sinal, algo semelhante ao artifício bioquímico amplamente conhecido como “*chave-fechadura*” (por exemplo, a imobilização da enzima *glicose oxidase* necessita especificamente da presença da molécula de glicose para seu funcionamento);
- **Transdutor** → Um organismo biológico pode gerar sinais através de diferentes métodos que podem, de maneira bem simplificada, ser classificados em sinais químicos, sinais eletromagnéticos, sinais térmicos, sinais magnéticos ou sinais sonoros. Por se tratarem de sinais de diferentes origens, a detecção desses sinais tem de ser feita por diferentes tipos de transdutores, cada um para um tipo de sinal. Portanto, para o reconhecimento de um sinal provindo de uma molécula química, utilizaremos um transdutor eletroquímico (por exemplo um eletrodo); para o reconhecimento de um sinal provindo de radiação eletromagnética, utilizaremos um transdutor ótico (por exemplo um fotodiodo); para o reconhecimento de um sinal provindo de uma fonte de calor, utilizaremos um detector calorimétrico (por exemplo um termistor); para o reconhecimento de um sinal provindo de partículas ferromagnéticas, utilizaremos um detector magnético (por exemplo um *fluxgate*); para o reconhecimento de um

Capítulo 1 – Introdução

sinal provindo de som, utilizaremos um detector acústico (por exemplo um cristal *piezoelétrico*);

- **Sinal elétrico** → O sinal elétrico é a resposta final esperada de um biossensor. Esse sinal pode ser processado, amplificado ou mesmo estocado. A interpretação desse sinal depende de onde o biossensor está inserido, da finalidade do biossensor, de que é constituída a matriz de imobilização etc, podendo significar desde a simples indicação de existência ou não de um determinado metabólito no meio podendo chegar a indicar o mal funcionamento de um órgão vital. ^[14,15]

Como citado, os transdutores são de origens diferentes, conforme o tipo de sinal biológico a ser captado. Os transdutores eletroquímicos possuem além dessa distinção geral, uma segunda que detalha melhor essa classe de transdutores. Essa distinção é feita por meio de quatro subclasses que dividirão os transdutores eletroquímicos em: amperométricos, potenciométricos, condutométricos e os baseados em transistor de efeito de campo (tradução direta do inglês *Field Effect Transistor* ou *FET*).^[13,16] Abaixo estão listadas as características de cada uma das subclasses de transdutores eletroquímicos:

- Amperométricos:** Esses transdutores monitoram a corrente gerada por um potencial induzido fixo. Tanto o potencial induzido como a corrente existem graças aos processos de oxi-redução catalisados por enzimas presentes na matriz de imobilização. Essas enzimas podem catalisar especificamente a quebra de diversos tipos de moléculas orgânicas como ácidos graxos, açúcares, aldeídos, proteínas etc. Essas quebras geram moléculas secundárias eletricamente carregadas (íons) que em certas concentrações podem gerar correntes iônicas que serão captadas e/ou medidas pelo transdutor amperométrico. Já que é necessária uma corrente iônica para o funcionamento desses transdutores, eles serão utilizados quando existir um grande número de reações de oxi-redução. A relação que finalmente se encontra entre a corrente iônica e a concentração da solução analítica é linear. Os transdutores amperométricos são os mais comuns entre os produtos atualmente comercializados que fazem uso de biossensores.^[13, 14, 16-18]
 - Potenciométricos:** Um transdutor potenciométrico monitora o potencial na condição de corrente nula. Ele é constituído por um eletrodo seletivo de íons (tradução direta do inglês *ion-selective electrode* de onde se origina a sigla ISE) coberto por uma camada de uma determinada enzima, e é capaz de detectar diferentes concentrações de átomos ionizados (hidrogênio, flúor, amônia etc), ou mesmo gases como oxigênio e amônio. As reações enzimáticas com a solução analítica resultam em um potencial elétrico graças ao acúmulo ou falta de íons gerados pela quebra de moléculas orgânicas. Os transdutores potenciométricos
-

medirão então a diferença de potencial gerada através da membrana seletiva que separa duas soluções onde o fluxo de corrente é virtualmente zero. O potencial gerado é diretamente proporcional ao logaritmo da concentração da solução analítica. A equação que rege esse potencial é a equação de Nernst (equação 1 abaixo). Justamente por causa dessa relação logarítmica do potencial, mostrada na equação de Nernst, essa classe de transdutores pode fazer detecção num vasto espectro de concentrações diferentes da solução analítica. Para que o transdutor potenciométrico funcione corretamente, é necessário o uso de um eletrodo de referência. Esse eletrodo deve ser muito estável, uma vez que a manutenção de um potencial contínuo – a fim de manter o fluxo zero de corrente virtual – é essencial. A necessidade de um eletrodo de referência bastante estável pode ser a chave da limitação para a utilização dessa subclasse de transdutor. ^[13, 16, 19-22]

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[Ox]}{[Red]} \right) \quad (1)$$

Onde:

R=8,314510 J.mol⁻¹.K⁻¹;

T – Temperatura em escala absoluta;

F=96 480 J.V⁻¹.mol⁻¹;

[Ox] – Concentração das espécies oxidadas;

[Red] – Concentração das espécies reduzidas;

n=1 se o íon que se difunde é um cátion;

n= -1 se o íon que se difunde é um ânion;

E⁰ – Potencial de referência.

- iii. **Condutométricos:** Muitas reações catalisadas por enzimas envolvem mudança nas espécies químicas. Associada a essa mudança está uma outra agora na rede de condutividade da solução reagente por meio da alteração da concentração iônica local. Uma vez que a medida da condutividade da solução não é específica, o uso do transdutor condutométrico o é. Contudo, onde a especificidade não desempenha um papel importante, a medida da condutância pode desempenhar o papel de um sensor extremamente sensível. ^[13,16,23,24]
- iv. **Embasados em transistores de efeito de campo (FETs):** Um grande avanço no campo dos ISEs deve-se ao emprego dos FETs. Com eles é possível a confecção dos transistores de efeito de campo a base de enzimas (tradução direta do inglês de *Enzyme-Based Field Effect transistor* de onde provém a sigla ENFET) que são biossensores baseados no princípio dos transdutores potenciométricos. Os ENFETs nada mais são que uma camada de enzimas depositada sobre uma membrana seletiva de íons por sua vez depositada sobre um transistor de efeito de campo, um dispositivo que agrega várias vantagens ao eletrodo. O avanço proporcionado pelos FETs
-

Capítulo 1 – Introdução

aos biossensores foi tamanho que em 1999 a IUPAC recomendou a criação de uma nova subclasse de biossensores que são os baseados em FET.^[25]

Diferentemente do biossensor mostrado na figura 1, há outra alternativa que não produz sinal elétrico como resposta. Isso é possível através da utilização de nanopartículas utilizadas como indicadores visuais (por meio da mudança na coloração da amostra) da presença ou não de determinadas ligações químicas entre moléculas específicas, como no caso das nanopartículas de ouro resultando em um sensor biológico *colormétrico*.^[26] Contudo, por definição, um biossensor deve produzir um sinal elétrico como resposta a um sinal biológico, o que esse outro sensor não produz. Logo, embora discordemos do rigor da definição onde um biossensor deve produzir um sinal elétrico, esse sensor *colormétrico* não deve ser chamado de biossensor.

1.2 – Sensores Embasados Em Transistores De Efeito De Campo

1.2.1 – Funcionamento do MOSFET

Alguns avanços tecnológicos ou componentes eletrônicos podem favorecer e facilitar o uso de um tipo de transdutor e até mesmo uma determinada classe. É o que acontece com os biossensores eletroquímicos potenciométricos frente ao componente eletrônico MOSFET (sigla do inglês *Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor* de onde pode se traduzir diretamente transistor de efeito de campo metal óxido semiconductor).

O MOSFET pode ser entendido basicamente como um transistor de efeito de campo com o *gate* isolado por um material isolante, nesse caso um óxido. Para entendermos corretamente o funcionamento do MOSFET e suas vantagens como componente base para biossensores, comecemos por entender um pouco sobre o funcionamento de um diodo MOS (do inglês *Metal Oxide Semiconductor Diode* de onde pode se traduzir diretamente diodo metal óxido semiconductor) que tem o mesmo princípio de funcionamento de um MOSFET. A figura 2 mostra um esquema básico de montagem de um diodo MOS ideal com material semiconductor tipo p.^[27]

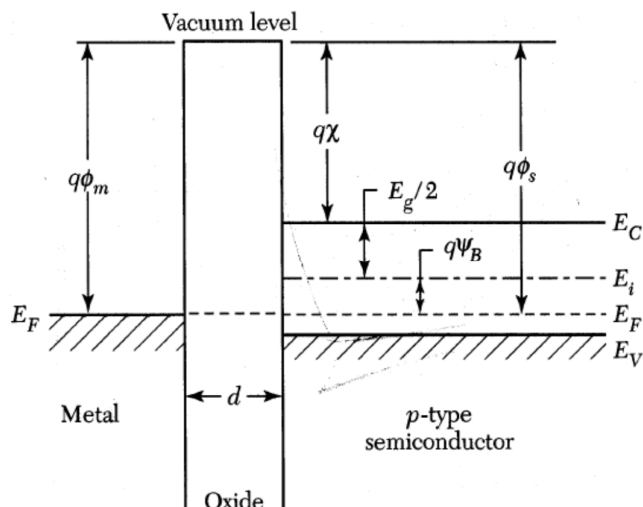


Figura 2 – Esquema de bandas de um diodo metal-óxido-semicondutor (MOS) com semicondutor tipo p.^[27]

Nessa figura podemos notar a presença de algumas grandezas importantes representadas por:

E_i → Potencial Químico do semicondutor intrínseco (também chamada de Energia de Fermi para o semicondutor intrínseco).

E_F → Potencial Químico do semicondutor dopado e do metal (também chamada nível de Fermi).

E_C → Energia mínima da banda de condução do semicondutor.

E_V → Energia máxima da banda de valência do semicondutor.

$q\Phi_m$ → Função Trabalho do metal (Energia mínima necessária para retirar um elétron do metal e torná-lo um elétron livre).

$q\Phi_s$ → Função Trabalho do semicondutor (Energia mínima necessária para retirar um elétron do semicondutor e torná-lo um elétron livre).

$q\Psi_B$ → Diferença de energia entre o potencial químico do semicondutor intrínseco e dopado tipo p.

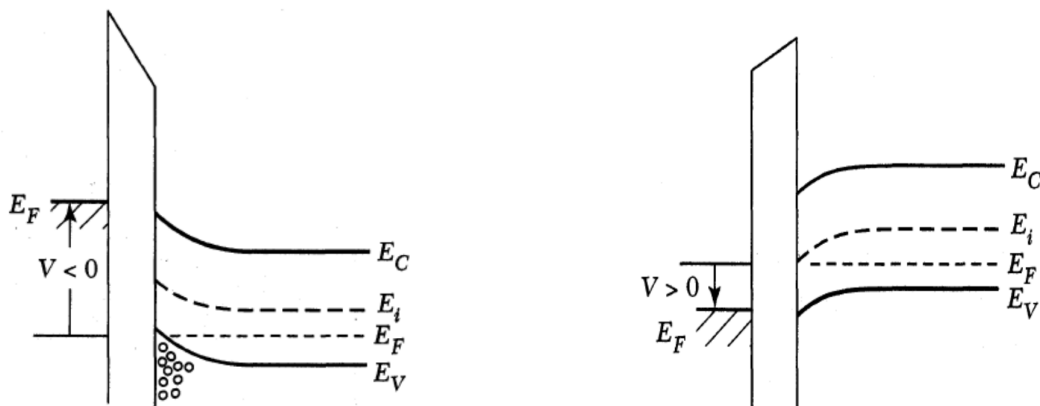
$q\chi$ → Afinidade eletrônica do semicondutor.

A figura 2 mostra que metal e semicondutor estão ligados a um mesmo isolante que possui uma espessura suficientemente baixa para que os potenciais químicos de ambos se equiparem em um único potencial E_F .

O potencial E_F está abaixo do potencial E_i uma vez que o semicondutor é dopado com material tipo p. Essa dopagem aumenta o número de lacunas disponíveis, diminui tanto número de elétrons livres e, conseqüentemente, o número de estados eletrônicos possíveis fazendo com que o potencial químico diminua.

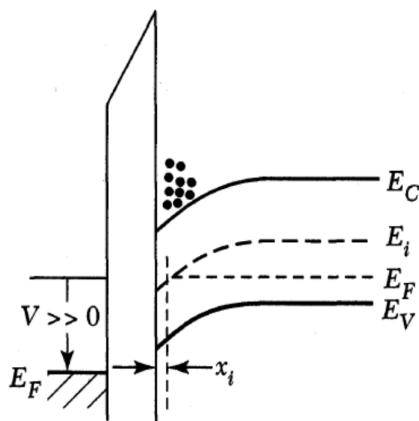
Capítulo 1 – Introdução

Aplicando-se um potencial externo no metal, teremos três possíveis comportamentos para o sistema. Primeiramente, analisemos o caso de aplicarmos no sistema da figura 2 acima um potencial negativo ao metal ($V < 0$). Nesse caso carreadores positivos (lacunas) serão atraídos para a interface semicondutor-óxido por atração coulombiana, como podemos observar na ilustração da figura 3-a a seguir.



Configuração de Acumulação

(b) Configuração de Depleção



(c) Configuração de Inversão

Figura 3 – Diagrama de bandas de energia para um dispositivo MOS.^[27]

Nessa situação, as lacunas do semicondutor irão se acumular na região adjacente ao óxido fazendo com que o semicondutor tipo p assemelhe-se bastante com um semicondutor altamente dopado conhecido por p^+ (o que dá o nome a essa configuração de *acumulação*). A diferença de energia $q\psi_B$ para um semicondutor p^+ é maior que a mesma diferença anotada para um semicondutor do tipo p. Note, contudo, que o potencial E_F do semicondutor não se altera na configuração citada já que ele e o metal estão isolados um do outro pelo óxido. Logo, são as bandas de condução e de

Capítulo 1 – Introdução

valência que se deslocam em função dessa nova característica, dobrando-se para cima como observamos na figura 3-a.

Podemos também aplicar um potencial positivo no metal. Essa nova configuração, mostrada na figura 3-b, faz com que a região de depleção do semiconductor aumente e recebe o nome de *configuração de depleção*.

Aumentando ainda mais o potencial aplicado ao metal acima de um determinado limiar, podemos chegar a uma terceira configuração mostrada na figura 3-c. Para essa configuração, o nível de Fermi do metal é tão baixo que elétrons da banda de condução do semiconductor serão atraídos para a região adjacente ao óxido. A quantidade de elétrons é tão grande que essa região passa a ter características de um semiconductor tipo n. Essa configuração recebe então o nome de *configuração de inversão*.

Assim, na configuração de inversão o potencial E_F do semiconductor não se altera pelo mesmo motivo que a configuração de acumulação ou da configuração de depleção. Mas, como em um semiconductor tipo n o potencial E_F está acima do potencial E_i , as bandas de valência e de condução do semiconductor irão entortar para baixo nessa configuração na região em questão.

A última configuração é uma muito interessante e bastante usual. Se aplicarmos um campo elétrico perpendicular ao plano da folha na região de inversão, podemos construir um condutor de resistência extremamente baixa, o que podemos chamar de canal tipo n. Esse será o fundamento aplicado para a construção de um MOSFET.^[27]

É interessante notar que o MOSFET possui sua porta isolada do corpo do transistor (vide figura 4). Isso confere uma característica crucial a esse componente: ele controla a corrente entre *drain* e *source* através de uma variação de um sinal de tensão na porta do componente não sendo, portanto, necessária uma corrente para tal função.

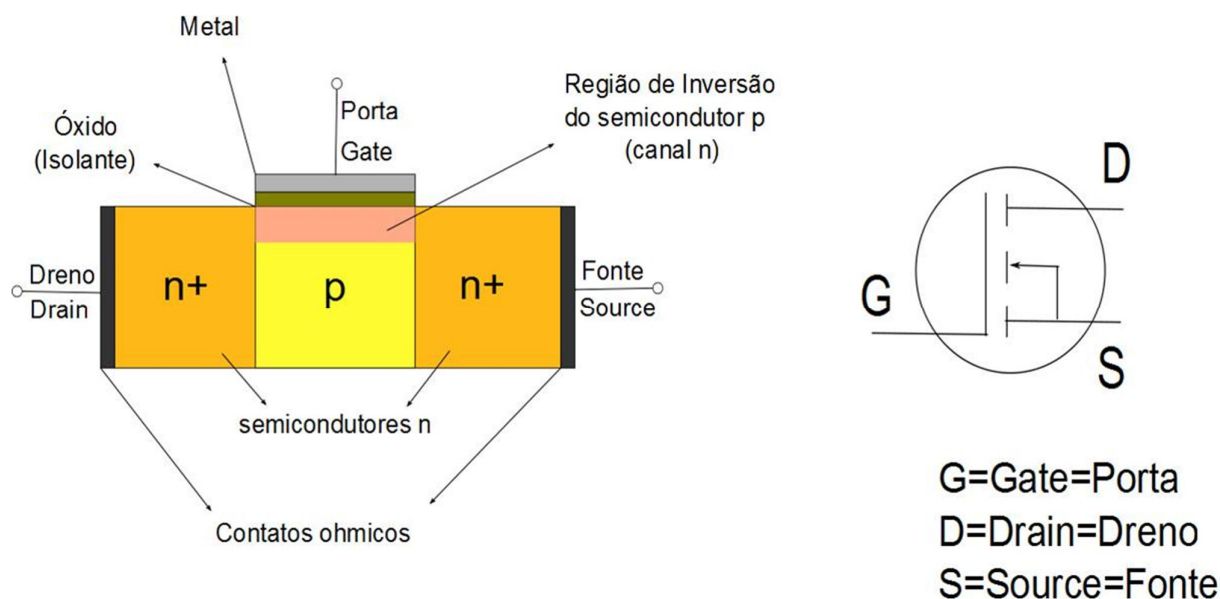


Figura 4 – Simbologia eletrônica (à direita) e esquema (à esquerda) de um MOSFET de canal n.

É válido ressaltar que, por pura conveniência, iremos manter nessa dissertação a terminologia também utilizada na literatura da área; os termos referentes aos terminais do transistor ficarão, portanto, em inglês (*drain*, *source* e *gate*). A Figura 4 traz a legenda com os nomes dos terminais tanto em inglês como traduzidos para o português.

1.2.2 – ISFET

Tomando como base um MOSFET, pensou-se em trocar seu *gate* metálico por uma membrana sensível a íons. Dessa maneira a diferença de potencial aplicada ao *gate* para o controle da corrente entre *drain* e *source* do MOSFET seria aplicada pela adsorção de íons selecionados a essa membrana. Esse novo componente é o ISFET (do inglês *Ions Sensitive Field Effect Transistor* que pode ser diretamente traduzido como transistor de efeito de campo sensível a íons) e traz vantagens importantes ao desenvolvimento dos biossensores.

Os ISFETs possibilitam a miniaturização dos biossensores, sua produção em larga escala, uma resposta rápida e o barateamento do processo de produção a custos acessíveis. Para se ter uma idéia do potencial de uso desses sensores, já foram descritos trabalhos que utilizam ISFETs que vão desde o uso para medições e melhor compreensão de sistemas eletrofisiológicos^[28] até a detecção de explosivos.^[29]

Mas os ISFETs também possuem vários problemas. Como se faz a substituição de toda a porta do MOSFET por uma membrana seletiva de íons, o componente tem que ser totalmente construído, o

Capítulo 1 – Introdução

que já é um ponto negativo. Também é de fundamental importância a encapsulação do ISFET, um processo bastante complicado e que precisa ser feito de maneira minuciosa para evitar o contato do corpo do transistor com a solução ou meio a ser medido e permitir que somente a membrana permaneça exposta, problema esse que se mostra ainda mais expressivo para componentes miniaturizados.^[30] Outros problemas importantes inerentes à construção de um biossensor a base de ISFET têm sido assunto de trabalhos científicos ao longo dos anos, como por exemplo qual seria o material ideal utilizado como substrato para imobilização de enzimas (de preferência barato e que evite ruídos)^[31,32], o tempo de vida de um biossensor ou até mesmo sua biocompatibilidade com o meio em que será inserido e problemas de instabilidade.^[30]

1.2.3 – EGFET – Um Sensor de Íons

Uma boa alternativa para sanar grande parte dos problemas dos ISFETs é a utilização do EGFET (do inglês *Extended Gate Field Effect Transistor* de onde podemos traduzir diretamente Transistor de Efeito de Campo com porta Estendida). Como o próprio nome sugere, o EGFET nada mais é que uma membrana seletiva acoplada a um fio que é então ligado ao *gate* de um MOSFET comercial.

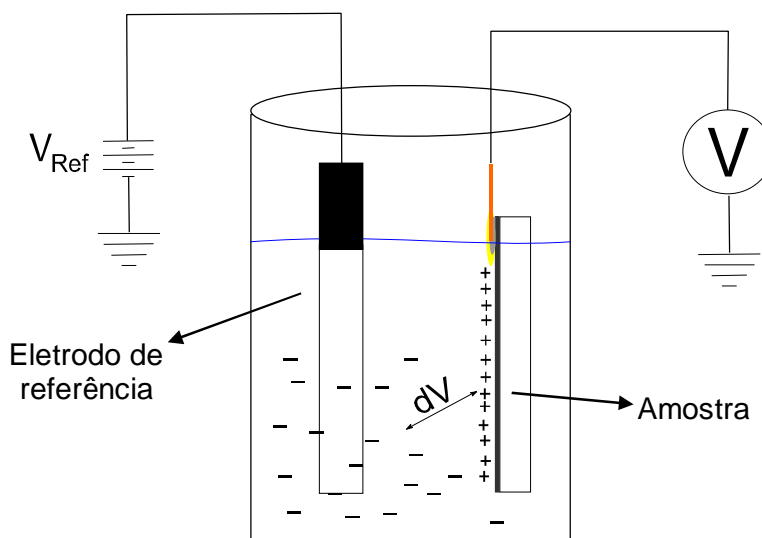


Figura 5 – Acomodação de cargas em torno da amostra imersa em solução

A figura 5 acima mostra como se distribuem as cargas dentro da solução analítica quando na presença da amostra. Cargas positivas se deslocam para perto do filme criando uma barreira de cargas

positivas entre o filme e a solução. Consequentemente, o interior da solução permanece com um excesso de cargas negativas. Essa separação de cargas dará origem a uma diferença de potencial (d.d.p.) entre o interior da solução e a superfície do filme denotada por “ dV ” na figura. Observamos ainda na figura, que está imerso na solução um eletrodo (convenientemente chamado de eletrodo de referência) através do qual é aplicado um potencial de referência (V_{Ref}) à solução com relação a um terra. Sendo assim, a d.d.p. que o voltímetro V , também mostrado na figura, irá mostrar, que é a d.d.p. da amostra com relação ao terra, será o valor do V_{Ref} acrescido da d.d.p. existente em função da separação de cargas em torno do filme (ou seja, $V = V_{Ref} + dV$).

O funcionamento dessa divisão de cargas é de extrema importância para nós uma vez que é ele que controlará a tensão aplicada no *gate* do MOSFET de canal n dando origem a um EGFET.

Pensando nisso, podemos associar diretamente aos EGFETs dois grandes diferenciais positivos com relação aos ISFETs: seu uso não requer a fabricação de todo um componente para a obtenção de um transdutor, e o FET não tem a necessidade de entrar em contato com a solução de análise. Dessa maneira, problemas relacionados à encapsulação do componente e ruídos devido ao processo de fabricação do FET são sanados. A miniaturização ainda é possível e pode ser integrada a multi-deteções se necessário. Interferências do componente pela ação da luz, da temperatura da solução ou mesmo de corrosões possivelmente causadas por ela, não são mais problemas também.^[15]

O uso dos EGFETs como sensores de pH tem sido largamente empregado desde o advento desse transdutor ao cenário científico. Isso se deve à importância que possui a causa ou a consequência de uma alteração do pH em um sistema biológico. A medida do pH é um dos procedimentos mais importantes e mais frequentes para a bioquímica. O pH afeta a estrutura e a atividade das macromoléculas biológicas; por exemplo, a atividade catalítica das enzimas depende fortemente do pH como mostra a figura 6. As medidas de pH do sangue e da urina são comumente empregadas no diagnóstico médico. O pH do plasma sanguíneo de pessoas com diabetes grave, por exemplo, é frequentemente menor que o valor normal de 7,4; essa condição é chamada de acidose. Em outros estados patológicos, o pH do sangue é maior que o normal, condição conhecida como alcalose.^[33]

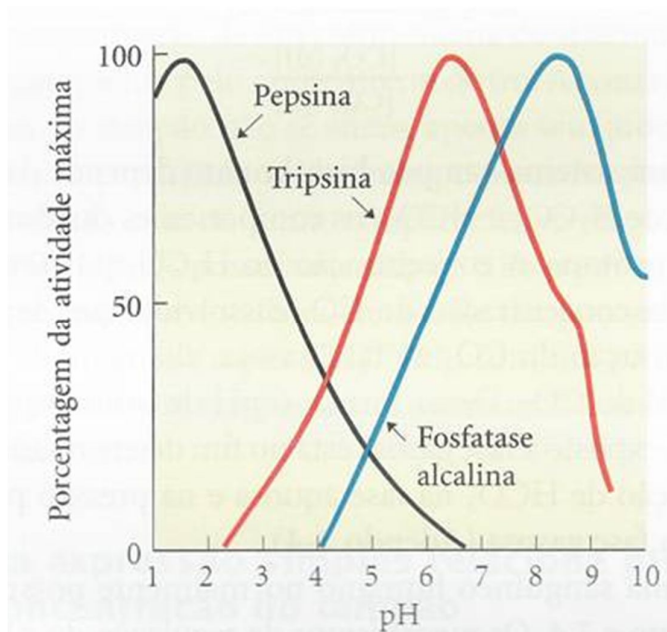


Figura 6 – O pH ótimo de algumas enzimas (pepsina e tripsina são enzimas digestivas; fosfatase alcalina é uma enzima ligada a mineralização óssea).^[33]

A exemplo do uso de biossensores para monitoramento médico, podemos detectar ou mensurar compostos metabólicos como a uréia, a glicose, íons cálcio (Ca^{++}) etc, em um indivíduo, pois, dependendo de suas concentrações no organismo, podem indicar características importantes do funcionamento de órgãos vitais como fígado, rins, coração e pâncreas.

O monitoramento da quantidade de uréia no organismo pode servir de diagnóstico para algumas doenças de fígado ou mesmo indicarem falência renal e pode ser feito por meio de biossensores.^[15, 34, 35] O diagnóstico rápido e preventivo de níveis anormais de uréia pode salvar a vida do paciente. De uma maneira muito simplificada, o biossensor capaz de detectar uréia nada mais é que um detector de mudanças de pH. Esse biossensor consegue realizar a catálise da uréia por meio da enzima *urease* gerando como produto final íons hidroxila (OH^-) que mudam o pH do meio^[15].

Detectores de glicose a base de biossensores para monitoramento de pessoas com diabetes já são comercializados há anos no Brasil. Esses biossensores, no entanto, possuem refis a um custo fora dos padrões de consumo da população de baixa renda. Existem estudos de novos tipos de biossensores dos mais variados^[36-38]. Esses biossensores são fabricados com a ajuda da enzima glicose oxidase, que em contato com a glicose é capaz de desencadear uma resposta elétrica por meio da mudança do pH do meio (resultado da quebra da molécula de glicose). Mas alguns desses biossensores ainda utilizam materiais caros como os nanotubos de carbono^[38].

O EGFET não possui uma membrana seletiva perfeita. E a busca por uma membrana sensível ótima (barata, funcional, e com boa relação sinal-ruído) já passou por especulações de diferentes

Capítulo 1 – Introdução

materiais e métodos de fabricação principalmente para o uso como sensores de pH.^[39-43] Nosso grupo também tem dirigido esforços ao longo dos últimos anos em busca de uma membrana seletiva através de materiais como óxido de zinco (ZnO)^[39,40], óxido de vanádio (V₅O₂)^[43,44], óxido de estanho (SnO₂)^[39,41] e até mesmo nanotubos de carbono.^[45]

Buscamos um material que possua alta condutividade elétrica e que seja composto de um bom número de sítios onde possamos agregar moléculas para funcionalização do filme. Uma boa alternativa para isso são os óxidos condutores.

Focados na busca de um material sensível a íons capaz de originar uma boa membrana para EGFET sensível a variação de pH, entendemos que uma boa alternativa para essas membranas pode ser a utilização de um filme fino de FTO (do inglês *Fluorine Tin Oxide* (SnO₂:F) que pode receber tradução direta como óxido de estanho dopado com flúor). No caso do FTO, uma outra vantagem que esse material possui é a de ser transparente, podendo vir a se tornar um biossensor utilizado em sistemas óticos.

O FTO é um material com várias aplicações tecnológicas. Dentre as aplicações, podemos citar o uso em células solares^[46], superfícies eletrocromicas (que podem confeccionar janelas inteligentes, displays e espelhos de reflexão variável)^[43,47] e sensores de gás.^[48] Trata-se de um semicondutor tipo n com boa transmitância na região do visível^[49], como podemos observar na figura 7 abaixo onde os FTOs foram produzidos pela técnica *Spray Pyrolysis*.

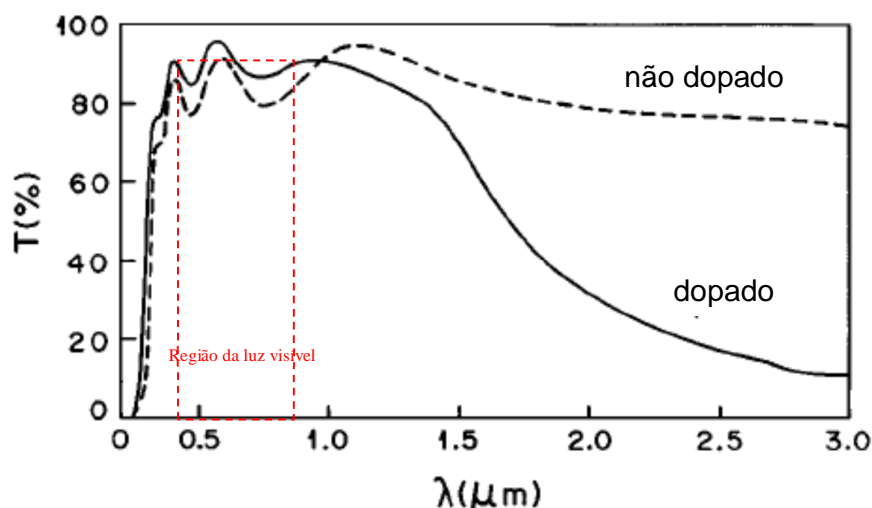


Figura 7 – Transmitância (T) vs comprimento de onda (λ) para filmes de óxido de estanho altamente dopados com flúor (*dopado*) e não dopados (*não dopado*) ambos produzidos pela técnica *Spray Pyrolysis*.^[50]

Capítulo 1 – Introdução

Como podemos notar na figura 7 acima, a transmitância média na região do visível é de cerca de 90%. É válido ressaltar que a alta transmitância dos filmes dopados não se deve ao fato deles serem um pouco mais finos que os filmes não dopados e sim devido ao efeito de dopagem que aumenta a transparência como resultado de uma mudança na direção da transição ótica favorecendo as ondas de menores comprimentos. Já o decréscimo na transmitância dos filmes dopados na região do infravermelho próximo indica um aumento na reflexão devido aos elétrons da banda de condução.^[50]

Caso venha a ser utilizado como um biossensor de características óticas, a *figura de mérito* (ϕ_{TC}), grandeza definida por Haacke^[51], vem a ser uma ferramenta muito usual para comparar a performance de filmes condutivos transparentes quando sua resistência de folha (R_s) e sua transmissão ótica (T) são conhecidas. A equação de ϕ_{TC} pode ser usada para predizer as propriedades de possíveis candidatos a eletrodo transparente que seriam fabricados a partir de diferentes materiais.^[51] Ou seja, podemos escolher o melhor material para a construção de um eletrodo transparente sem precisar construí-lo. Quanto maior o valor de ϕ_{TC} melhor será a relação Transmitância/Resistência de folha e conseqüentemente melhor será seu eletrodo.

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s} = \sigma \cdot t \cdot \exp(-10\alpha t) \quad (2)$$

$\sigma \rightarrow$ é a condutividade elétrica dada em [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]

$t \rightarrow$ é a espessura do filme dada em [cm]

$\alpha \rightarrow$ é o coeficiente de absorção ótica dado em [cm^{-1}]

Vários artigos tratam a *figura de mérito* como um fator de qualidade. Obviamente esses valores variam de filme para filme. Como exemplo cito:

Tipo de filme	R_s (Ω/\square)	Técnica de produção	ϕ_{TC} (Ω^{-1})	Referência
FTO	5,65	<i>Spray pyrolysis</i>	$2,5 \times 10^{-3}$	45
ATO	8,1	<i>Spray pyrolysis</i>	$1,4 \times 10^{-4}$	45
FTO	19	<i>Spray pyrolysis</i>	$18,3 \times 10^{-3}$	46
FTO	9	<i>Spray pyrolysis</i>	$38,7 \times 10^{-3}$	46
FTO	2	<i>Spray pyrolysis</i>	$98,4 \times 10^{-3}$	46
FTO	7,8	<i>Spray pyrolysis</i>	$30,1 \times 10^{-3}$	48

Tabela 1 – Valores exemplares de figuras de mérito experimentais.

1.3 - Objetivo do Trabalho:

Tendo em vista o que foi exposto anteriormente, o objetivo desse trabalho é fazer uma análise e otimização dos procedimentos de medidas de filmes finos de FTO depositados sobre substrato de vidro como membranas sensíveis a íons H^+ . A análise em questão dar-se-á ao passo que formos desenvolvendo um pH-metro. Esse tipo de análise será bastante conveniente uma vez que poderemos fazer um estudo mais aprofundado da sensibilidade de nossos filmes atuando como membranas sensíveis. Esperamos encontrar uma capacidade de medida de pHs bastante vasta abrangendo desde pHs ácidos a partir do pH 2 à pHs alcalinos alcançando pH 12. A sensibilidade descrita na literatura para dispositivos similares, até então, está na faixa entre 38mV/pH à 59mV/pH.^[15,40-43] O valor de 59mV/pH para a sensibilidade é ainda tido como o valor máximo possível de se conseguir, segundo a teoria vigente.^[42,53,54]

Através desse trabalho, ainda, abordaremos temas que a literatura atual vem desprezando e que se mostram de fundamental importância no resultado final dos sensores. São temas como o processo de limpeza da amostra utilizado durante as medidas; a sequência em que os diferentes pHs foram medidos; a morfologia do biossensor; e até sua resistividade. Deixaremos claro, a partir de então, que é necessário um detalhamento maior e melhor dos processos experimentais envolvidos durante os experimentos.

Capítulo 2 - Materiais e Métodos

2.1 – Origem e Preparação das Amostras

As amostras analisadas foram fornecidas pelo Professor Ivo Alexandre Hummelgen da Universidade Federal do Paraná. Elas foram produzidas pelo método *spray pyrolysis* e possuem vários valores de resistência de folha que variam de **5-10 Ω/\square** a **80-100 Ω/\square** . Entretanto, os principais resultados apresentados referem-se a quatro séries dessas amostras por motivos que serão explicados mais adiante. Todas as medidas elétricas realizadas nas amostras foram feitas utilizando-as como membrana sensível a íons de EGFET.

Será bastante usual, a partir de agora, definir uma nomenclatura simples para designar cada uma das quatro séries de amostras. A nomenclatura utilizada é mostrada na tabela 2 abaixo.

Rs (Ω/\square)	$\overline{Rs'}$ (Ω/\square)	Lote da amostra	Nomenclatura	Legenda em Gráficos
5~10	12,75	1	AMOSTRA 10	A010
21	22,70	1	AMOSTRA 211	A211
21	14,88	2	AMOSTRA 212	A212
80~100	79,99	1	AMOSTRA 100	A100

Tabela 2 – Nomenclatura das amostras mais utilizadas.

A tabela 2 acima trás o valor nominal da amostra (Rs) e o valor médio medido através de um sistema de quatro pontas em nosso laboratório ($\overline{Rs'}$).

A Imagem 1 abaixo mostra a fotografia de um dos sensores utilizados. A folha de papel milimetrado utilizada como fundo serve de escala para medidas. Trata-se de um substrato de vidro feito de lâmina de microscópio comum onde foi depositado o FTO como já explicado anteriormente. Essas lâminas foram então cortadas com dez milímetros de largura e vinte e seis milímetros de comprimento (10mm x 26mm). O contato elétrico entre o fio e o filme é feito por meio de “cola prata” (que nada mais é que uma cola condutora a base de partículas de prata). Para evitar a exposição do contato elétrico à solução, foi utilizado como isolante um adesivo epóxi o qual preenchia sempre uma faixa do filme de três milímetros de espessura, o que pode ser visto na figura. Isso faz com que os

filmes sejam isolados sempre com eficácia e sempre mantenham a mesma área sensível efetiva em qualquer que seja a amostra utilizada.

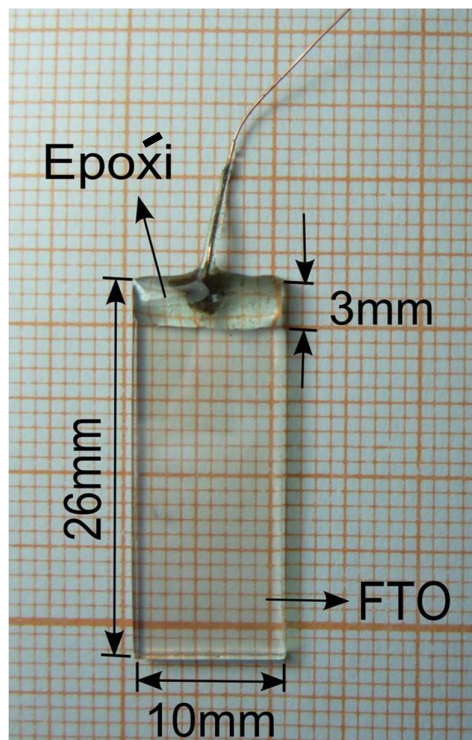


Imagem 1 – Fotografia de uma amostra pronta para ser utilizada como membrana sensível de EGFET

As amostras foram analisadas como membranas sensíveis para EGFET num circuito como o da figura 8 abaixo.

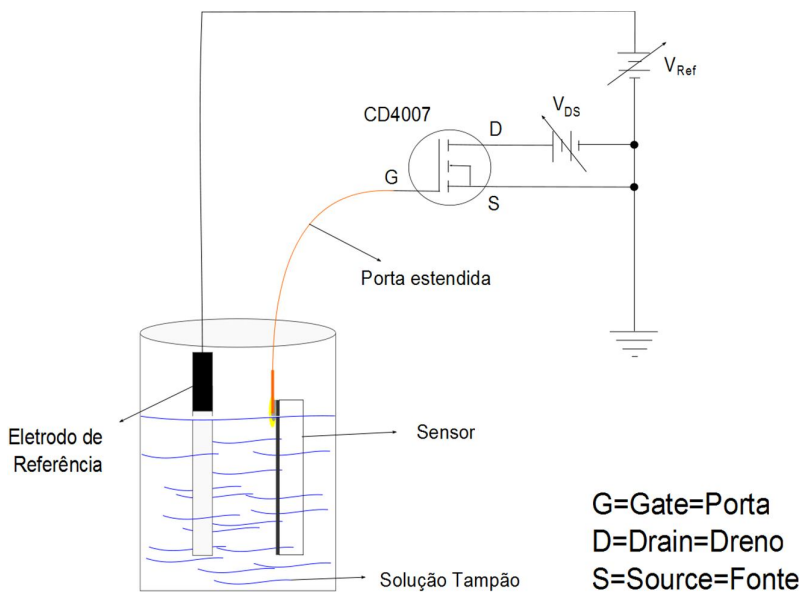


Figura 8 – Circuito de utilização do EGFET com MOSFET comercial.

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

No circuito podemos notar a utilização de uma solução tampão na qual foram mergulhados os filmes de FTO. Trata-se de uma solução tampão da marca *CINÉTICA* com os pHs 2, 4, 6 e 7; uma solução tampão da marca *DINÂMICA* de pH 8 e soluções tituladas de NaOH da marca *PANREAC* nos pHs 10 e 12. As medidas seguem padrões já estabelecidos por artigos anteriores.^[40,42]

A figura 8 evidencia a utilização do MOSFET comercial *CD4007*, da *Texas Instruments*, (cujo *datasheet* está em anexo no apêndice A) como parte do EGFET. Esse componente é constituído de seis MOSFETs internos – três de canal N e três de canal P. Dele foi utilizado apenas um dos MOSFETs de canal N. Ainda na figura, podemos observar o uso de um amperímetro e de duas fontes variáveis de tensão. Como amperímetro utilizamos o *Data Aquisition HP 34970A*; tanto para as fontes variáveis de tensão contínua como para obtenção do “terra virtual” (também mostrado na figura 8) utilizamos o *Agilent E3646A Dual Output DC Power Supplies*. Tanto amperímetro como fonte foram interligados a um computador para onde forneciam seus dados. Posteriormente esses dados foram tratados com o software *OriginPro 8*.

As medidas foram feitas, basicamente, variando-se a tensão entre *gate* e *source* (medida V_{GS}) ou a tensão entre *drain* e *source* (medida V_{DS}) do transistor e anotando-se a corrente entre *drain* e *source* (corrente I_{DS}). Previamente, foi feita uma avaliação sobre o regime de melhor funcionamento do transistor (com relação às tensões máximas fixadas no *gate* ou no *drain*) e os resultados serão apresentados a seguir.

2.2 – Caracterização do MOSFET

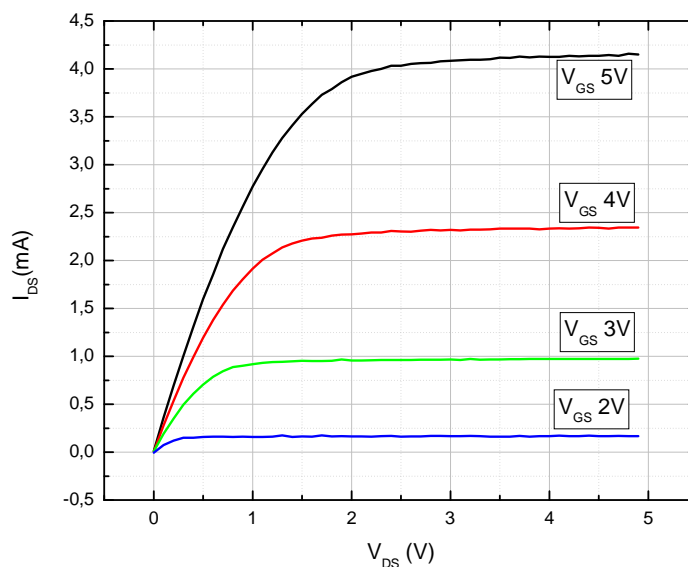


Gráfico 1 – Teste do MOSFET para diversas tensões de V_{GS} e estipulação da corrente do ponto de zero carga.

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

O Gráfico 1 acima apresenta curvas bastante similares às realizadas para a medida das amostras. A grande diferença, no entanto, é que para os testes do transistor a tensão V_{GS} foi aplicada diretamente ao *gate* do transistor. Nesse teste, observamos então, que quando variamos a tensão V_{DS} de 0 a 5V a melhor resposta em corrente I_{DS} parece ser obtida quando a tensão V_{GS} está fixada em 5V (sistema de medida esse que será chamada a partir de agora de *sistema de medida V_{DS}*). Para confirmar essa possibilidade, foi feita uma análise quantitativa da relação sinal/ruído existente na região de maior interesse no gráfico que é a região de saturação do transistor. Essa região fica assegurada para tensões V_{DS} entre 3V e 5V como observamos no gráfico. A relação foi feita para os mesmos valores de V_{GS} do Gráfico 1 (5V, 4V, 3V e 2V).

O valor de ruído para os testes foi adotado como sendo o valor de pico-a-pico para a variação de I_{DS} enquanto V_{DS} variava na faixa de tensão entre 3V e 5V (região de saturação do transistor – vide Gráfico 1). Como sinal, adotamos o valor médio entre os picos do ruído para a mesma faixa de tensão de V_{DS} . Dividindo-se o valor do sinal pelo valor do ruído de cada um dos sistemas estudados, pudemos chegar aos seguintes valores para a relação sinal/ruído:

$V_{GS}(V)$	sinal/ruído
2	27
3	75
4	78
5	103

Tabela 3 – relação sinal ruído do MOSFET

Os dados apresentados no gráfico 1 bem como os valores mostrados na tabela 3 deixam bastante claro que a melhor configuração para medidas no sistema V_{DS} é feita para $V_{GS}=5V$. Justamente nessa tensão de V_{GS} temos uma boa amplitude de corrente. Além disso essa corrente pode ser ampliada de acordo com a necessidade do experimento, dado que o valor limite apresentado no anexo A é muito superior. Isso é necessário uma vez que a adsorção de íons, como veremos mais a frente, podem contribuir para um aumento de V_{GS} acima de 5V e conseqüentemente correntes maiores que as mostradas no gráfico 1. Por fim, o valor de $V_{GS} = 5V$ apresenta a melhor relação sinal/ruído encontrada para os testes.

Veremos mais adiante também que com a utilização do transistor citado faremos uma boa distinção entre os dados coletados para diferentes pHs de uma mesma configuração de medida. A discretização dos dados se deu em cerca de 0,1mA/pH. Esse valor pode ser facilmente medido com

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

aparelhos de bancada (como o data acquisition que utilizamos: *HP 34970A*) com precisão muito boa. Esse fato também influenciou muito na escolha de qual transistor comercial utilizaríamos.

Em momentos oportunos nas próximas secções, chamaremos a atenção para o valor da corrente I_{DS} obtido com o teste descrito acima (tensão V_{GS} aplicada diretamente ao *gate* do transistor), logo, é importante definirmos uma nomenclatura para essa corrente, que a partir de agora será chamada de *corrente de teste do transistor*, e sabermos que essa corrente é de, aproximadamente, **4,15mA**.

A importância da corrente de teste do transistor pode ser melhor compreendida se tivermos em mente que ela representa a corrente I_{DS} do transistor sem a influência de cargas da solução. Nesse caso, ao atingirmos esse valor de corrente entre as medidas, poderemos dizer que a corrente independe de efeitos de íons da solução (já que conseguimos esse mesmo valor sem a presença dos íons). Como não há influência de íons da solução, temos uma condição onde o número de íons sensíveis negativos é igual ao número de íons sensíveis positivos. A essa condição damos o nome de *ponto isoelétrico* ou *ponto de zero carga (p.z.c.)*.

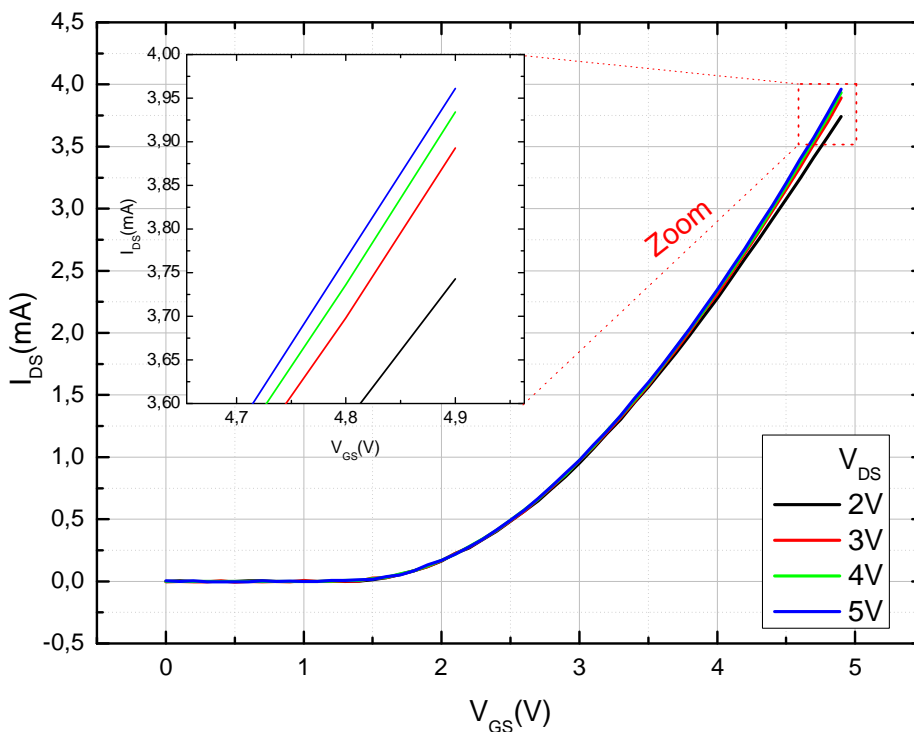


Gráfico 2 – Teste do MOSFET para diversas tensões de V_{DS} e definição da tensão V_{DS} a ser adotada.

Ao variarmos a tensão V_{GS} de 0 a 5V no teste do transistor, não observamos uma diferença significativa para melhor resposta em corrente I_{DS} como observamos para o sistema V_{DS} . Portanto,

simplesmente para mantermos uma simetria nas respostas, adotamos como padrão a tensão V_{DS} em 5V (e esse sistema passará a ser chamado a partir de agora de *sistema de medida V_{GS}*).

2.3 – Medidas Realizadas

2.3.1 – Quanto ao Processo de Medidas

As amostras descritas na secção 2.1 acima foram então utilizadas como membrana sensível a íons para EGFET. Foram submetidas a análises de medidas V_{DS} e V_{GS} como explicado na secção 2.2. Um terceiro tipo de medida também foi utilizado. Nessa nova medida, fixamos um valor para a tensão entre *gate* e *source* e um outro para a tensão entre *drain* e *source*. Escolhíamos também o número de vezes que gostaríamos de repetir a medida (ou seja, o número de pontos de um gráfico) e o tempo que gostaríamos de esperar entre uma medida e a medida seguinte (ou seja, podíamos definir a taxa de amostragem). Ao aplicarmos as duas tensões ao mesmo tempo, medíamos também a corrente I_{DS} . A esse teste demos o nome de *medida no tempo*. É válido salientar que o objetivo desse trabalho não é o de fazer uma análise completa da dependência da resposta das amostras com o tempo. Essa medida será utilizada apenas como uma análise complementar em momentos oportunos.

2.3.2 – Quanto à Iluminação

Foi identificado também, logo no início dos primeiros experimentos, que a luz influenciava de alguma maneira a resposta que o filme apresentava. A influência que a luz exerce sobre o filme de FTO foi então testada comparando-se os dados coletados por uma amostra quando ela era exposta a luz visível constante (proveniente de nove LEDs de 10mm de diâmetro, 80mW, 4V) com os dados da mesma amostra no escuro (obviamente sob a mesma configuração de medida) sobre medidas do tipo V_{DS} ou V_{GS} . Para nos assegurarmos que somente as luzes dos LEDs iluminariam o dispositivo, foi utilizada uma caixa de papelão – que foi hermeticamente fechada contra a luz visível. A mesma caixa também assegurava escuridão completa em torno do dispositivo quando fossem necessárias medidas no escuro. O controle dos LEDs era feito por uma fonte externa. Os LEDs poderiam até mesmo serem ligados ou desligados durante o experimento.

2.3.3 – Quanto à Configuração da Sequência de Medidas

Quanto à sequência de medidas das soluções tampão, foram idealizados três tipos diferentes de configurações de pH. O objetivo desses testes era avaliar se a sequência de medidas pode interferir na reposta final da amostra. A primeira configuração utilizada é a que chamaremos a partir de agora de *configuração crescente* (vide tabela 4). Trata-se da configuração mais amplamente utilizada em trabalhos científicos publicados, uma vez que, quando esses trabalhos não negligenciavam a descrição a sequência utilizada no processo de medida^[15,42], faziam uso desse mesmo tipo configuração.^[39-41,43,45]

A segunda configuração adotada é inédita no cenário científico. Trata-se de uma sequência aleatória de pHs. Essa configuração nada mais é que uma sequência desordenada de pHs que posteriormente foi repetida para todas as amostras. Será convenientemente chamada *configuração aleatória* e sua sequência pode ser observada na tabela 4 abaixo.

A exemplo da configuração anterior, a terceira e última sequência também é inédita em trabalhos científicos. Trata-se de uma sequência inversa à primeira e será convenientemente chamada de *configuração decrescente* a partir de agora. Sua sequência também é mostrada na tabela 4 abaixo.

Configuração	Sequência de pH	Legenda em Gráficos
<i>Crescente</i>	2, 4, 6, 7, 8, 10 e 12.	CR
<i>Aleatória</i>	12, 4, 7, 2, 10, 6 e 8.	AL
<i>Decrescente</i>	12, 10, 8, 7, 6, 4 e 2.	DC

Tabela 4 – Sequências de Medida das Amostras

2.3.4 – Quanto aos Processos de Limpeza das Amostras

Entre duas medidas consecutivas era feita uma limpeza do sensor objetivando a retirada de todos os resíduos da solução anterior. Foi feita uma investigação sobre o tipo de limpeza e sua influência no resultado da amostra que será explicitada mais adiante nessa dissertação. Utilizou-se para lavagem das lâminas água deionizada tipo *Milli-DI* filtrada por aparelho da marca *MILLIPORE* que assegura resistência da água filtrada como sendo $\geq 1\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$. O pH encontrado para essa água foi 9, medido através de *pHmetro* de bancada. A secagem das amostras, por conseguinte, foi sempre realizada por lenços de papel de seda; a manipulação da amostra durante todo o processo era feita com a utilização de luvas de látex sem adição de talco.

Os diferentes sistemas de lavagem utilizados estão resumidos na tabela 5 abaixo:

Sistema de limpeza	Legenda em Gráficos	Descrição
Em Água	EA	É o método mais antigo e mais simples de limpeza. Após cada medida, os sensores eram lavados em água. Com a ajuda de uma garrafa de plástico, o sensor era esguichado com água. Não existia um tempo exato de lavagem nem mesmo uma quantidade determinada de água a ser esguichada. A lavagem era totalmente deixada por conta do bom senso do experimentador. Após a lavagem, o sensor era secado com lenços de papel. Todo esse processo demorava cerca de vinte segundos.
Solução Alcalina	SA	Depois de realizada uma medida em um determinado pH, o sensor era lavado em água como descrito no sistema de lavagem com água acima. Contudo, depois de secado, o sensor era colocado em contato com uma solução alcalina de pH 12 por quatro minutos. Passado esse período, o sensor era novamente secado com lenço de papel e utilizado para medida na solução seguinte.

Tabela 5 – Referência dos tipos de limpeza utilizadas.

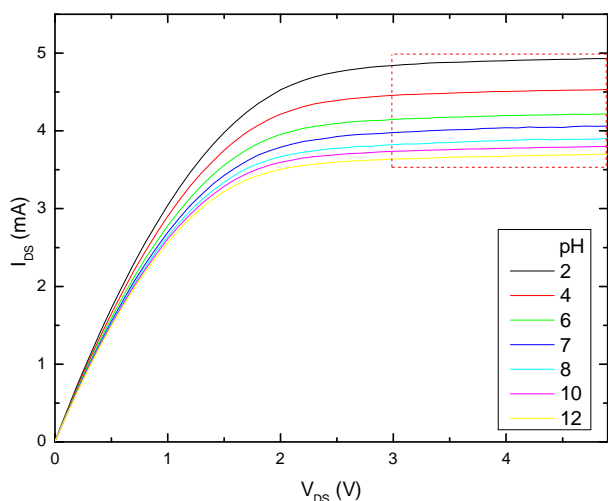
Outros dois sistemas de lavagem foram testados mas não apresentaram repostas significativas e conseqüentemente seus dados não serão apresentados. Entretanto, acreditamos que é válida, ao menos, a citação desses outros dois sistemas utilizados. O primeiro deles pode ser chamado de **Solução Alcalina Seguida de Água**. Nesse sistema de lavagem após a troca da solução tampão o sensor era lavado em água, como antes. Após a secagem com lenços de papel, o sensor era colocado em contato com uma solução alcalina de pH 12 por quatro minutos. Após esse contato, uma nova lavagem em água era realizada para retirada de excessos da solução alcalina. O sensor era secado mais uma vez com lenços de papel e o sensor podia ser utilizado.

O segundo sistema pode ser chamado de **Solução Alcalina na Presença de Campo Elétrico**. Depois de realizada uma medida em um determinado pH, o sensor era lavado em água como descrito no sistema de lavagem com água acima. Contudo, depois de secado, o sensor era colocado em contato

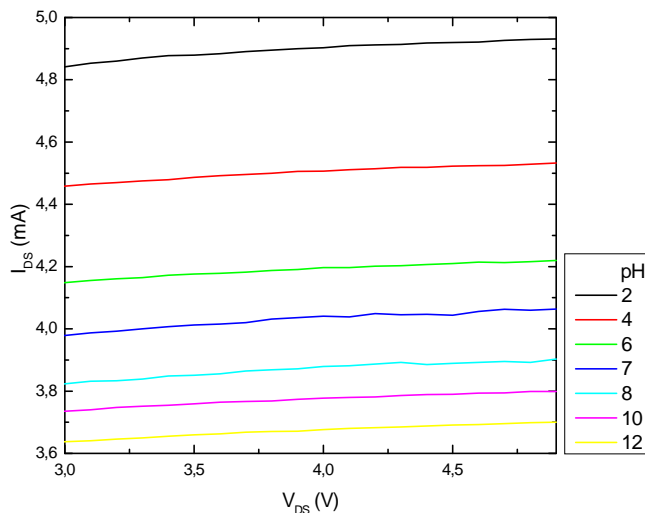
Capítulo 2 – Materiais e Métodos

com uma solução alcalina de pH 12 por quatro minutos. Simultaneamente, um campo elétrico era aplicado ao sensor através do eletrodo de referência, com uma d.d.p. inversa à normalmente aplicada para a realização das medidas. O intuito, nesse caso, era o de maximizar a retirada de íons da superfície da amostra.

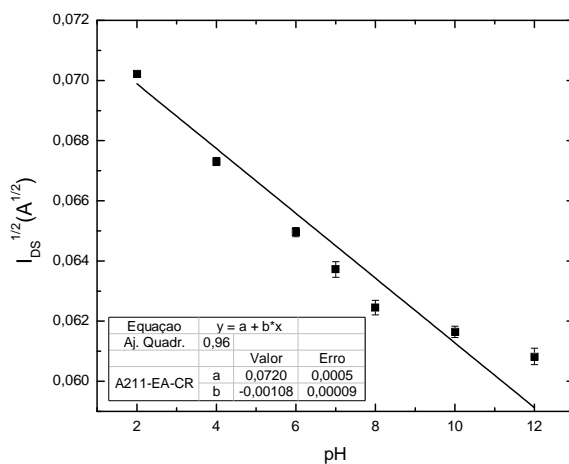
2.4 – Procedimentos de Análise dos Resultados



(a) Distribuição de linhas padrão para o uso do EGFET no sistema de medida V_{DS} em função dos pHs das soluções.



(b) Região de saturação para distribuições de linhas em função do pH da solução.



(c) Dependência linear de $I_{DS}^{1/2}$ em função do pH.

Gráfico 3 – Medidas exemplares da amostra A211 para o sistema V_{DS} .

Ao realizarmos medidas com o EGFET, conseguiremos dados que, plotados, apresentam algo semelhante ao que observamos nos gráficos 1 e 2. Os gráficos 3 e 4 mostram claramente a dependência

Capítulo 2 – Materiais e Métodos

que existe entre a resposta do EGFET com relação à configuração do sistema de medida (V_{GS} ou V_{DS}) e também em função do pH da solução a ser medida. O MOSFET utilizado no EGFET possui canal n. Nesse caso, é necessário um potencial maior no *gate* que no *source* do componente. Essa diferença entre os potenciais é basicamente conseguida com a ajuda de um eletrodo de referência (figura 8 acima). Dessa maneira, a adsorção de íons H^+ na amostra acoplada ao *gate* do EGFET se encarrega de fazer um “ajuste fino” do potencial total (vide secção 1.2.3) aplicado no *gate* gerando os padrões de resposta mostrados nos gráficos 3 e 4. Então, quanto maior a concentração de H^+ no meio (ou seja, quanto menor o pH) maior em amplitude será a resposta em corrente do sensor.

O gráfico 3-a mostra o EGFET quando configurado no sistema de medidas V_{DS} . Existe uma região nesse gráfico que está em destaque. Trata-se da região de saturação do transistor. Essa região pode ser melhor observada no gráfico 3-b que nada mais é que o gráfico 3-a re-escalonado. A região de saturação da configuração V_{DS} tem a corrente I_{DS} explicada pela seguinte equação ^[42]:

$$I_{DS} = \frac{\mu_0 C_{ox}}{2} \cdot \frac{W}{L} \cdot (V_{Ref} - V_T)^2 (1 + \lambda V_{DS}) \quad (3)$$

Na equação (3) acima podemos observar os seguintes termos:

$\mu_0 \rightarrow$ é a mobilidade eletrônica no canal n do transistor;

$C_{ox} \rightarrow$ é a capacitância devida a presença do óxido no *gate* por unidade de área;

$W/L \rightarrow$ razão espessura-comprimento do canal n do transistor;

$\lambda \rightarrow$ fator de modulação do comprimento do canal n do transistor;

$V_{Ref} \rightarrow$ tensão aplicada no eletrodo de referência;

$V_T \rightarrow$ é a tensão devida a adsorção de íons H^+ no sensor;

$V_{DS} \rightarrow$ tensão entre *drain* e *source* do transistor;

Os gráficos no estilo do gráfico 3-c podem ser entendidos quando extraímos a raiz quadrada da equação (3) acima, ou seja:

$$\sqrt{I_{DS}} = \sqrt{\frac{\mu_0 C_{ox}}{2} \cdot \frac{W}{L} \cdot (1 + \lambda V_{DS})} (V_{Ref} - V_T) \quad (4)$$

Da equação (4) acima, podemos observar que existe uma relação linear entre a tensão de referência e a raiz quadrada da corrente I_{DS} . Baseando-se nessa informação, podemos confeccionar gráficos como o 3-c. Os pontos que originam esse gráfico vêm dos valores de I_{DS} de 3-b quando V_{DS}

vale 5V. Através do gráfico 3-c podemos avaliar a linearidade que existe entre $\sqrt{I_{DS}}$ da região de saturação e a tensão $V_{Ref} - V_T$ além da sensibilidade do sensor, nessa mesma região, associada à inclinação da reta que une os pontos. Essa inclinação está associada diretamente ao espaçamento entre as linhas de resposta, ou seja, quanto maior o espaçamento médio entre as linhas do gráfico, maior a sensibilidade. A sensibilidade extraída por esse método tem como unidade $A^{1/2}/pH$, uma sensibilidade não adotada normalmente em trabalhos científicos mas que serve de parâmetro de comparação, ao menos.

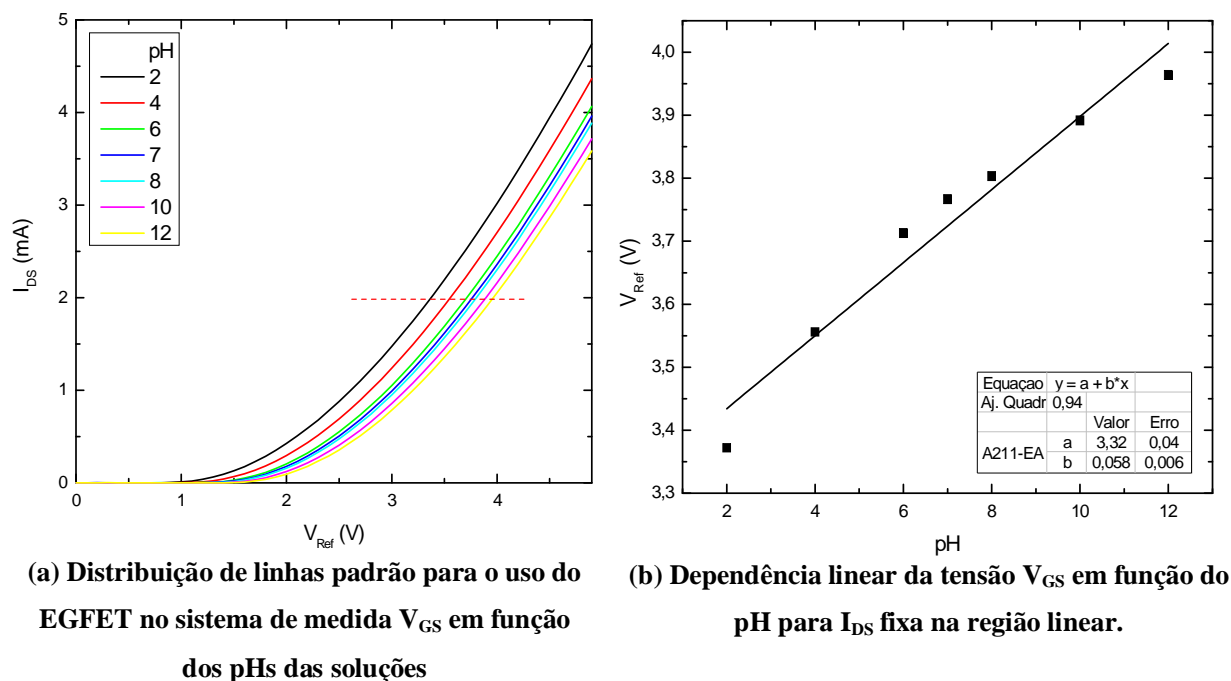


Gráfico 4 – Configuração de medida V_{GS} .

O gráfico 4-a mostra os dados adquiridos a partir da configuração V_{GS} . Todos os dados coletados com essa configuração possuem esse mesmo padrão de distribuição das linhas de pH. Ainda nesse gráfico mostramos uma linha pontilhada que representa uma corrente I_{DS} constante *qualquer* na região linear. Os pontos de interseção entre a linha pontilhada em destaque no gráfico 4-a e as linhas do gráfico confeccionam o gráfico 4-b que nos dá a sensibilidade de nosso sensor em unidades de mV/pH. Padronizamos uma corrente I_{DS} para a confecção de gráficos que no caso é a mesma mostrada no gráfico 4-a; trata-se de uma corrente de 2mA. As figuras que serão apresentadas deste ponto em diante, trarão gráficos semelhantes ao gráfico 3-b, 3-c e 4-b.

2.5 – Procedimento de Coleta de Dados

Testes iniciais mostraram que existe uma variação significativa entre duas medidas consecutivas sobre as mesmas condições que podíamos impor no laboratório.

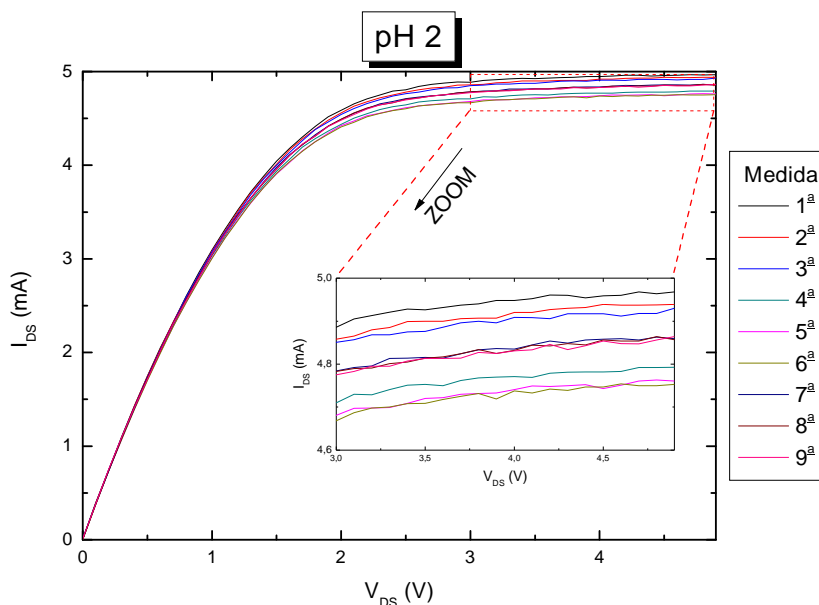


Gráfico 5 – Evidência da necessidade de uma média entre as medidas

O gráfico 5 evidencia a necessidade de alguma metodologia para contornar esse problema. A metodologia então adotada foi a realização do cálculo da média entre as medidas. Logo, cada solução tampão era medida por três vezes consecutivas antes de medirmos uma outra solução tampão (isso se repetiu para todas as configurações utilizadas). A essa sequência de medidas daremos o nome de “*trinca de medidas*”. Então, após uma trinca de medidas a solução tampão era trocada e uma nova trinca de medidas era realizada para essa nova solução e assim por diante até que a sequência de soluções tampão (fosse ela da configuração *aleatória*, *crecente* ou *decrecente*) finalizasse “*um ciclo de medidas*”. **Por fim, três ciclos de medidas foram realizados para cada amostra em cada uma das configurações adotadas** (totalizando nove medidas ao todo para cada solução).

Capítulo 3 - Resultados e Discussão:

3.1 - Influência da Iluminação

Dois testes iniciais simples foram realizados visando saber se a luz podia ou não interferir em nossos experimentos. O primeiro testou a influência da luz nas medidas tipo V_{DS} e V_{GS} . Esse teste foi repetido para todas as amostras e praticamente todas apresentaram resposta similar à resposta expressada no gráfico 6 abaixo.

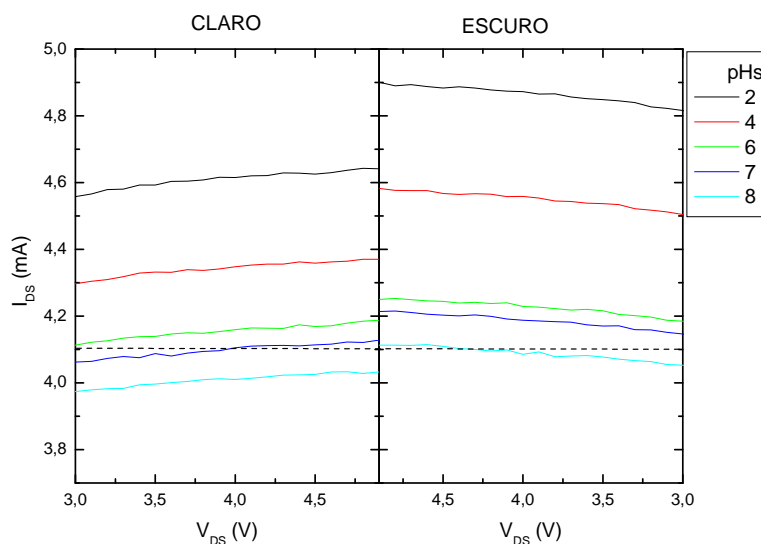


Gráfico 6 – Variação da resposta entre claro e escuro para medidas VDS na região de saturação.

A formulação do gráfico acima se mostrou bastante usual durante nossas análises e será frequentemente adotada desse ponto em diante. Trata-se basicamente de dois gráficos distintos, na mesma escala, unidos lado a lado. Observe que, embora a linha que traz as informações sobre a escala gráfica vertical seja a da extremidade esquerda, **o eixo de simetria entre os gráficos é representado pela linha central**. Nesse caso, haverá sempre um decréscimo dos valores do eixo horizontal do centro para as extremidades.

Basicamente o que podemos extrair de informação desse gráfico é o fato de a presença da luz afetar significativamente a amplitude do sinal de saída e a sensibilidade do filme (que numa análise qualitativa aproximada, está ligada ao espaçamento médio entre as linhas de resposta). Mais do que isso, a presença da luz durante todo o processo de medida, fez com que a resposta final do sensor

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

reduzisse seu valor comparado com uma medida feita totalmente no escuro. Podemos tomar como referência a linha tracejada que corresponde à *corrente de teste do transistor* (secção 2.2).

A influência da luz incidindo sobre o filme foi mais uma vez evidenciada por um outro tipo de medida. Nesse caso, o processo de medida é o de *medida no tempo* e a luz foi voluntariamente acesa durante a medida gerando uma influência que pode ser claramente vista no gráfico 7 a seguir:

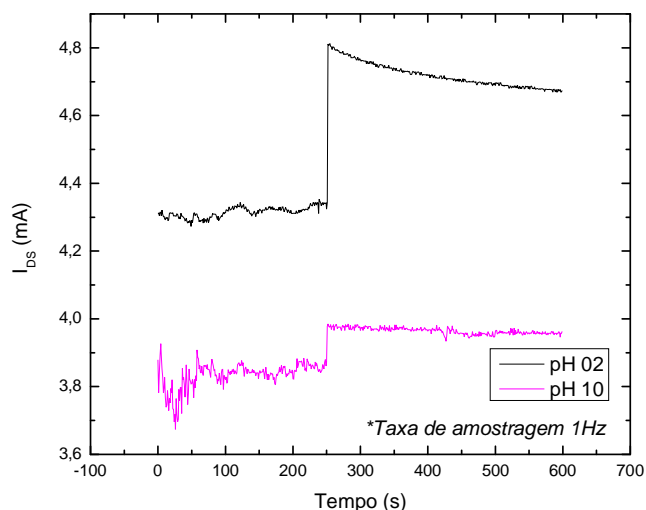


Gráfico 7 – Medida no tempo com variação da iluminação da amostra durante o experimento.

No experimento que resultou no gráfico 7 acima, o sensor, inicialmente no escuro, depois de 250 segundos foi irradiado com luz visível provida dos nove LEDs já existentes na caixa (vide secção 2.3.2). Mais uma vez foi confirmado que a luz traz alguma influência significativa no resultado final da medida. Nesse caso, a exposição à luz visível fez com que a corrente de saída tivesse seu valor ampliado.

O intuito desse trabalho, no entanto, não é o de se aprofundar na influência causada pela luz. Sendo assim, toda a influência causada por ela (boa ou ruim) foi deixada de lado ao realizarmos todas as nossas discussões futuras sobre *amostras que foram medidas no escuro*. É válido salientar que a influência da luz sobre medidas de sensores de FTO já está sendo estudada e será apresentada em trabalhos futuros por outro integrante do nosso grupo.

3.2 - Influência do Sistema de Limpeza

Para avaliação da influência causada pelo sistema de limpeza sobre a resposta dos sensores, fixaremos uma única amostra a ser analisada primeiramente – no caso, a amostra A211 – e

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

posteriormente as análises se estenderão às outras amostras. Os resultados da diferença entre os sistemas de limpeza *Em Água* e *Em Solução Alcalina* para o processo de medidas V_{DS} , são apresentados nos gráficos 8 e 9 a seguir:

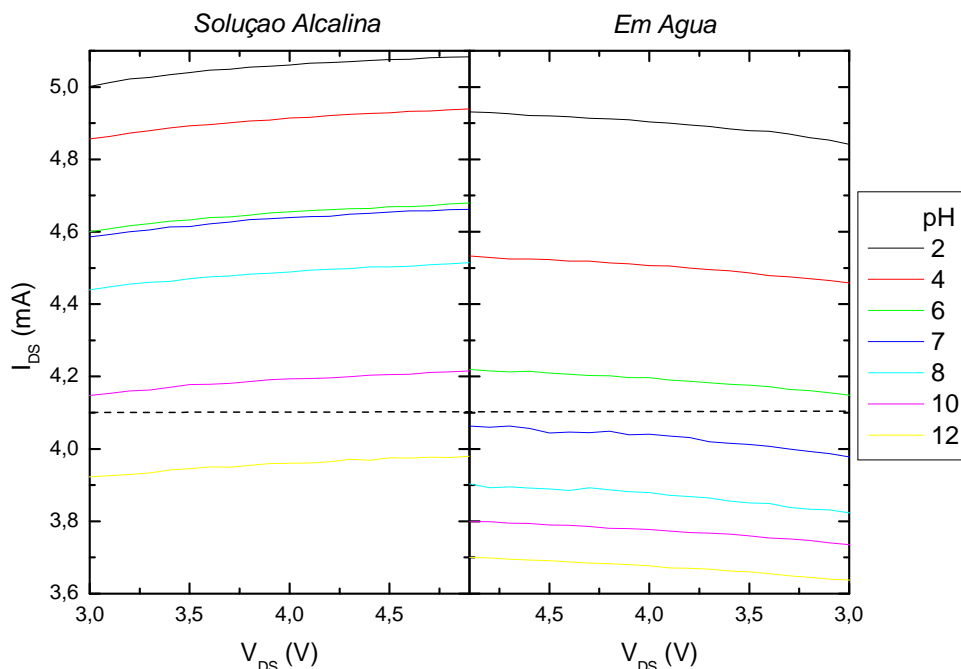


Gráfico 8 - Amostra A211 – Processo de medida medidas V_{DS} na configuração de pH crescente.

Comparação entre medida do processo de limpeza em solução alcalina e do processo de limpeza em água.

No gráfico 8 acima podemos observar a diferença existente na amplitude de I_{DS} para a amostra limpa em solução alcalina e somente em água. Utilizando como referência a linha tracejada que representa a *corrente de teste do transistor*, fica bastante claro que a limpeza da amostra somente em água faz com que o sinal de saída em corrente seja reduzido – tome como base a linha correspondente ao pH 7 e note que ela está deslocada para baixo. Ao olharmos para as linhas correspondentes à limpeza em solução alcalina, utilizando novamente a mesma linha tracejada como referência, observamos que o sinal de saída agora está ampliado – mais uma vez tome como base a linha correspondente ao pH 7 e note que agora as linhas estão deslocadas para cima. O ideal, como já discutido, seria termos a linha correspondente ao pH 7 sobre a linha tracejada.

Podemos atribuir a diferença entre os sinais para os dois métodos de limpeza justamente à qualidade da limpeza. A limpeza em solução alcalina inicia-se com um jato d'água que carrega íons H^+ da superfície. Essa limpeza inicial de caráter físico consegue retirar a parte dos íons da superfície que está mais fracamente ligada a ela. Em seguida, ao mergulharmos o sensor em solução alcalina,

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

forçamos a superfície da amostra a entrar em contato com grande quantidade de íons OH^- . Esses íons presentes na solução ligam-se quimicamente aos íons positivos (H^+) residuais da superfície da amostra. Essas ligações formam moléculas de água neutralizadas culminando na retirada de íons H^+ da superfície. Justamente pelo fato de haver uma oferta muito grande de íons OH^- em solução, essa segunda parte da limpeza de caráter químico possibilita que muitos íons H^+ residuais sejam retirados da superfície deixando-a muito bem limpa.

Uma amostra bem limpa é uma amostra que possui uma quantidade de íons H^+ agregada em sua superfície muito pequena ou, em uma situação ideal, sem nenhuma carga residual. Sendo assim, a superfície passa a ter um grande número de sítios desemparelhados. Uma grande oferta de sítios disponíveis possibilitará uma maior organização na distribuição dos íons que se agregarão à superfície quando esta entrar em contato com a próxima solução a ser medida. Devido à organização dos íons, o efeito de blindagem que íons desorganizados podem causar é muito baixo ou inexistente e o número efetivo de carga total final, ou seja, o número de íons agregados à superfície é maior. Isso gerará uma, relativa, alta d.d.p. no *gate* (V_{GS}) do transistor resultando como resposta uma alta corrente I_{DS} .

No sistema de limpeza somente em água, os íons fracamente ligados à superfície da amostra serão carregados fisicamente pela ação do jato d'água. No entanto, íons ligados mais fortemente à superfície da amostra não serão retirados. Os íons residuais permanecem em sítios da superfície da amostra numa distribuição randômica e desorganizada gerando um efeito de memória na amostra. Obviamente esses íons contribuirão para que a d.d.p. no *gate* do transistor seja um pouco maior que V_{Ref} . Isso pode nos dar a idéia de que íons residuais contribuiriam para uma corrente I_{DS} sempre maior. Contudo a distribuição desses íons de maneira desorganizada pode fazer com que surja um efeito de blindagem contra a ligação de novos íons H^+ de uma solução a ser medida a sítios desemparelhados. Então, uma determinada solução que poderia naturalmente agregar à superfície um certo número de íons e gerar uma certa V_{GS} final pode não conseguir fazê-lo por conta do efeito de blindagem de íons residuais culminando numa corrente I_{DS} de resposta menor que a esperada.

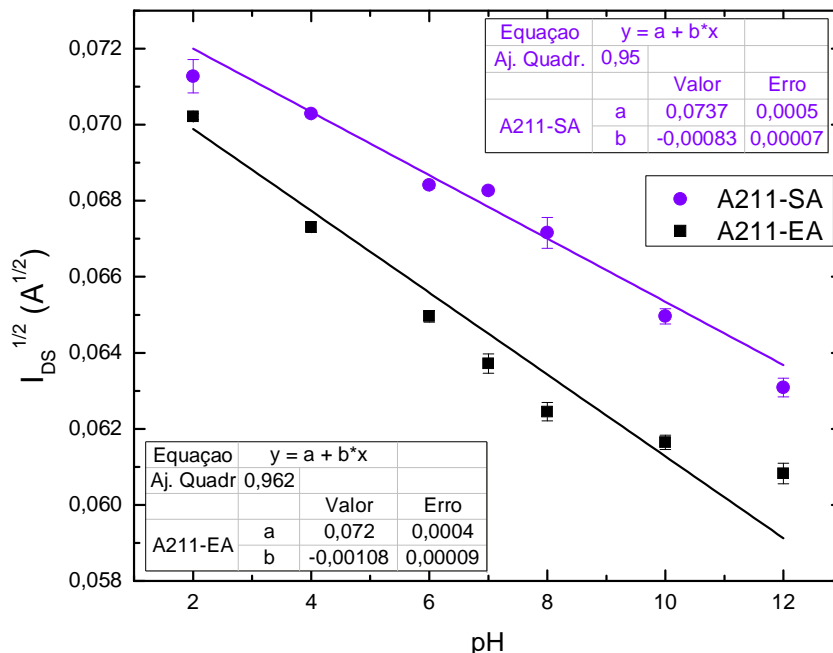


Gráfico 9 – Variação da dispersão dos pontos da região de saturação do transistor em medida V_{DS} segundo diferentes processos de limpeza da amostra A211 na configuração crescente.

Embora exista um aumento na amplitude da corrente I_{DS} quando limpamos o sensor em solução alcalina, a sensibilidade do sensor não é alterada significativamente. Isso pode ser visto no gráfico 9 acima. Nesse gráfico observamos que o valor da sensibilidade para o processo V_{DS} quando a amostra A211 foi limpa em água é de $(108.10^{-5} \pm 9.10^{-5})A^{1/2}/pH$ e quando limpa em solução alcalina é de $(83.10^{-5} \pm 7.10^{-5})A^{1/2}/pH$. Obviamente, já que a corrente da solução limpa em água é menor, seus dados ficam deslocados para baixo, nesse gráfico, com relação aos dados da amostra quando lavada em solução alcalina.

Logo, a lavagem da amostra em solução alcalina pode aumentar significativamente a amplitude do sinal de saída ao custo de diminuir a sensibilidade do sensor.

Essas mesmas análises podem ser estendidas às outras amostras como mostram os gráficos 10, 11 e 12 abaixo.

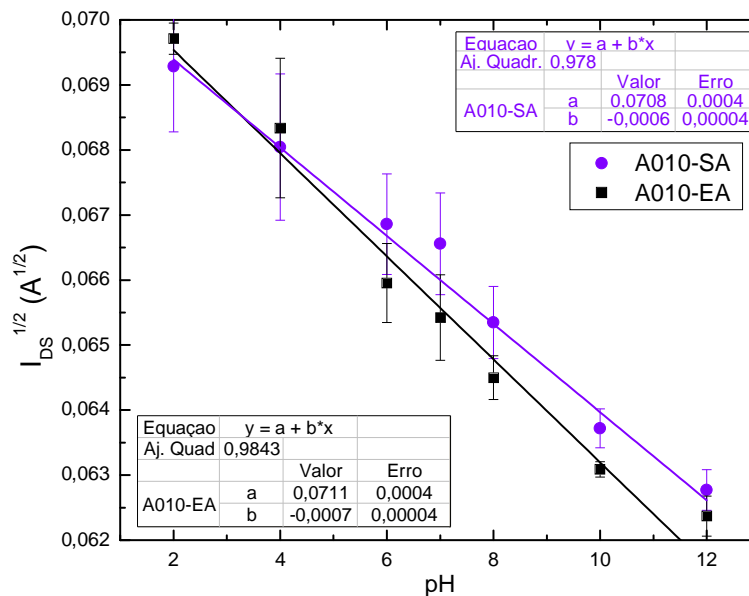


Gráfico 10 – Variação da dispersão dos pontos da região de saturação do transistor em medida V_{DS} segundo diferentes processos de limpeza da amostra A010 na configuração crescente.

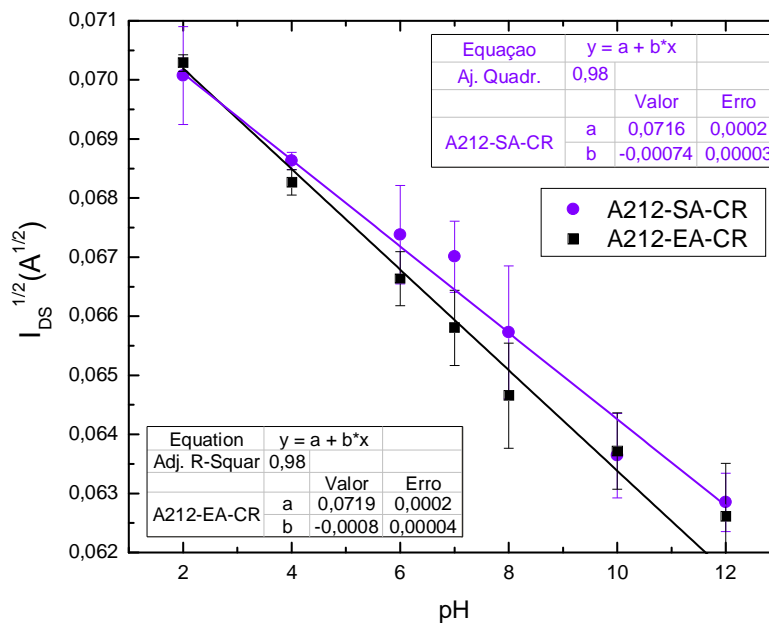


Gráfico 11 – Variação da dispersão dos pontos da região de saturação do transistor em medida V_{DS} segundo diferentes processos de limpeza da amostra A212 na configuração crescente.

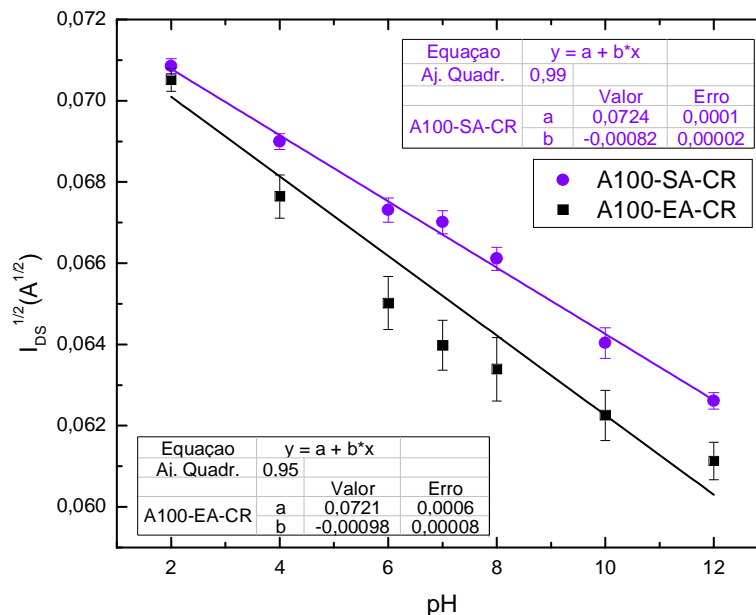


Gráfico 12 – Variação da dispersão dos pontos da região de saturação do transistor em medida V_{DS} segundo diferentes processos de limpeza da amostra A100 na configuração crescente.

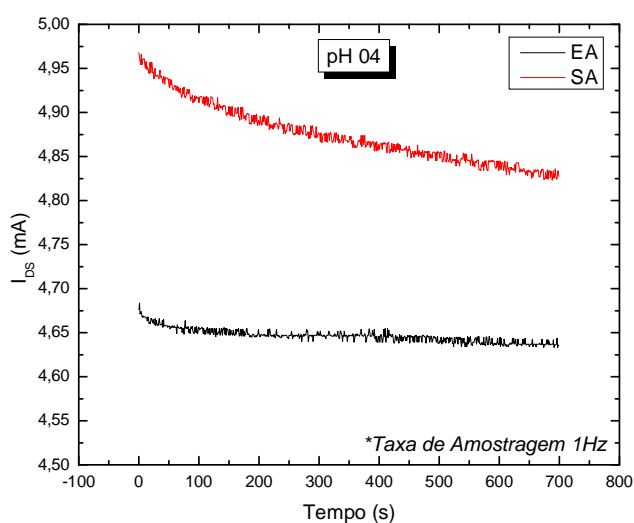
Observando os gráficos de sensibilidade do sistema de medidas V_{DS} acima para as quatro amostras (gráficos 9, 10, 11 e 12) podemos notar algo curioso quanto à separação dos dados entre diferentes sistemas de limpeza. As amostras A010 (gráfico 10) e A212 (gráfico 11) apresentam apenas uma pequena separação entre os dados. Uma pequena separação significa que a amostra não faz uma distinção grande entre os sistemas de limpeza. Ou seja, para amostras com pequena separação entre os dados do gráfico, uma limpeza simples como a em água já é suficiente para retirar grande parte dos íons residuais da superfície. Isso ocorre em razão da fraca ligação que temos entre os íons e a superfície da amostra. Essa fraca ligação facilita tanto a agregação de íons quanto o desligamento deles da amostra e, por sua vez, faz com que ela apresente uma alta velocidade para se carregar ou se descarregar de íons. Então, para amostras de limpeza rápida como as A010 e A212, após uma limpeza somente com água os íons restantes, ainda que emparelhados aos sítios de maneira desorganizada, já estarão em tão baixo número que não serão capazes de apresentar um grande efeito de blindagem. A limpeza em solução alcalina para essas amostras retirará eventualmente esses íons restantes. Contudo, o efeito de blindagem já era pequeno demais e a limpeza com solução alcalina não irá resultar em uma alta ampliação de I_{DS} final.

A grande separação entre os dados de limpeza diferente das amostras A100 (gráfico 12) e A211 (gráfico 9) significa que elas são significativamente beneficiadas, quanto suas respostas em corrente I_{DS} , quando limpas em solução alcalina. Nesse caso, o jato d'água inicial não é capaz de retirar uma

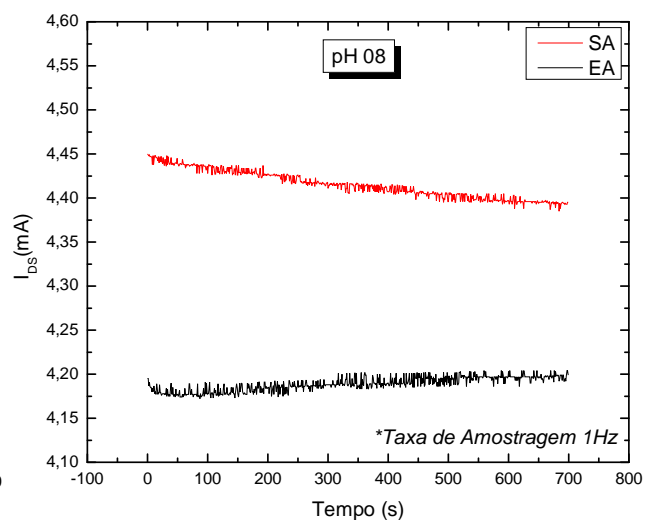
Capítulo 3 – Resultados e Discussão

boa parte de íons residuais da superfície que são capazes de gerar um efeito de blindagem contra a ligação de novos íons da solução medida. Esses íons residuais estão mais fortemente ligados à superfície da amostra e necessitam de uma limpeza química para retirá-los como já discutido. Por necessitar de um processo de limpeza química, que é mais demorado, amostras com essa característica de grande separação entre dados para diferentes sistemas de limpeza possuem uma dinâmica de carregamento e descarregamento de superfície mais lenta.

A influência do sistema de limpeza também foi verificada para a *medida no tempo* como mostram os gráficos 13-a e 13-b abaixo.



(a) Medidas no tempo comparativas padrão para diferentes processos de limpeza para soluções de medida ácidas.



(b) Medidas no tempo comparativas padrão para diferentes processos de limpeza para soluções de medida alcalinas.

Gráfico 13 – Medida no Tempo – A100

Os gráficos 13-a e 13-b acima mostram processo de *medida no tempo* para a amostra A100 que também deixa claro que ao limparmos a amostra em solução alcalina a resposta em corrente fica ampliada. Além disso, a lavagem em solução alcalina acentua ainda mais a dependência exponencial que o valor da resposta do transistor possui com relação ao tempo. Isso denota a estabilidade maior da amostra quando limpa em água frente à resposta da amostra lavada em solução alcalina.

As amostras foram sempre testadas como um **sensor de resposta rápida**. Isso quer dizer que, imediatamente após a amostra entrar em contato com a solução dava-se início à coleta de dados. Embora esse processo de coleta de dados contenha uma grande variação inicial para a resposta do

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

sensor, como mostram os gráficos 13-a e 13-b, a média das medidas feitas sobre as mesmas condições deveria resultar num mesmo valor final.

A sensibilidade das amostras tomadas através do processo de medida V_{GS} pode ser vista, para cada uma das amostras, nos gráficos 14, 15, 16 e 17 abaixo:

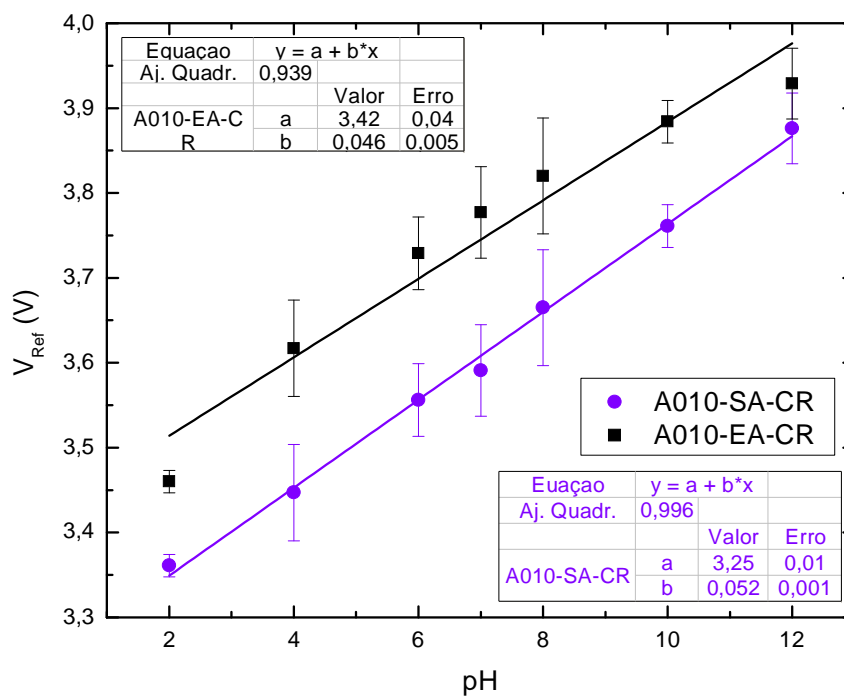
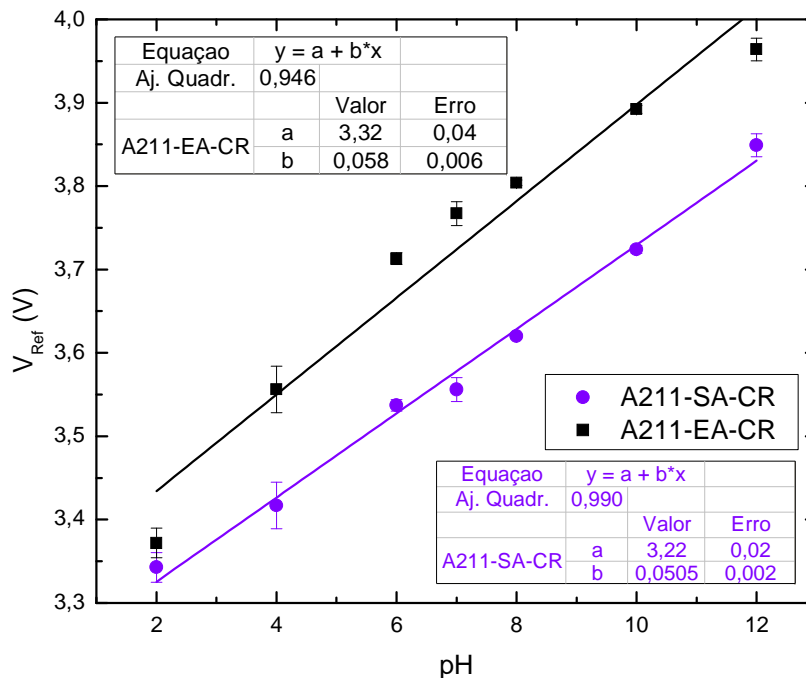
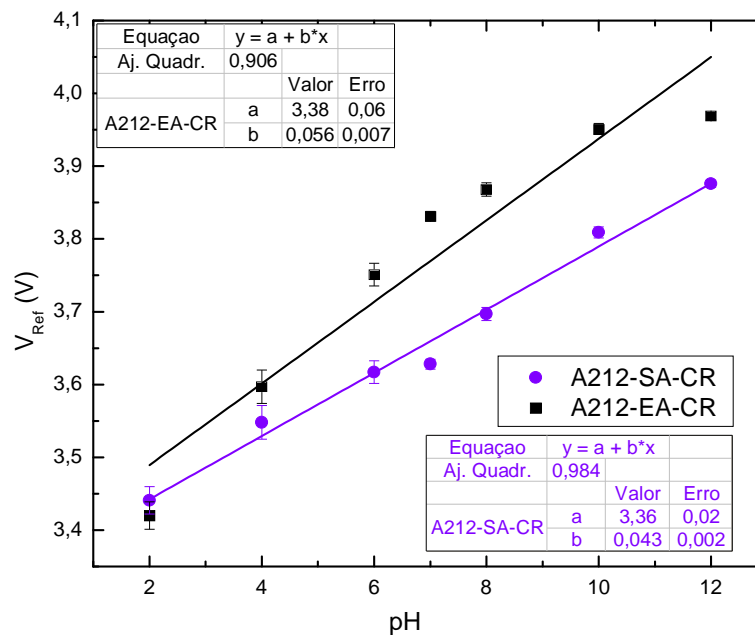


Gráfico 14 - Amostra A010 – Medidas V_{GS} na configuração de pH crescente

Gráfico 15 - A211 – Medidas V_{GS} na configuração de pH crescenteGráfico 16 - Amostra A212 – Medidas V_{GS} na configuração de pH crescente

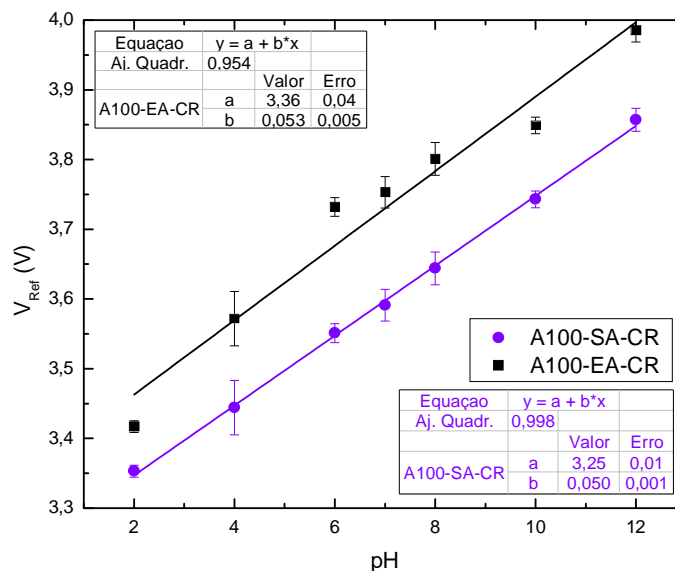


Gráfico 17 - Amostra A100 – Medidas V_{GS} na configuração de pH crescente

Através das sensibilidades do processo de medida V_{GS} , corroboramos as análises feitas a partir do processo de medidas V_{DS} : a sensibilidade dos filmes limpos em água é maior que a sensibilidade dos filmes limpos em solução alcalina. O fato dos pontos provenientes da coleta de dados no sistema de limpeza em solução alcalina estarem abaixo dos dados do sistema de limpeza apenas em água, para esse processo de medida, significa que o conjunto de linhas formado do sistema de limpeza em solução alcalina, quando colocados em um gráfico como o gráfico 4-a, ficariam mais a esquerda que os dados do sistema de limpeza em água se ambos fossem plotados em um mesmo gráfico. Ou seja, para o processo de medida V_{GS} , é necessária uma d.d.p. menor para que a amostra limpa em solução alcalina atinja a mesma corrente I_{DS} que a amostra limpa somente em água.

Logo, podemos concluir que entre os dois sistemas de limpeza o melhor continua sendo o de limpeza em água já que essas podem não possuir uma amplitude maior de resposta final, porém, possuem mais estabilidade e maior sensibilidade.

3.3 - Influência da Configuração de Medida

Nesta seção manteremos fixa uma única amostra (a A211) e um único sistema de limpeza (a limpeza somente em água). Dessa forma poderemos avaliar qual a real influência possui a configuração do processo de medida no resultado final do nosso sensor.

O gráfico 18 abaixo é uma junção de três gráficos distintos. Todos os gráficos estão na mesma escala. O eixo horizontal é sempre crescente da esquerda para a direita em todos os gráficos. Essa

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

configuração trás a vantagem de compararmos ao mesmo tempo os três gráficos sempre focados na região de saturação do transistor, como já discutido.

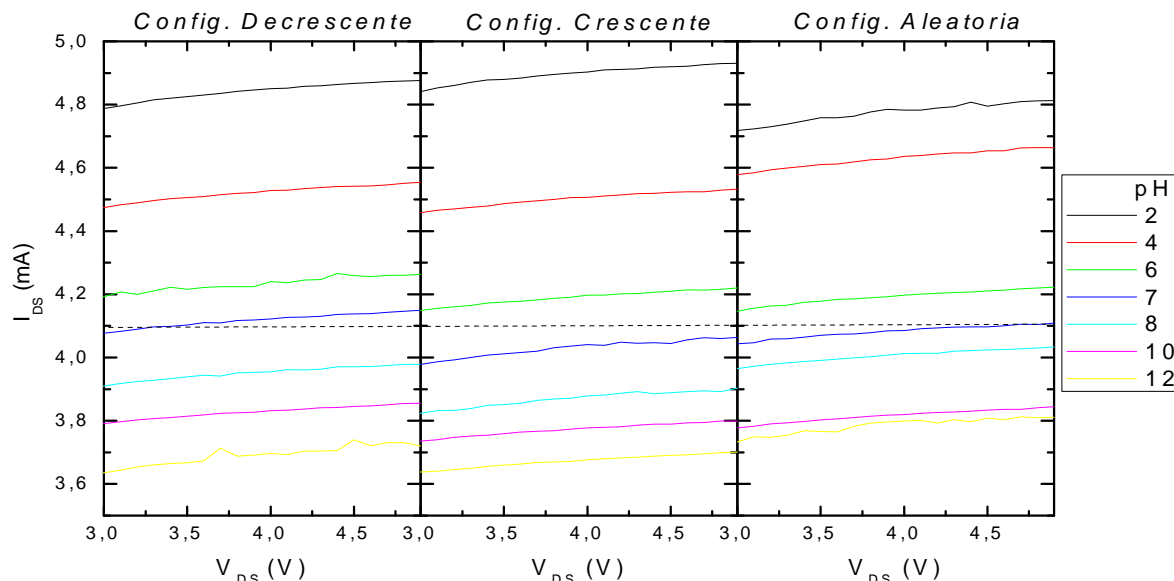


Gráfico 18 – Região de saturação da medida V_{DS} da amostra A211 limpa somente em água submetida a diferentes configurações de medida para.

Iniciamos nossa análise pela configuração de medida decrescente. Primeiramente, destacamos no gráfico a linha pontilhada correspondente à *corrente de teste do transistor* (vide secção 2.2). Tomando essa linha como base, observamos que a amostra em questão é bem comportada, uma vez que a linha do pH 7 está em cima da linha pontilhada. Esse é o valor de pH onde a oferta de íons OH^- é igual a de íons H^+ . Com iguais quantidades desses dois íons em solução, a superfície da amostra tende a ficar com um número igual de cargas positivas e negativas ficando eletricamente neutra (ou seja, com balanço nulo de cargas elétricas). Dessa maneira, inexistente uma d.d.p. entre o interior da solução analítica e a superfície da amostra (dV) e a tensão aplicada ao *gate* do transistor é a tensão V_{Ref} . Ainda observando o gráfico da configuração decrescente, as linhas de resposta para baixos valores de pH se espaçam cada vez mais. Isso se deve ao fato de as medidas serem justamente na ordem decrescente. Nessa ordem, podemos imaginar que enquanto a amostra está submetida a medidas em pHs alcalinos, ela está sendo continuamente limpa de qualquer íon positivo que esteja nas proximidades de sua superfície. A amostra estando limpa é capaz de adsorver um número maior e de uma maneira mais organizada os íons H^+ quando esses estiverem em abundância na solução, o que ocorrerá em baixos pHs. Logo, os pHs ácidos causarão respostas com uma alta amplitude em corrente, resultado de uma superfície relativamente limpa.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

A configuração crescente mostra uma tendência contrária à da configuração decrescente. Nesse caso, podemos imaginar que o processo de lavagem em água não é bom o suficiente para arrancar todos os íons H^+ das mediações da superfície da amostra. Os íons que estão nas proximidades da amostra repelem outros íons que poderiam se aproximar e aumentar a d.d.p. da superfície. Assim, a tendência geral para as respostas é de diminuir em amplitude após a primeira medida que possui o pH mais baixo e, conseqüentemente, a maior oferta de íons H^+ que “contaminarão” a amostra resultando a baixa corrente.

A medida na configuração aleatória nada mais é que uma mistura das duas análises acima para configuração crescente e decrescente de medida. Como explicitado na secção 2.3.3, a configuração aleatória começa com a medida da solução de pH 12. Essa medida, por si só, já ajuda no processo de lavagem da amostra. Em seguida a solução medida é a de pH 4. Por ser precedida de uma medida de um pH altamente alcalino, a amostra estava relativamente limpa na hora da medida. Conseqüentemente, a resposta em corrente dessa medida deveria ser alta. Após a medida da solução de pH 4, foi medida a solução de pH 7. Essa, novamente, se manteve em torno da linha pontilhada, o que demonstra o bom comportamento da amostra. A ligeira queda em relação a linha pontilhada pode ser atrelada ao baixo valor de pH medido anteriormente que provavelmente deixou resíduos na amostra e culminou num pequeno abaixamento da amplitude da reposta. Em seguida, veio a medida da solução de pH 2 que mais uma vez teve sua amplitude do sinal de saída diminuída em razão provável de íons que ainda não saíram das proximidades da superfície da amostra durante o processo de lavagem com água. E como se trata de uma solução com baixo valor de pH, é também provável que sua medida posterior também seja ainda mais afetada pela existência de íons agregados à superfície devido a alta concentração de H^+ dessa última solução. Contudo, a solução diretamente posterior é uma solução de alto valor de pH (pH 10). Esse valor tende a limpar a amostra. Em detrimento do alto número de íons H^+ agregados à superfície devido ao pH 2, a solução de pH 10 não foi capaz de limpar tão bem a amostra. Isso pode ser observado pelo valor médio da corrente I_{DS} da próxima solução (pH 6) que não teve sua resposta ampliada nem mesmo reduzida. A configuração termina com a medida da última solução, de pH 8, que também tende a limpar a amostra. A oferta de íons H^+ da solução anterior não foi suficientemente alta a ponto de agregar um número alto de íons H^+ à superfície resultando numa redução da amplitude da medida da solução de pH 8.

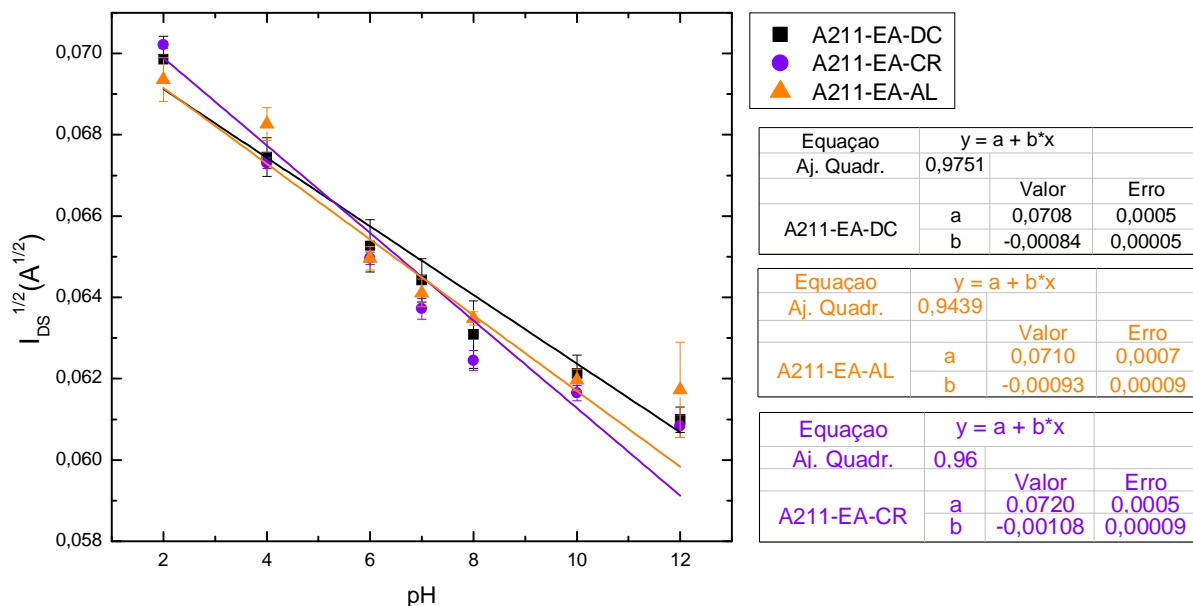


Gráfico 19 – Variação da dispersão dos pontos da região de saturação da amostra A211 limpa somente em água segundo diferentes configurações de medida.

Com relação ao processo de medidas V_{DS} , as diferentes configurações de medida mostraram pouca variação quanto à sensibilidade. A menor sensibilidade se apresentou para a configuração aleatória. Isso se deve diretamente ao fato de um sistema falho de lavagem que não é capaz de limpar a superfície da amostra deixando resíduos que afetam as medidas de cada solução de pH de maneira diferente, segundo o que já foi discutido para o gráfico 18. De uma maneira geral, essa amostra teve, então, sua sensibilidade afetada nessa configuração de medida.

À configuração decrescente coube a sensibilidade intermediária. Ainda que a amostra fosse limpa ao longo das medidas, o que deveria aumentar gradativamente a amplitude do sinal de saída, esse processo não foi suficientemente eficaz.

Curiosamente a configuração de medida crescente se mostrou mais sensível no processo V_{DS} . Nessa configuração a amostra não tende a ser limpa pelas próprias soluções durante as medidas. Note no gráfico 18 acima que realmente todas as medidas posteriores a primeira tiveram suas amplitudes prejudicadas e ficaram abaixo de suas correspondentes da configuração decrescente. Assim, ao analisarmos toda a janela de medidas (do pH 2 ao pH 12) percebemos que a janela de medidas para a configuração crescente é maior que a da decrescente e, conseqüentemente, mais sensível. Existe uma grande influência da linha do pH 2 nessa sensibilidade, já que somente ela está acima de sua correspondente direta na configuração decrescente. Logo, podemos atrelar a essa alta sensibilidade da configuração crescente vista no gráfico 19 à ótima condição que a amostra se encontrava antes do início das medidas. A amostra estava tão limpa inicialmente que foi capaz de responder com alta

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

amplitude à medida do pH 2. Contudo, após a primeira medida, uma alta quantidade de íons H^+ residuais permaneceu na superfície da amostra e não puderam ser completamente retirados pelo processo de limpeza somente em água, o que veio a prejudicar posteriormente as medidas seguintes devido ao processo de blindagem que esses íons residuais causam contra a adsorção de novos íons H^+ .

Já a medida de sensibilidade da amostra para o sistema V_{GS} praticamente não mostrou variação entre as diferentes configurações analisadas, como podemos ver no gráfico 20 a seguir.

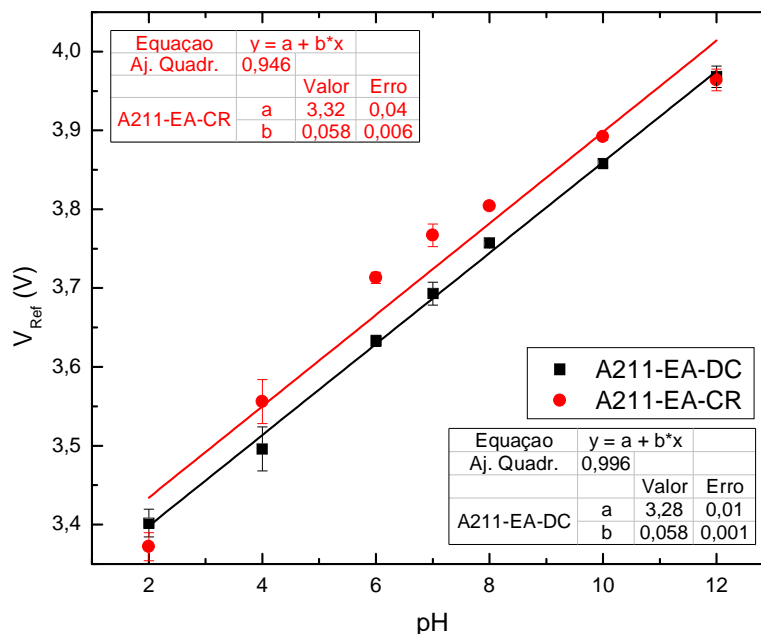


Gráfico 20 – Medida V_{GS} comparativa para A211 limpa somente em água para as configurações de medida crescente e decrescente.

Pela inclinação dos ajustes lineares, podemos notar valores para a sensibilidade em torno dos **58mV/pH** para as duas configurações de medida (crescente e decrescente). Esse valor de sensibilidade está muito próximo ao valor máximo teórico que é de, aproximadamente, **59mV/pH**.^[42,53,54] A separação entre as linhas do gráfico já foi discutida anteriormente e está em total acordo com o que vimos no gráfico 18 acima.

Como pudemos ver no gráfico 20 acima não temos uma diferença muito grande com relação aos valores da sensibilidade da amostra influenciada pela configuração de medida, seja ela crescente ou decrescente. Ao olharmos o gráfico 19 novamente podemos observar que, ainda que seja por pouco, a maioria dos pontos tomados pela configuração de medida decrescente estão acima dos pontos tomados para a configuração crescente, um indicativo de que as respostas para a configuração decrescente possuem geralmente uma amplitude de corrente maior. Correntes maiores são mais

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

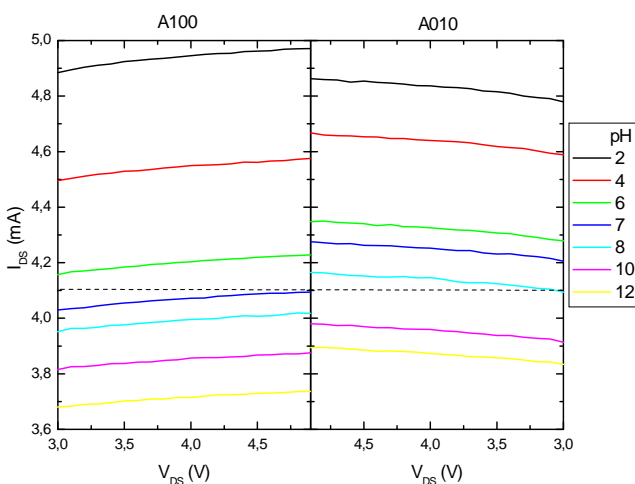
facilmente detectáveis, possuem relação sinal/ruído melhor e sua detecção pode ser feita por aparelhos mais simples.

Logo, podemos concluir que a melhor configuração de medida é a decrescente por contaminar menos a amostra durante as medidas e conseqüentemente obter respostas com uma amplitude maior que a amplitude da configuração crescente e com a mesma sensibilidade que a outra configuração.

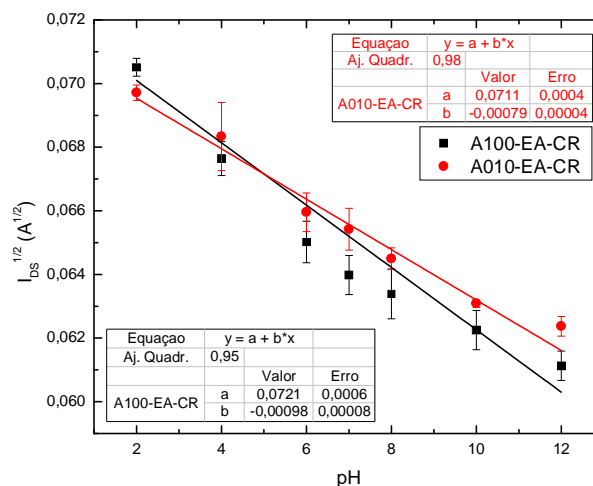
3.4 – Influência da Resistividade das Amostras

Para uma avaliação da influência que a resistividade pode ter sobre a resposta de nosso sensor, comparamos diretamente as respostas da amostra **A010** com as da **A100**. Essas amostras representam os dois extremos de resistividade que possuímos: a amostra **A010** é nossa amostra menos resistiva e a amostra **A100** a mais resistiva com uma diferença de resistência de folha alcançando uma ordem de grandeza (vide tabela 2).

Foram avaliadas todas as situações por nós idealizadas: lavagem em sistema de solução alcalina e somente em água; para variação na configuração de medida (crescente, decrescente e aleatória). Os gráficos das medidas são apresentados abaixo na ordem em que a análise seguirá:



(a) Comparativo das regiões de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza somente em água.



(b) Comparativo das dispersões entre os pontos da região de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza somente em água.

Gráfico 21 - Configuração crescente para as amostras limpas somente em água.

Iniciamos nossa análise pelo gráfico 21. Nesse caso, trata-se da configuração crescente para o processo de medida V_{DS} onde as amostras foram submetidas à limpeza somente em água. Começamos a análise pelos dados da amostra A100 a esquerda do gráfico 21-a. O primeiro pH medido é o 2. Esse pH possui um grande número de íons H^+ diluídos, o que favorecerá a ligação de íons à superfície da amostra. Uma grande quantidade de íons na superfície resulta em um alto valor de V_{GS} e conseqüentemente um alto valor de I_{DS} .

Findada a medida do pH 2 vem a limpeza da amostra somente em água. Ela não é capaz de retirar grande parte dos resíduos iônicos ligados mais fortemente à superfície. Esses íons residuais ocupam sítios espalhados pela superfície da amostra de maneira randômica e desorganizada e permanecerão nela gerando um efeito de memória até a próxima medida.

A próxima solução a ser medida é a de pH 4. Essa solução possui novamente um alto número de íons H^+ dispersos. Contudo, o número desses íons em solução é menor que o do pH 2. Logo, a força iônica que existia na solução de pH 2, que favorecia a ligação de íons à superfície da amostra, nesse caso será bem menor. Além disso, os íons remanescentes da limpeza da amostra somente em água serão capazes de gerar uma blindagem contra a ligação de novos íons à superfície. Isso reduzirá o valor que V_{GS} poderia alcançar no caso de uma amostra mais bem limpa e fatalmente irá diminuir o valor de I_{DS} .

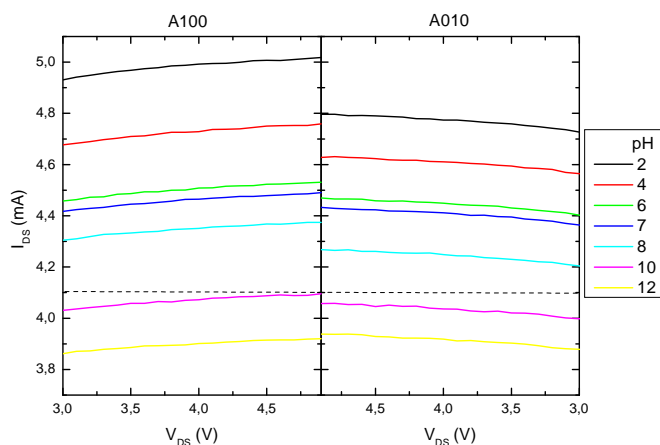
Essa mesma análise feita para os dois primeiros pHs medidos com a amostra A100 pode ser estendida para todos os demais. O que podemos perceber então é que cada uma das medidas será sempre prejudicada pela medida anterior. Assim, o que podemos esperar como resposta é que todas as linhas do gráfico sejam deslocadas para baixo, com exceção da linha de pH 2, justamente como mostra o gráfico 21-a – tome como base a linha tracejada como sugerido na seção 2.2 para melhor visualização. Isso é resultado de uma limpeza inadequada da amostra que necessita de um processo mais complexo de limpeza. Um processo mais complexo de limpeza requer, dentre outras coisas, mais tempo. Logo, essa amostra tem como característica um descarregamento lento de sua superfície. Essa conclusão vem a corroborar o que já discutimos na seção 3.2 anteriormente.

A amostra A010 é submetida ao mesmo processo de medida sobre as mesmas condições que a amostra A100 e seus dados também estão plotados no gráfico 21. No caso dessa amostra, podemos notar com o auxílio da linha tracejada, que todas as linhas estão deslocadas para cima. Isso sugere que, ao contrário da amostra A100, a amostra A010 foi capaz de se carregar com um número maior de íons num mesmo tempo.

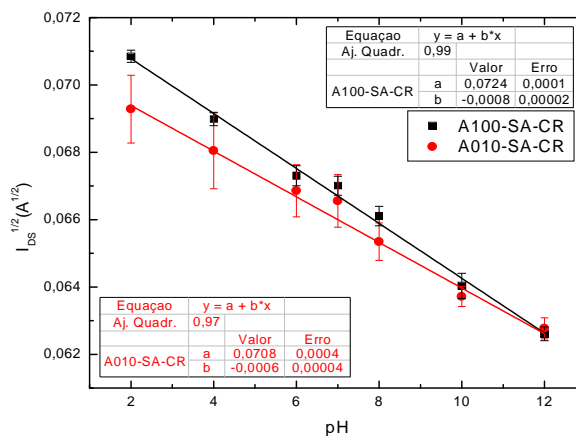
Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Sendo assim, após a medida do pH 2, a amostra ficou com a superfície carregada de íons H^+ provenientes da solução. Contudo, a limpeza da amostra A010 realizada somente em água foi capaz de retirar grande parte desses íons. Uma amostra bem limpa não sofre grandes efeitos de blindagem de eventuais íons residuais que poderiam atrapalhar a ligação de novos íons. Então, ao medirmos a segunda solução, a de pH 4, observaremos que a linha de resposta em corrente não será afetada por nenhum efeito de blindagem da superfície apresentando uma boa amplitude de corrente I_{DS} (isso fica claro se compararmos seu valor com o valor da mesma medida realizada com a amostra A100). Isso demonstra que os íons retirados da superfície da amostra pelo sistema de limpeza estavam fracamente ligados a ela a ponto de um simples jato d'água conseguir carregá-los. Essa mesma análise feita para os dois primeiros pHs medidos pela amostra A010 pode ser estendida aos demais pHs subsequentes da configuração crescente.

Logo, ao compararmos diretamente as respostas da amostra A010 com as respostas da amostra A100, veremos que a amostra A010 possui valores de I_{DS} maiores que os da amostra A010. Isso acontece graças a velocidade de descarregamento e carregamento das amostras. Portanto, como A010 é mais rápida que a amostra A100 para se limpar e se carregar, suas correntes de uma maneira geral serão maiores que as correntes apresentadas pela amostra A100. Comparando-se as sensibilidades para a amostra nesse processo de medida V_{DS} , o gráfico 21-b mostra que a amostra A100 é ligeiramente mais sensível que a amostra A010.



(a) Comparativo das regiões de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.



(b) Comparativo das dispersões entre os pontos da região de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.

Gráfico 22 - Configuração crescente – limpa em solução alcalina.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

O gráfico 22 acima apresenta os dados de medidas feitas na configuração crescente para as amostras limpas em solução alcalina. Para a amostra A100, como na análise anterior, iniciamos as medidas com o pH 2 que possui um grande número de íons H^+ dispersos em solução, o que favorecerá a ligação desses íons à superfície da amostra. Uma grande quantidade de íons na superfície da amostra gera uma alta V_{GS} aplicada ao transistor e consequentemente, um alto valor de I_{DS} como resposta. Como vimos na análise anterior, a limpeza em água que virá posteriormente não será capaz de retirar uma grande parte dos íons que estão fortemente ligados à superfície. Contudo, agora, limparemos a amostra com uma solução alcalina que possui um grande número de íons OH^- . Esses íons, como já explicado na seção 3.2, retirarão da superfície da amostra os excedentes de H^+ num processo relativamente demorado.

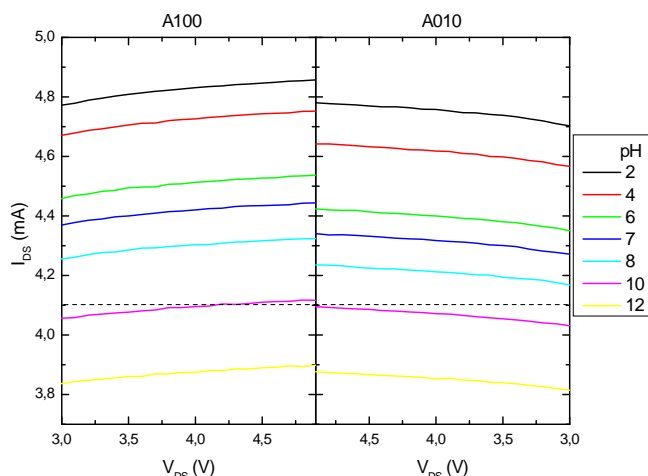
Com a amostra agora bem limpa depois da limpeza química da solução alcalina, demos continuidade à sequência de medidas. O próximo pH a medido foi o 4. Ao contrário do que vimos anteriormente, a superfície limpa de resíduos não causa efeitos de blindagem significativos e a resposta em amplitude de corrente para o pH 4 não é afetada. E essa análise para os dois primeiros pHs medidos pode ser estendida para os demais pHs. Logo, as medidas realizadas com a amostra A100 não serão prejudicadas pelas medidas anteriores graças ao lento processo de descarregamento de sua superfície realizado pelo sistema de limpeza em solução alcalina.

Com relação à amostra A010, as medidas realizadas com essa mesma amostra para limpeza em água já não apresentavam um efeito significativo de blindagem que atrapalhasse o bom desempenho dela para a configuração crescente de medidas de pH. Consequentemente, a solução alcalina, nesse caso, não encontrará muitos íons H^+ para serem retirados da superfície dessa amostra. Então, uma amostra que já se apresentava bem limpa após uma limpeza somente em água agora continua bem limpa após uma limpeza em solução alcalina. Logo, não observaremos grandes diferenças entre seus dados e os dados dessa mesma amostra do gráfico anterior.

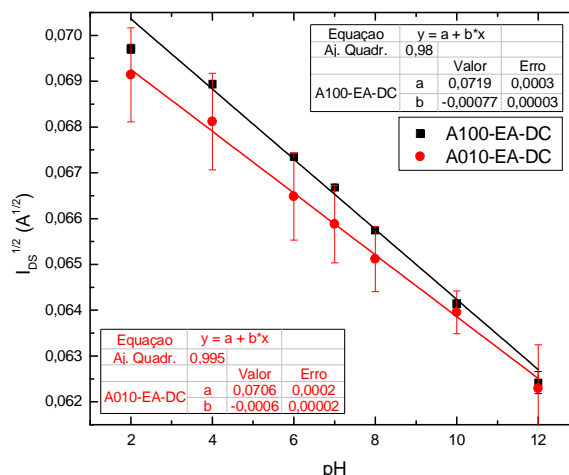
Ao compararmos os dados entre as diferentes amostras, percebemos que agora, diferentemente do que acontecia anteriormente, as respostas da amostra A100 se apresentam, em geral, com uma amplitude de corrente maior que a da amostra A010. O sistema de limpeza em solução alcalina tem tempo suficiente para limpar a amostra ao contrário do que ocorria na limpeza somente em água. A amostra A100 demonstra mais uma vez possuir um processo de descarregamento de superfície mais lento que o da amostra A010. Sendo assim, a limpeza em solução alcalina beneficiará a resposta da amostra A100.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Com relação à sensibilidade do processo de medida V_{DS} observamos no gráfico 22-b que a amostra A100, novamente, apresenta uma sensibilidade maior que a amostra A010 (vide o valor de inclinação).



(a) Comparativo das regiões de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.



(b) Comparativo das dispersões entre os pontos da região de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza somente em água.

Gráfico 23 - Configuração decrescente – limpeza somente em água.

O gráfico 23 mostra as medidas feitas para as amostras A100 e A010 quando impostas à configuração de medida decrescente com lavagem somente em água. Iniciemos nossa análise para a amostra A100. Como já discutimos anteriormente no início dessa presente seção, a amostra A100 apresenta um efeito de memória que prejudicou as respostas dessa amostra na configuração crescente de medida quando também limpa somente em água. Entretanto, esse efeito de memória não se apresentou nas medidas de configuração crescente limpas em solução alcalina. E mais uma vez, como mostra o gráfico 23-a a amostra não parece sofrer com o efeito de memória.

As medidas para a configuração de medida atual iniciam-se com a solução de pH 12. Essa solução apresenta uma grande concentração de íons OH^- dissolvidos e baixíssima concentração de íons H^+ . Os íons OH^- , embora não participem do processo de limpeza, ajudam nessa tarefa. Eles não permitirão o acúmulo de íons H^+ residuais após a primeira medida. Assim, a tarefa da limpeza da amostra somente em água fica facilitada. A segunda solução a ser medida é a solução de pH 10. Essa também possui um alto número de íons OH^- dissolvidos e baixa concentração de íons H^+ . No entanto,

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

a concentração de íons H^+ nessa solução é maior que a da solução anterior. Assim a força iônica que favorece a agregação de íons H^+ à superfície da amostra também será maior nessa solução que na anterior. Logo, mesmo que um efeito de memória existisse em função da medida do pH 12 ele seria muito baixo uma vez que a solução de pH 10 possui uma concentração de íons H^+ muito superior à da solução de pH 12.

E a análise acima para as duas primeiras medidas da amostra A100 pode ser estendida para as medidas subsequentes. O resultado final será então bastante parecido com o que vimos para a mostra A100 limpa em solução alcalina para medidas na configuração crescente (gráfico 22).

De uma maneira geral, todas as linhas para essa amostra aparecerão deslocadas para cima. Com a ajuda da linha tracejada no gráfico 23-a podemos observar justamente isso.

A amostra A010 passou pelo mesmo procedimento de medida na configuração decrescente. Sendo assim, início-se as medidas com a solução alcalina de pH 12. Essa solução possui uma baixa concentração de íons H^+ e uma alta concentração de íons OH^- . Dessa maneira, a força iônica provocada pela solução sobre os íons prioriza a adsorção de íons OH^- à superfície da amostra. A concentração de íons OH^- auxilia até mesmo na limpeza da amostra ao retirar eventuais íons H^+ da superfície resultando na formação de moléculas de água. Logo, a d.d.p. encontrada no *gate* do MOSFET será resultado da adsorção de íons OH^- na amostra e a corrente I_{DS} deverá ser baixa, e a amostra estará bem limpa, sem íons H^+ residuais, ao final da medida.

Em seguida passamos para a medida de uma solução que contém uma quantidade de íons H^+ bem maior que a anterior. Nesse caso, trata-se da solução de pH 10. A amostra já se encontrava limpa graças à retirada de íons H^+ da superfície pela solução anterior e também pelo fato que agora a força iônica da solução sobre os íons H^+ beneficia a adsorção desses íons à superfície dando origem a uma d.d.p. V_{GS} maior que a da solução anterior resultando em uma corrente I_{DS} maior como podemos ver no gráfico 23.

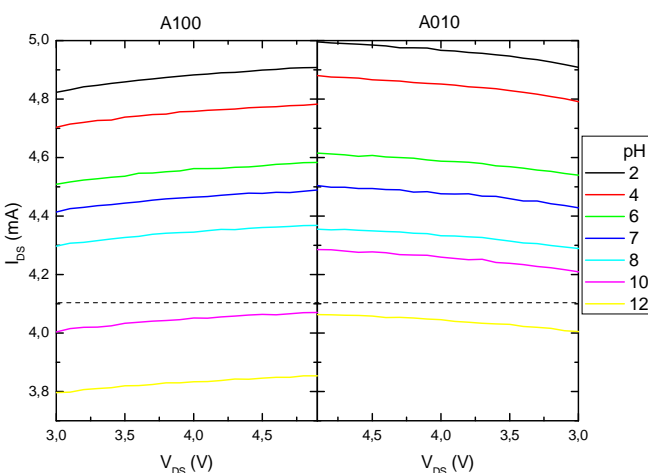
A análise feita para as duas primeiras soluções medidas pode ser estendida para as próximas soluções. O efeito geral dessas análises observamos no gráfico 23, com a ajuda da linha de teste do transistor. As linhas para todos os pHs estão deslocadas para cima após a primeira medida. Logo, observamos que a limpeza em água será auxiliada pela configuração de medida culminando em um conjunto de limpeza eficaz.

Portanto, novamente o funcionamento da amostra medindo pHs na configuração decrescente, as medidas realizadas não serão prejudicadas pelas medidas anteriores já que a concentração de íons H^+ está aumentando nas soluções. Podemos até mesmo assumir que essa configuração ajuda a manter a limpeza da amostra, o que corrobora o que vimos na seção 3.3 anterior.

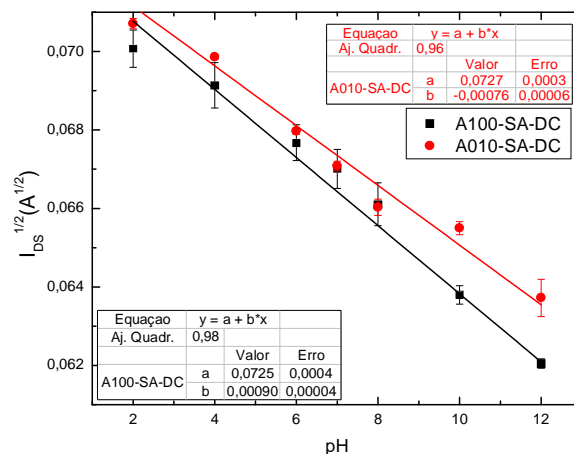
Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Comparando os dados das amostras A100 e A010 diretamente notamos que em função da medida na configuração decrescente, as linhas das duas amostras se encontram deslocadas para cima, como já esperávamos com base na secção 3.3.

Isso só foi possível graças ao bom nível de limpeza da amostra durante todo o processo de medida. A configuração de medida decrescente favoreceu claramente a atuação da amostra A100 para o processo de medida.



(a) Comparativo das regiões de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.



(b) Comparativo das dispersões entre os pontos da região de saturação das amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza em solução alcalina.

Gráfico 24 - Configuração decrescente – limpeza em solução alcalina.

O gráfico 24 acima mostra os resultados para as amostras submetidas à configuração decrescente de medida sobre o processo V_{DS} . E ao contrário do que acabamos de analisar as amostras foram limpas em solução alcalina dessa vez. A análise sobre o que acontece com a amostra aqui é bem parecida com a anterior: as amostras sempre estarão muito bem limpas depois de cada medida já que a quantidade de íons a que expomos as amostras durante cada medida aumenta gradativamente.

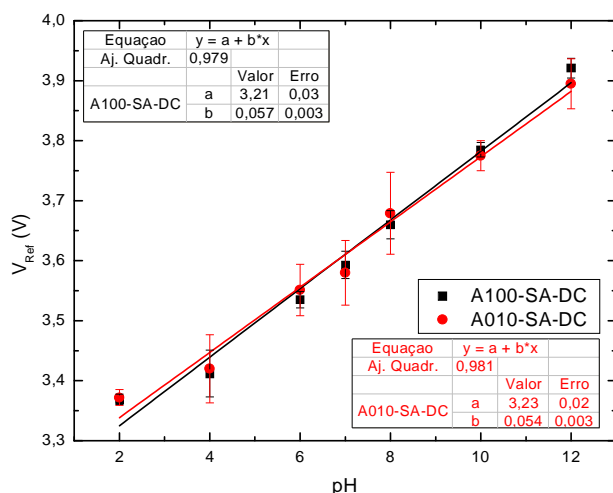
A secção 3.3 já previa um aumento da corrente I_{DS} de resposta para as amostras que mediam soluções na configuração decrescente. Novamente observamos esse comportamento, onde as linhas ficam deslocadas para cima, no gráfico 24 para as duas amostras. A visualização desse efeito pode ser facilitada tomando como referência a linha tracejada que representa a *corrente de teste do transistor* (vide secção 2.2).

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

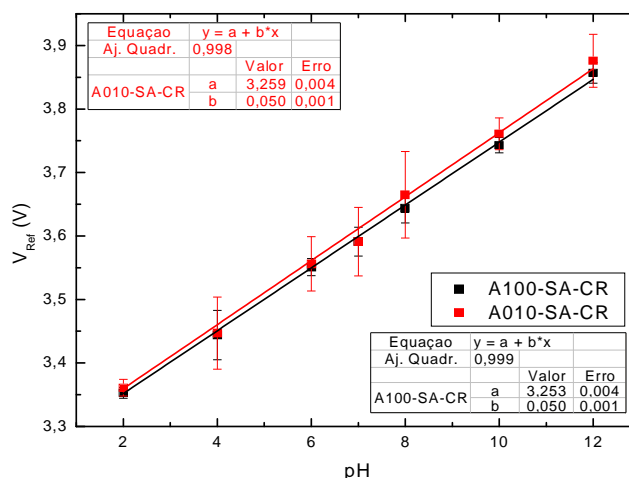
A limpeza em solução alcalina só vem a garantir um alto estado de limpeza agora. Para altos valores de pH (pHs alcalinos) a limpeza em solução alcalina poderia ser descartada. Ela não tem muita influência para limpeza nesses pHs uma vez que a concentração de H^+ para essas soluções é muito baixa comparado à água e a soluções ácidas. Para pHs baixos, ainda que a medida seguinte possua uma maior concentração de H^+ , pode ocorrer algum pequeno efeito de memória. Nesse caso, a limpeza em solução alcalina vem a garantir que esse efeito seja mínimo. Logo, justamente para baixos valores de pH, podemos notar que a corrente I_{DS} para as duas amostras está ampliada, graças ao mínimo efeito de memória garantido pela limpeza em solução alcalina.

Em comparação direta entre as respostas das duas amostras, notamos que a amostra A010 tem suas correntes I_{DS} , em geral, com valores maiores que da amostra A100. Logo, V_{GS} da amostra A010 é geralmente maior que da amostra A100 para as mesmas medidas. E como a exposição das amostras às soluções de medida ocorreu sempre em um tempo igual podemos concluir que a dinâmica de carregamento da superfície da amostra A010 é mais rápida que para a amostra A100. Então, além de a amostra A100 ser mais lenta no processo de descarregamento da superfície, como já discutimos nessa secção, também notamos maior lentidão que a amostra A010 para seu descarregamento.

E muito embora tudo o que foi dito acima sobre a dinâmica de cargas aconteça, o volume de cargas agregadas à superfície da amostra A010 foi sempre tão intenso que se repetiu até mesmo para os altos valores de pH, o que prejudicou a sua sensibilidade (que depende diretamente do maior espaçamento entre as linhas – vide secção 2.4). Novamente, podemos observar que a sensibilidade da amostra A100 no teste em questão é maior que a da amostra A010 (gráfico 24-b).



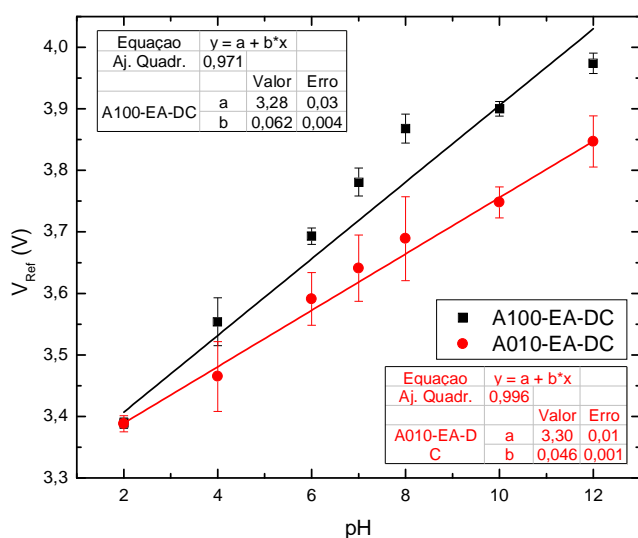
(a) Comparativo dos dados da região linear da medida V_{GS} entre amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza em solução alcalina.



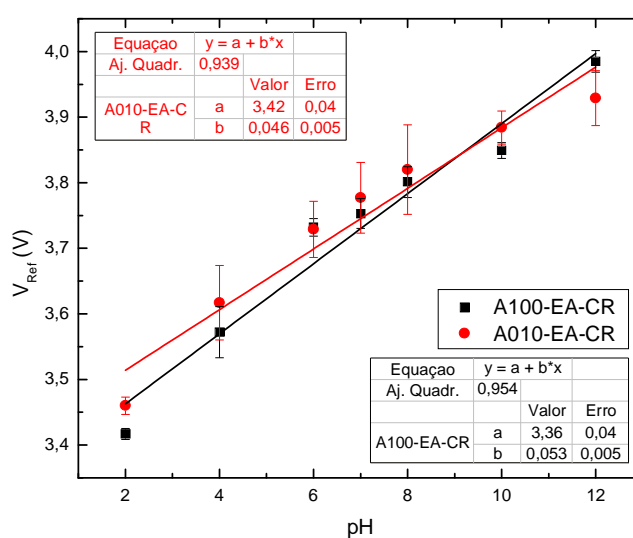
(b) Comparativo dos dados da região linear da medida V_{GS} entre amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração crescente e limpeza em solução alcalina.

Gráfico 25 - Sensibilidade comparativa para o sistema de lavagem em solução alcalina

Os gráficos 25-a e 25-b mostram a curva de sensibilidade do sensor a partir do processo de medida V_{GS} . Nesse caso, abordamos os processos de lavagem em solução alcalina tanto na configuração decrescente (a) como na configuração crescente (b). Os resultados de inclinação da reta de ajuste linear que denotam a sensibilidade juntamente com o erro associado mostram que não existe uma diferença significativa para a sensibilidade dessas duas amostras no processo de lavagem em questão. Essa mesma análise se estende ao próximo gráfico 26. De uma maneira geral, olhando somente para os valores da sensibilidade sem seus erros associados, pode-se perceber uma tendência de que amostras com maior resistência de folha tenham uma sensibilidade maior que as de baixa resistividade. Porém, essa tendência ainda não pode ser confirmada pelo limite de amostras que possuímos no momento.



(a) Comparativo dos dados da região linear da medida V_{GS} entre amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza em água.



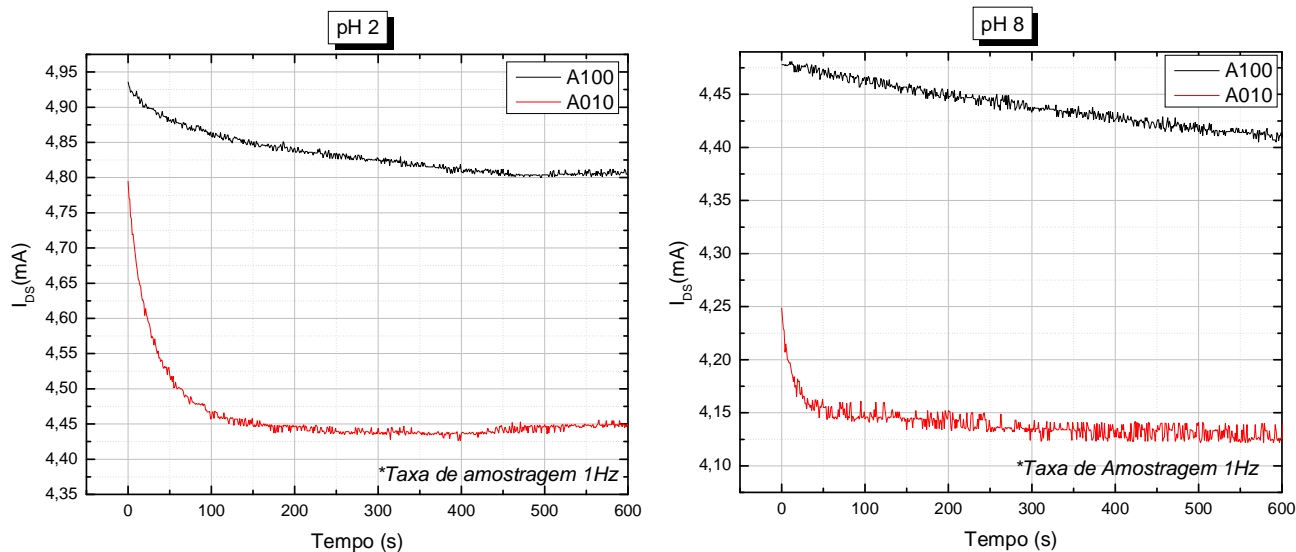
(b) Comparativo dos dados da região linear da medida V_{GS} entre amostras de maior (A100) e menor (A010) resistividade para configuração decrescente e limpeza em água.

Gráfico 26 – Sensibilidade V_{GS} comparativa entre as amostras A100 e A010 quando limpas somente em água na configuração decrescente (gráfico a) e crescente (gráfico b).

No gráfico 27 apresentamos algumas medidas no tempo feitas para as duas amostras quando submetidas ao sistema de lavagem em solução alcalina. Nesse caso, apresentaremos somente alguns

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

dados (um pH ácido e um alcalino), já que refletem bem o que observaríamos para os demais pHs, no intuito de complementar as análises realizadas acima.



(a) Medida no tempo padrão comparativa entre A100 e A010 limpas em solução alcalina e limpeza em solução ácida.

(b) Medida no tempo padrão comparativa entre A100 e A010 limpas em solução alcalina e limpeza em solução alcalina.

Gráfico 27 – Medida no tempo comparativa entre as amostras A100 e A010 limpas em solução alcalina.

O gráfico 27 deixa bem claro que o decaimento exponencial do sinal de saída de nosso sensor é bem mais rápido para a amostra de menor resistividade (cerca de 200 segundos; para a amostra A100 o tempo de decaimento está em cerca de 500 segundos no pH 2) atingir um patamar estável. Esse tempo pode ser função também do pH a ser medido, como mostra o gráfico 27 (b). De qualquer maneira, fica evidente que a instabilidade do número de cargas agregadas na superfície de nossas amostras é maior para um pequeno período de tempo, no instante logo após a amostra entrar em contato com a solução (justamente onde eram feitas as coletas de dados visando um **sensor de resposta rápida** – vide secção 3.2).

A amostra A100 também apresentou em todas as etapas e gráficos dessa secção um desempenho melhor que a amostra A010. A sensibilidade de A100 chegou a ser maior que a sensibilidade de A010 num valor por volta de 11mV/pH (gráfico 26-a) e, geralmente, sempre esteve por volta do valor máximo de 59mV/pH. Logo, segundo os experimentos realizados até então, podemos considerar que a amostra A100, é a melhor amostra para ser utilizada como sensor de íons H^+ e OH^- .

3.5 – Estudo da Morfologia das Amostras

Através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), podemos visualizar a superfície e a lateral da amostra. As fotos abaixo foram tiradas para as amostras A010 e A100 em três diferentes situações explicadas na tabela abaixo:

Tipo de Amostra	Explicação
Funcional	Entende-se por amostra funcional uma amostra que já foi utilizada diversas vezes e que ainda produz respostas satisfatórias. As médias das respostas desse tipo de amostra sempre correspondem a valores esperados.
Virgem	Amostra virgem é a amostra totalmente nova. Depois de adquirida nunca entrou em contato com nenhum tipo de solução. Suas fotos servem de parâmetro de comparação para os dois outros tipos de amostras.
Morta	Uma amostra dita morta é uma amostra que já foi diversas vezes utilizada e que não apresenta mais respostas satisfatórias. As médias de suas respostas podem não mais distinguir nenhum tipo de pH de solução.

Tabela 6 – Tipos de amostras analisadas no MEV

3.5.1 – Imagens de Superfície das Amostras

Abaixo, apresentamos algumas imagens obtidas pelo MEV para a amostra A010:

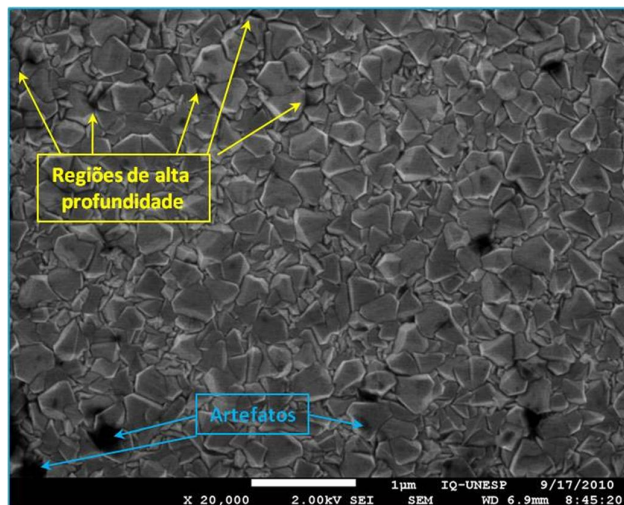


Imagem 2 – Morfologia dos grãos de A010 Virgem

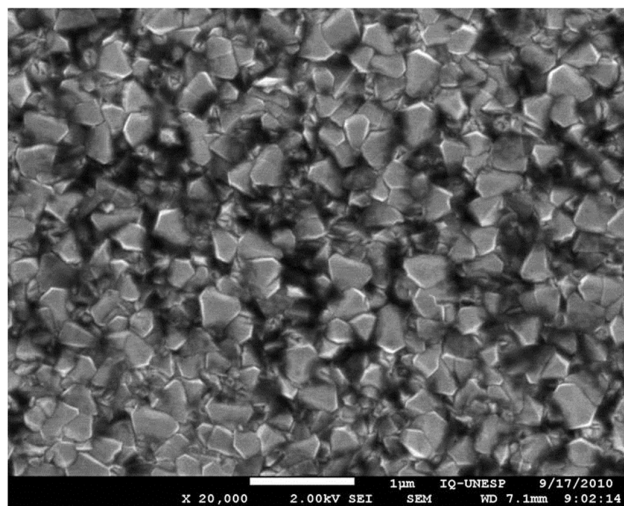


Imagem 3 - Morfologia dos grãos de A010 Funcional

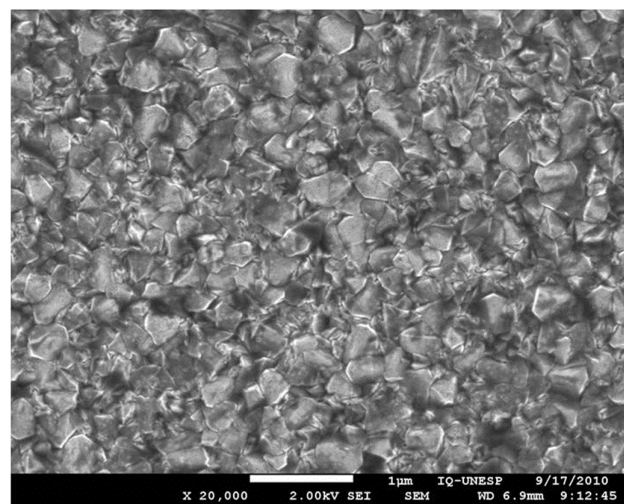


Imagem 4 - Morfologia dos grãos de A010 Morta

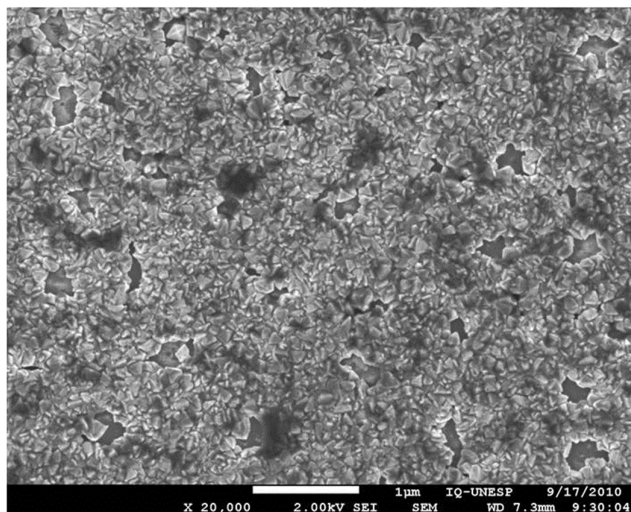
Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Nas Imagens 2, 3 e 4 acima podemos observar a evolução da amostra com o uso. A Imagem 2 traz uma imagem da amostra virgem. Nesse caso observamos que trata-se de um filme policristalino com grãos muito bem ordenados como em um mosaico. O tamanho dos grãos varia bastante, mas a média é algo em torno de 200nm. A imagem deixa uma impressão de se tratar de uma superfície plana. Essa conclusão vem da ligeira homogeneidade de cores. As bordas mais claras dos grãos estão diretamente ligadas à alta condutividade eletrônica. Tratam-se de regiões ligeiramente mais elevadas. As regiões mais escuras estão um pouco mais abaixo. No entanto é possível notar a presença de alguns artefatos de cores mais escuras em algumas regiões da amostra. Esses artefatos (em destaque na imagem 2) não são buracos como o que foi analisado acima poderia sugerir. É muito provável que esses artefatos tenham sido gerados devido à matéria orgânica na superfície do filme. Essa matéria orgânica quando exposta a um feixe de elétrons gera o mesmo padrão dos artefatos em destaque. As regiões de alta profundidade (em destaque na imagem 2), ou vales, devem acompanhar corretamente as bordas dos grãos vizinhos ficando bem definidas.

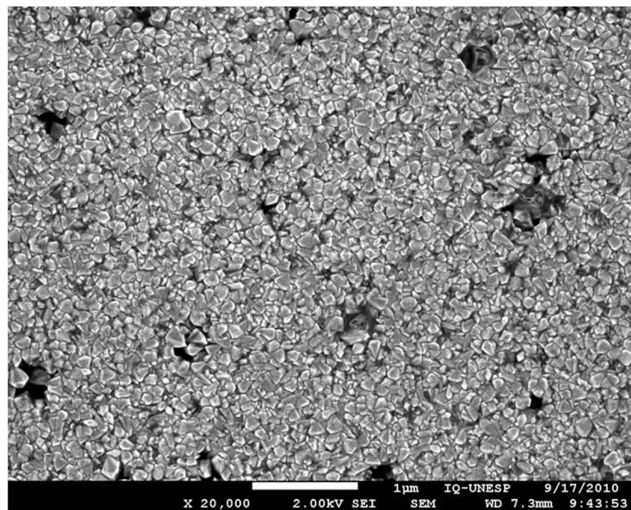
A Imagem 3 mostra a superfície de uma amostra funcional. Nessa superfície é notável que existe diferença com relação Imagem 2. Podemos observar que os grãos menores estão em número reduzido nessa imagem. Além disso, nota-se claramente que a presença de vales é aumentada. Essa amostra é muito mais inhomogênea que a Imagem 2. Com essa imagem podemos concluir que a amostra está evoluindo com o tempo. Por conta de uma atuação com diferentes pHs fica difícil afirmar qual a causa da corrosão ocorrida, contudo, é fato que ela existe.

Na Imagem 4 notamos novamente a presença de grãos pequenos. Também chamamos atenção para o fato de essa imagem evidenciar um maior número de pontos claros. Os pontos claros são regiões da amostra onde há um favorecimento do transporte eletrônico, em outras palavras, são regiões de alta condutividade elétrica. Note que essas regiões estão por todo o filme.

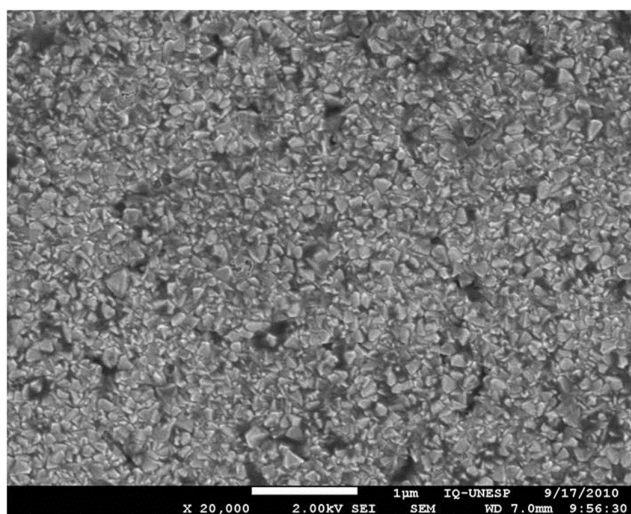
As análises qualitativas se estendem às outras amostras, como, por exemplo, mostramos nas Imagens 5, 6 e 7 da amostra A100 abaixo.



Imagens 5 - Morfologia dos grãos de A100 virgem



Imagens 6 - Morfologia dos grãos de A100 funcional



Imagens 7 - Morfologia dos grãos de A100 morta

Através de imagens um pouco mais ampliadas pudemos concluir que o tamanho médio dos grãos da amostra A100 é de cerca de 100nm. A Imagem 5 mostra a superfície da amostra virgem. Ao olharmos para essa imagem podemos notar a existência de diversos buracos na superfície. A existência de buracos na superfície favorece a agregação de resíduos. Lembramos ainda que não sabemos a extensão desses buracos abaixo da superfície. Quando grudados aos buracos, os resíduos são mais difíceis de serem retirados. Buracos que se estendem por caminhos tortuosos abaixo da superfície podem dificultar muito a retirada de íons que posteriormente podem causar algum efeito de blindagem. Outra possibilidade bastante interessante que pode ocorrer é a existência de buracos completamente encobertos pela superfície da amostra virgem. Pelo efeito da corrosão, já levantado, um buraco que antes parecia inexistente pode, de uma hora para outra, surgir na superfície o que pode gerar ruídos aparentemente incompreensíveis para a resposta da amostra. A amostra, conseqüentemente, fica mais lenta com relação à dinâmica de agregação iônica quando comparada com a amostra A010. Esse fato corrobora as análises que sugeriam a maior lentidão na limpeza da amostra A100, feita na secção 3.4.

A Imagem 6 mostra uma superfície mais homogênea que a superfície mostrada na Imagem 5. Trata-se da A100 funcional. Nesse caso, grande parte dos buracos deixaram de existir. Isso pode ser associado ao fato de a amostra estar evoluindo no tempo de uma maneira que as medidas ou os processos de limpeza (ou uma associação de ambos os processos) estarem corroendo a superfície da amostra. Essa corrosão atinge, obviamente, as camadas mais externas primeiramente corroendo-as de tal maneira que a superfície fique mais uniforme. Essa análise pode ser confirmada com a Imagem 7 da amostra A100 morta.

A imagem de A100 morta mostra uma superfície ainda mais homogênea que a Imagem 6 para A100 funcional. Ainda assim notamos um grande número de vales em torno de vários grãos. Podemos concluir que realmente a amostra está sendo corroída. Nesse caso, camadas mais internas do filme de FTO ficam expostas às soluções a serem medidas, cabendo a elas o papel de membrana seletiva. Essas camadas são mais organizadas que a superfície.

O desordenamento superficial no caso dessa amostra se dá pelo fato de que quanto maior a resistividade da amostra, maior a espessura do filme. Manter o ordenamento dos grãos conforme a espessura do filme aumenta é um processo bastante complicado. Acreditamos que essa é a principal causa de desordem da superfície desse filme quando comparada com a amostras A010 que se mostrou muito mais ordenada em sua superfície para a amostra virgem.

No caso de haver um gradiente de concentração de dopantes no filme (ou seja, um gradiente de concentração de flúor entre a superfície e as camadas mais internas do filme) poderíamos, novamente,

associar as respostas insignificantes dessa amostra com o fato de ela possuir altíssima condutividade elétrica. Isso prejudicaria seu caráter íon-seletivo. Mas isso é apenas uma hipótese.

3.5.2 – Imagens Laterais das Amostras

As imagens seguintes também foram feitas por microscopia eletrônica de varredura. Elas possibilitarão a visão lateral do filme de FTO. Através dessa visão lateral poderemos ter uma noção sobre o crescimento dos grãos, da espessura do filme e do estado desse filme em camadas mais internas. Foram tomadas imagens para as amostras A010 e A100 nas três situações descritas na tabela 6 acima.

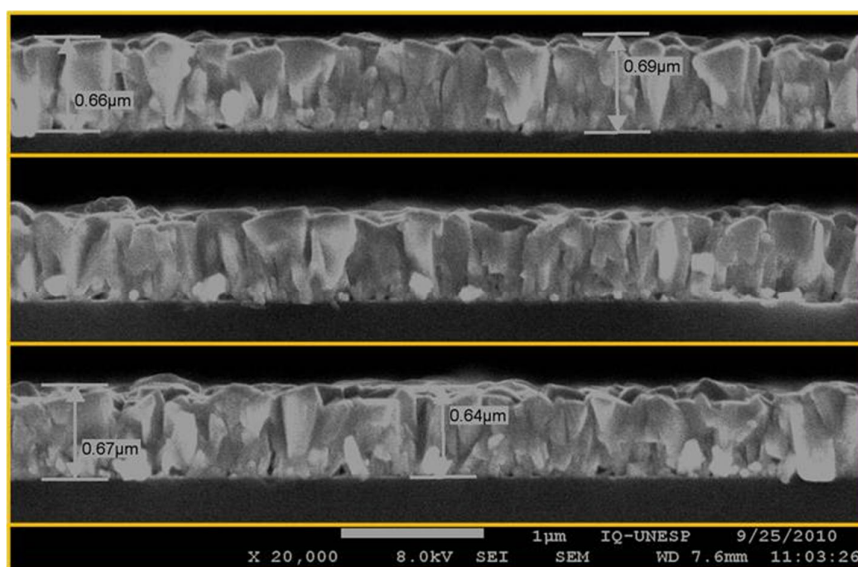


Imagem 8 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A010 Virgem.

A imagem 8 acima mostra a situação da amostra A010 virgem. Essa imagem é um aglomerado de três diferentes regiões da amostra. Com o auxílio da escala foi possível o cálculo estimado da espessura do filme. A espessura para a amostra virgem ficou em torno de 670nm. Pela imagem citada também podemos notar que não existe uma variação muito grande da espessura da amostra em torno do valor de 670nm.

Quanto ao crescimento dos grãos podemos observar que eles crescem de uma maneira que lembra muito uma pirâmide invertida, algo parecido com um cone invertido. São grãos com a base (região em contato com o substrato) fina e topo alargado. Esses topos alargados é que formarão o padrão dos grandes grãos bem alinhados (com poucos vales entre os grãos) e com relativa

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

homogeneidade vistos na Imagem 2 que retratava exatamente essa mesma amostra, porém, superficialmente. Chamamos atenção também para a alta densidade de grãos presentes na Imagem 8. Note que praticamente não temos buracos escondidos abaixo da superfície.

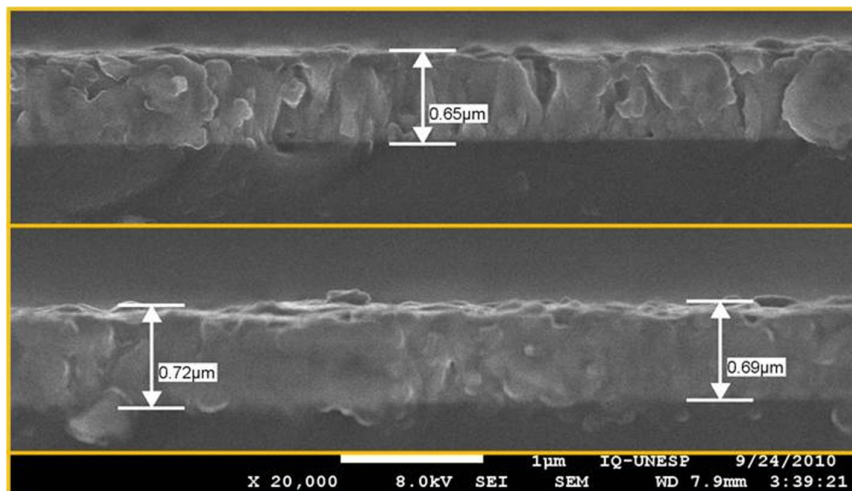


Imagem 9 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A010 Funcional.

A Imagem 9 mostra a amostra A010 em seu estado funcional. A imagem não possui tão boa resolução quanto a imagem anterior, contudo, podemos observar que a espessura média da amostra não mudou. Observamos um pico de 720nm que está localizado numa região do filme que possui algum artefato. Inclusive, observamos nessa amostra que ela é um pouco mais inhomogênea que a amostra anterior. Em sua superfície podemos notar a presença de resíduos de origem desconhecida. Além disso, na imagem superior já podemos observar a existência de alguns vales. Esses vales ainda não são profundos o suficiente para atingir o substrato da amostra mas corroboram a análise anterior que diz que a amostra evoluiu com o tempo.

Essa evolução da amostra com a formação desses vales pode ajudar no processo de blindagem ou mesmo de uma alta taxa de carregamento da superfície da amostra de maneira inesperada. Quanto ao processo de blindagem íons H^+ podem penetrar nesses vales e se agregarem em locais de difícil acesso à água ou à solução alcalina utilizadas na limpeza da amostra. Esses íons não serão retirados da superfície e contribuirão para o efeito de blindagem contra a agregação de novos íons (efeito de memória).

Contudo, outro efeito que poderemos observar é o de um super-carregamento da superfície da amostra. Nesse caso, os vales contribuirão para o aumento da superfície de contato entre a amostra e a solução. Com uma maior superfície de contato a amostra pode agregar um número maior de íons em uma única amostra. Um maior número de íons agregados resultarão no super-carregamento que gera,

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

por conseqüência, um alto valor de V_{GS} que por sua vez gera uma alta corrente I_{DS} de resposta da amostra.

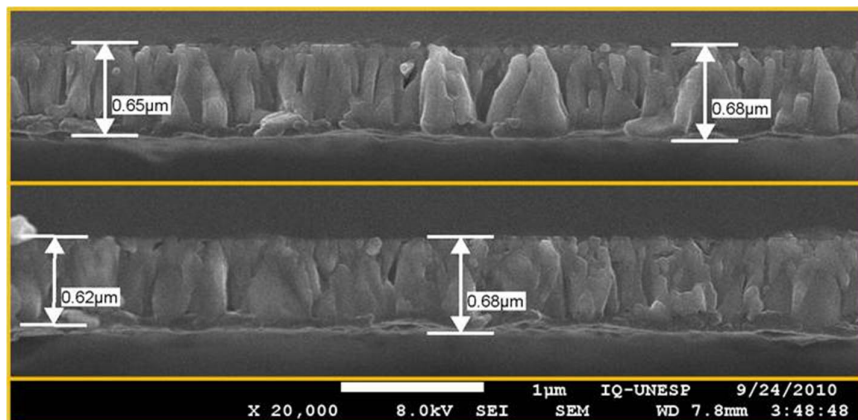


Imagem 10 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A010 Morta.

A imagem 10 acima mostra lateralmente o filme da amostra A010 morta. O valor médio da espessura do filme não mudou significativamente. Contudo, ficou muito clara a evolução que a amostra teve. O filme foi bastante avariado pelo uso e apresenta diversos vales entre os grãos. Além disso, notamos que a densidade de grãos é menor que na Imagem 8 acima. Logo, os grãos parecem mais dispersos. Os topos dos grãos são as regiões que demonstram maior avaria em toda amostra. Notem que não temos mais os grãos em forma de cone. A maioria dos grãos agora têm uma forma de torre cilíndrica. Os topos ficaram, em vários casos, bem finos. São essas pontas que causam os efeitos de alto brilho da Imagem 4 acima. Essas regiões em forma de ponta acumulam uma grande quantidade de elétrons e tornam-se, por isso, altamente condutivas. E são justamente as regiões de alta condutividade que aparecem mais claras nas Imagens da superfície.

Com relação à dispersão dos grãos, elas podem causar a formação de clusters, ou ilhas, de grãos isolados dos demais. Ao acontecer isso, os íons ali agregados não contribuirão para o aumento de V_{GS} e conseqüente aumento de I_{DS} . Ou seja, se isso acontecer a área de superfície efetiva útil da amostra diminuirá. Assim, a amostra não apresentará respostas compatíveis com o esperado sendo declarada morta.

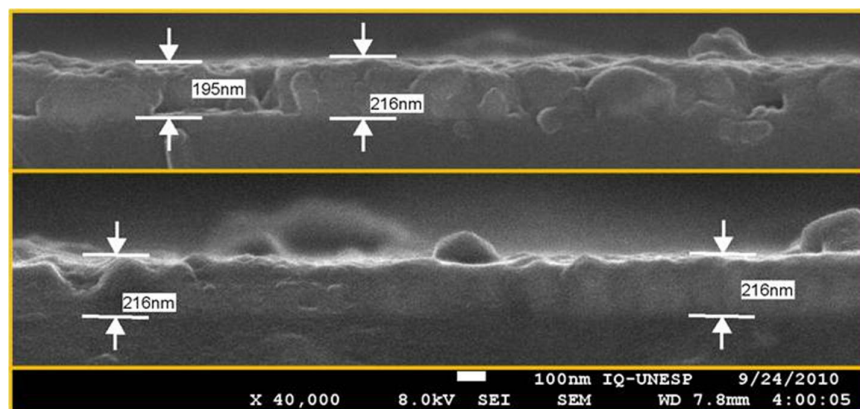


Imagem 11 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A100 Virgem.

A Imagem 11 acima mostra a lateral da amostra A100 Virgem. Infelizmente a resolução máxima conseguida não foi suficiente para observarmos a estrutura dos grãos. No entanto, podemos observar a espessura do filme que está por volta de 206nm. Também podemos observar nessa imagem que a superfície da amostra não é muito homogênea. Note que existem resíduos de natureza e origem desconhecidas sobre a superfície da amostra.

Observamos também, na imagem superior, que existem buracos no filme ainda virgem que vão da superfície ao substrato da amostra. Esses buracos podem abrigar íons e dificultar a retirada dos mesmos durante os processos de limpeza, tornando amostra mais lenta, como já havíamos analisado na Imagem 10 e também na secção 3.5.1 anteriormente.

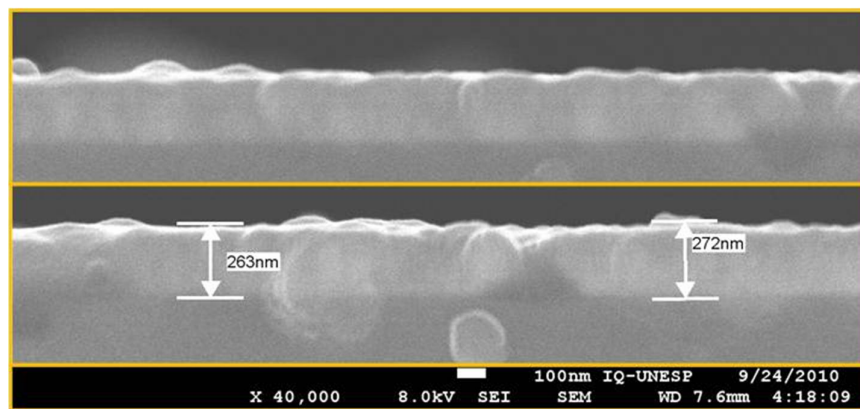


Imagem 12 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A100 Funcional.

A Imagem 12 traz a vista lateral da amostra A100 funcional. Novamente temos uma imagem de baixíssima resolução. Não podemos tirar informação alguma sobre a característica dos grãos que a compõem, nem mesmo sobre a densidade deles ou mesmo presença de buracos.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

O valor da espessura da amostra se mostrou bastante diferente do valor anterior. Agora o filme tem espessura média de 268nm. Provavelmente esse valor se deve a uma região de análise que estava desnivelada.

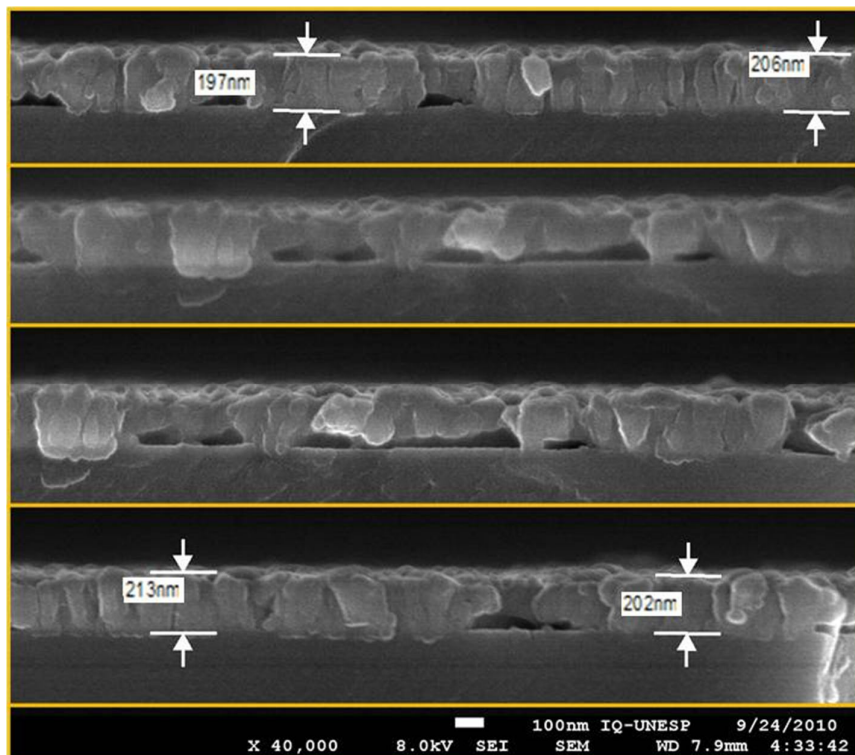


Imagem 13 – Vista lateral da morfologia dos grãos e da espessura de A100 Morta.

A Imagem 13 acima mostra a vista lateral da amostra A100 morta. Aqui a resolução nos permite uma análise um pouco melhor e mais precisa sobre o que acontece com o filme dessa amostra durante as medidas. Primeiramente é válido salientar que o filme volta a ter o mesmo valor de espessura que encontramos na Imagem 11 com cerca de 206nm. Quanto às formas dos grãos não conseguimos uma resolução suficiente para afirmar nada a esse respeito.

Contudo, a imagem acima deixa clara a presença de buracos na amostra abaixo da superfície. O surgimento de tais buracos entre filme e substrato é resultado de um efeito de descolamento do filme do substrato e são resultado claro da evolução da amostra. Esses buracos podem perfeitamente se ligarem ao meio externo por meio de furos na superfície. Como vimos nas Imagens 5, 6 e 7 acima, essa amostra é composta por diversos buracos na superfície. Existindo uma ligação entre esses buracos, íons H^+ podem se alojar dentro desses buracos. A retirada desses íons por meio dos sistemas de limpeza fica extremamente dificultada. Consequentemente, diversos íons permanecerão nesses buracos. Esses íons podem ser a causa para o efeito de memória (ou blindagem) tantas vezes citado no secção 3.4 anterior corroborando as análises já feitas na mesma secção.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Então, as duas amostras analisadas demonstraram uma evolução temporal. Contudo, a amostra A100, até mesmo pelo fato de ser menos espessa que a A010, se mostrou mais vulnerável à evolução temporal por meio de corrosão. Ela mostrou que a amostra pode evoluir a ponto de sofrer até um descolamento do filme, o que não foi observado para a amostra A010. Além disso, as imagens do filme da amostra A010, permitiram que fosse observada a organização dos grãos que o compõem. Esses grãos, inicialmente, apresentam formas que lembram cones invertidos e pós corrosão formas que lembram torres cilíndricas.

3.6 – Proposta Físico-Química da Dinâmica de Íons

Nesta secção apresentaremos uma proposta sobre a dinâmica físico-química dos íons que entram em contato com as amostras através dos diferentes tipos de limpeza ou medida.

Íons H^+ ou OH^- são significativamente mais móveis que outros íons encontrados nas soluções. Essa mobilidade pode ser associada ao tamanho reduzido desses íons.

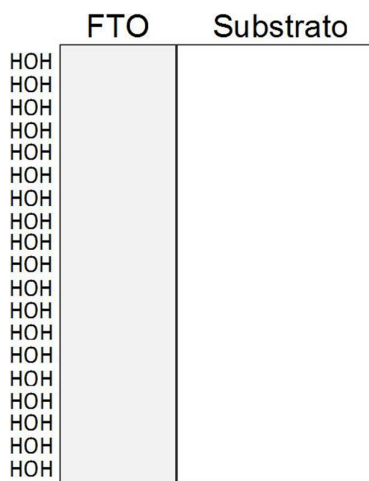
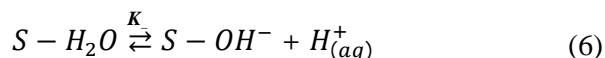
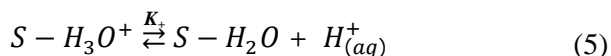


Figura 9 – Superfície da amostra hidratada.

Algumas referências da literatura já sugeriram modelos para a distribuição de íons na superfície de ISFETs^[44,53,55]. Tomando essas referências como base pudemos idealizar um modelo bastante simplificado sobre a dinâmica de distribuição de íons na superfície das amostras utilizadas como membrana sensível para EGFETs. Segundo as referências, existe uma tendência a óxidos se ligarem muito facilmente a íons hidroxila. A partir dessa informação propomos uma hidratação da amostra como mostra a figura 9 acima. Essa hidratação da amostra acontece logo quando a amostra entra em contato com moléculas de água da solução ou do processo de limpeza. Essas moléculas são atraídas para a superfície da amostra pelo filme de óxido de estanho.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

A figura 9 mostra uma situação ideal de uma amostra perfeitamente limpa. Nesse caso, note que não existe nenhum íon de nenhuma espécie adsorvido junto a essas moléculas. As moléculas de água formam uma espécie de folha d'água, eletricamente neutra, que servem como *sites* livres capazes de adsorver íons H^+ ou OH^- como mostram as reações químicas abaixo:



As duas reações anfotéricas acima possuem as respectivas constantes de equilíbrio:

$$K_+ = \frac{[S-H_2O][H_{(aq)}^+]}{[S-H_3O^+]} \quad (7)$$

$$K_- \rightleftharpoons \frac{[S-OH^-][H_{(aq)}^+]}{[S-H_2O]} \quad (8)$$

Toda a região adjacente à superfície da amostra envolvida pela folha d'água e pelos íons adsorvidos nessa folha formarão uma camada que é chamada na literatura de *dupla camada*.

Ao fazermos uma determinada medida em uma solução de pH baixo colocamos a superfície da amostra em contato com um número muito grande de íons H^+ . Esses íons serão adsorvidos na dupla camada formando íons hidrônio (H_3O^+). Esses novos íons estão próximos o bastante da superfície a ponto de gerar um potencial elétrico sensível à amostra que por sua vez o aplica ao *gate* do transistor como já explicado na secção 1.2.3 acima.

A figura 10 abaixo mostra a superfície da amostra depois do contato com uma solução de pH baixo. Notamos que nessa superfície não existem mais apenas moléculas de água. Muito pelo contrário, as moléculas de água são apenas uma pequena minoria. A grande maioria das moléculas de água se ligaram aos íons H^+ formando moléculas de H_3O^+ . Serão essas moléculas, então, as responsáveis por aplicarem uma d.d.p. (referida como dv na secção 1.2.3 acima) positiva no *gate* do transistor com relação à tensão de referência (V_{Ref}).

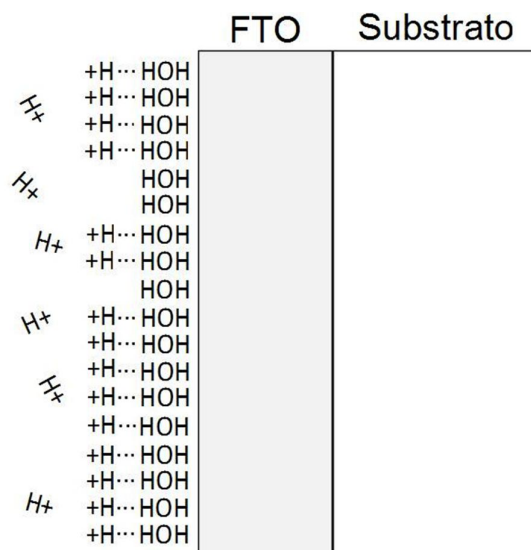


Figura 10 – Superfície da amostra ionizada positivamente.

Um detalhe importante de se notar na figura 10 é o grau de organização a que os íons se encontram. Note que existem pouquíssimos espaços livres na dupla camada que não adsorveram íons H^+ graças ao processo de blindagem da dupla camada com relação a esses íons. Essa organização só foi possível porque a amostra se encontrava perfeitamente limpa antes da medida o que possibilitou um processo de adsorção de íons de maneira organizada e numerosa.

Dois outros fatos devem ser lembrados: o filme de FTO utiliza o átomo mais eletronegativo existente como dopante e os óxidos são capazes de ligar muito bem com as moléculas de água. Dessa maneira, mesmo uma solução com uma concentração não tão alta de íons H^+ poderá apresentar uma resposta transitória inicial muito alta.

Então, num primeiro contato de uma amostra de superfície bem limpa com a solução a ser medida, a resposta sempre estará acima do valor normal. Isso se deve a uma super-adsorção inicial de íons H^+ que originam uma sobre-voltagem aplicada no *gate* do transistor que por sua vez origina uma supra-amperagem I_{DS} . Essa sobre-voltagem não dura muito tempo por conta da desadsorção dos íons da superfície que tendem a um estado de maior equilíbrio se dissolvendo novamente na solução e permitindo que a d.d.p. correta seja aplicada ao *gate*. Toda essa dinâmica corrobora o que já havíamos discutido anteriormente na secção 3.2 junto ao gráfico 13.

Caso a amostra da figura 10 acima não seja novamente muito bem limpa, observaremos a presença de íons H_3O^+ na superfície da amostra antes do início na próxima medida. Esse caso está ilustrado na figura 11 abaixo que mostra o caso em que a amostra sofreu um processo de limpeza falho.

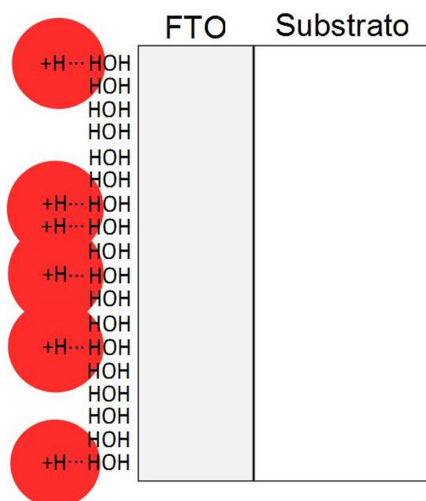
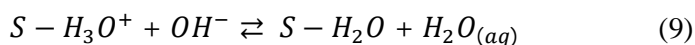


Figura 11- Efeito de blindagem da superfície da amostra causado pelos íons H⁺ residuais.

A figura 11 acima mostra a presença de íons H₃O⁺ na superfície de uma amostra que será utilizada para fazer medidas. Os íons ainda presentes na amostra irão blindar a adsorção de novos íons na superfície da amostra. A região em vermelho na figura ilustra o raio de atuação da blindagem dos íons. Nesse caso, íons H⁺ presentes na solução aquosa que adentrem essas regiões serão facilmente repelidos graças a sua alta mobilidade dentro da solução. Note que existem poucas regiões que não sofrem a influência dos íons já adsorvidos na amostra. Portanto, poucos novos íons serão adsorvidos na amostra prejudicando a leitura do sensor o que corrobora o que vimos na secção 2.3.4 acima.

O processo de limpeza ideal deve deixar a amostra totalmente limpa como no estado que se encontra na figura 9. No entanto, muitas vezes utilizando o processo de limpeza somente em água isso não é possível. A utilização de uma limpeza com solução alcalina deve ser mais eficaz nesse sentido, uma vez que é possível a seguinte reação química (onde **S** representa a superfície de contato com a solução):



Utilizando solução alcalina na lavagem disponibilizamos um grande número de íons OH⁻ em solução. Dessa maneira, a equação 9 acima tem a reação da esquerda para a direita favorecida, ou seja, a limpeza é mais eficaz, como ilustramos na figura 12 a seguir:

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

consequente baixa corrente I_{DS} se apresentará como resposta. A figura 13-b já mostra a superfície do filme com os íons OH^- adsorvidos.

É válido ressaltar também que consideraremos que a tensão aplicada pelo eletrodo de referência na solução é uma diferença de potencial com relação à tensão aplicada no *source* do transistor. O *source* é aterrado na fonte de tensão e portanto está no potencial zero. O V_{Ref} será ainda sempre equipotencial em toda a solução salvo a zona que compreende a dupla camada da superfície da amostra. Para uma melhor visualização sobre a distribuição do potencial, foi confeccionada a figura 14 abaixo:

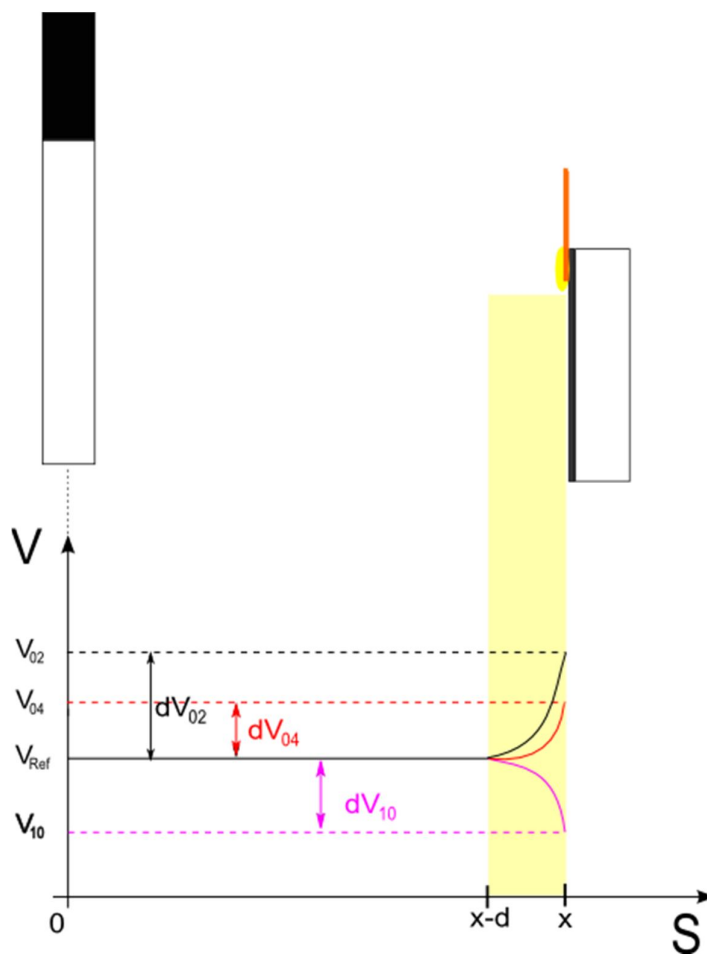


Figura 14 – Distribuição do potencial da solução medida no espaço.

A figura esquemática acima nos dá uma noção da distribuição do potencial aplicado em função do espaço. A origem dos espaços foi adotada como sendo o eletrodo de referência. A amostra está a uma distância x do eletrodo e a dupla camada a frente da amostra possui uma espessura d . Note no gráfico que entre os espaços $S = 0$ e $S = x-d$ o valor da tensão é constante e igual à V_{Ref} que é a tensão

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

aplicada pelo eletrodo à solução. Na região da dupla camada (de $\mathbf{S} = \mathbf{x-d}$ a $\mathbf{S} = \mathbf{x}$) a tensão V_{GS} ($V_{GS} = V_{Ref} + dV$) sofre alterações dV com relação à V_{Ref} de acordo com os valores correspondentes a cada um dos pHs medidos (no caso V_{GS} toma os valores V_{02} , V_{04} e V_{10} correspondendo respectivamente aos pHs 02, 04 e 10). Portanto, note que é justamente na região da dupla camada que haverá a diferenciação da tensão V_{GS} aplicada ao *gate*.

A solução de pH 2 é a que possui a maior concentração de íons H^+ dentre todas as soluções disponíveis para medida. Uma maior oferta de íons H^+ em solução faz com que um maior número de íons H^+ sejam adsorvidos à superfície da amostra elevando o potencial V_{GS} ao maior patamar possível (ou seja: $dV_{02} > dV_{04}$ e $dV_{02} > dV_{10}$). Como consequência desse maior patamar dV teremos: $V_{02} > V_{04}$ e $V_{02} > V_{10}$. Isso pode ser observado na figura 14 acima onde o potencial V_{02} aplicado na superfície da amostra é o maior potencial encontrado.

A solução de pH 4 também possui uma grande concentração de íons H^+ , porém, essa concentração não é maior que a concentração da solução anterior. A grande oferta de íons H^+ nessa solução faz com que um maior número de íons H^+ sejam adsorvidos à superfície mas esse número, obviamente, não é maior que o de íons adsorvidos com a solução anterior. O potencial V_{GS} eleva-se a um grande patamar (no exemplo da figura 14 temos $dV_{04} < dV_{02}$ e $dV_{04} > dV_{10}$). Como consequência observaremos na figura 14 que: $V_{04} < V_{02}$ e $V_{04} > V_{10}$.

A solução de pH 10, ao contrário dos dois exemplos anteriores, possui uma grande concentração de íons OH^- . São esses mesmos íons que ficarão adsorvidos à superfície. Como esses íons são carregados negativamente, V_{GS} sofre um decréscimo dV_{10} com relação a V_{Ref} e passa a ter valor negativo ($V_{10} < V_{Ref}$), como mostra a figura 14.

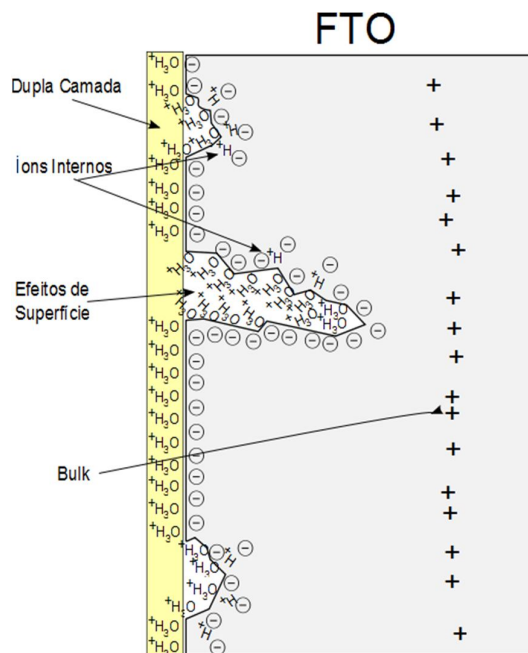


Figura 15 – Distribuição de cargas no filme em todas as regiões do filme de FTO.

A figura 15 acima trás uma visão mais ampliada da distribuição de cargas na superfície e no interior do filme de FTO. Essa figura mostra uma situação mais próxima da real que as situações abordadas nas figuras 9, 10, 11, 12 e 13 acima. Na figura 15 evidenciamos a presença de imperfeições na superfície do filme na forma de buracos. Com isso, notamos a distinção de quatro zonas principais de acúmulo de cargas: a dupla camada, os íons internos, os íons de superfície e os íons do *bulk*.

A dupla camada está em destaque no filme. Trata-se da região que já foi discutida com a ajuda da figura 9 onde íons ou mesmo moléculas d'água se acumulam na região superficial do filme onde não encontramos buracos. Os íons positivos da dupla camada originam o acúmulo de íons negativos no interior do filme como mostra a figura. Por se tratarem de duas camadas distintas, de cargas opostas e separadas por uma certa distância, podemos relacionar seu efeito ao de um capacitor de placas paralelas. Esse capacitor será chamado de capacitor da dupla camada (ou C_{DC}).

Os buracos são defeitos encontrados na superfície do filme. Eles são originados por imperfeições no processo de fabricação dos filmes ou mesmo por processos de corrosão das amostras durante as medidas. São regiões de alta profundidade nos filmes e foram mostradas e discutidas na secção 3.5 anterior com o nome de buraco ou mesmo vale. Esses buracos são facilmente observados na figura 15 acima. Note que eles são preenchidos de íons H_3O^+ . Embora os íons presentes nesses buracos sejam os mesmos acumulados na dupla camada, seus efeitos são diferentes uma vez que tratam-se de efeitos em regiões diferentes do filme (mais internas) e regiões sem a simetria existente na dupla camada. Esses íons também causarão um acúmulo de cargas de sinal negativo na região adjacente

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

interna do filme como mostra a figura, o que também terá o efeito de um capacitor. Como os buracos nada mais são que defeitos na superfície, chamaremos esses capacitores de Capacitores de Superfície (ou C_S).

Ao pensarmos nos íons H^+ apenas como prótons, podemos ter uma noção um pouco melhor sobre sua alta mobilidade dentro de uma solução aquosa. Eventualmente esses prótons podem passar da região da dupla camada e até mesmo dos buracos da superfície penetrando de fato na superfície do filme. Esses íons incrustados dentro do filme também estão em destaque na figura 15 acima e causam o acúmulo de cargas de sinal oposto ainda mais internas que as cargas do capacitor de superfície. Os efeitos desses poucos íons que se incrustam na parte interna do filme podem ser enxergados como um outro capacitor que chamaremos de Capacitor de Íons Internos (ou C_I).

Por fim, observamos um acúmulo de cargas bastante internas no filme que possuem carga positiva em resposta ao acúmulo de cargas negativas na região da superfície interna do filme. Essas cargas do *bulk* do filme também formarão um capacitor com as cargas negativas da superfície interna e esse será chamado de Capacitor do Bulk (ou C_B).

Ao tentarmos aplicar um modelo elétrico RC ao funcionamento de nosso filme, observaremos então a presença de quatro capacitores distintos (C_{DC} , C_S , C_I e C_B) associados em série. O efeito global dessa associação pode ser o de um capacitor equivalente (C_{eq}) que poderia ser calculado da seguinte maneira:

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_{DC}} + \frac{1}{C_S} + \frac{1}{C_I} + \frac{1}{C_B} \quad (10)$$

Contudo, não podemos nos esquecer que o dopante de nosso filme semiconductor é o flúor que agrega ao nosso filme a característica de ser altamente condutor. Esse fato acaba por extinguir os isolantes dos capacitores internos ao filme, e conseqüentemente os capacitores C_I e C_B podem ser tratados apenas como dois resistores de baixa resistência. Logo, o valor do capacitor equivalente pode ser calculado simplesmente como:

$$\frac{1}{C_{eq}} = \frac{1}{C_{DC}} + \frac{1}{C_S} \quad (11)$$

Assim como a literatura vigente sugere^[53,55,56], assumiremos a partir de agora, para uma maior simplicidade de nosso modelo, que ΔpK é constante:

$$\Delta pK = pK_- - pK_+ = -\log\left(\frac{K_-}{K_+}\right) \quad (12)$$

Onde:

$$pK_- = -\log(K_-) \quad (13)$$

$$pK_+ = -\log(K_+) \quad (14)$$

Onde valem os valores de K_+ e K_- definidos pelas equações 7 e 8 respectivamente.

Os parâmetros eletroquímicos da interface solução eletrolítica/filme de FTO podem ser obtidos através de medidas eletroquímicas. No entanto, dados previamente medidos são bastante limitados e poucos são disponíveis para óxidos. É válido ressaltar, contudo, que trata-se de um modelo simplificado da físico-química envolvida. Sendo assim, focaremos nossa atenção no comportamento da resposta de nossa amostra segundo uma variação de pH. Para isso é importante que ΔpK seja constante, o que diretamente mantém a relação entre as taxas de cargas da superfície de nossa amostra constante. Assim sendo, poderemos afirmar que os capacitores C_S e C_{DC} são constantes durante uma medida. Infelizmente não conseguiremos enxergar os efeitos de cada um desses capacitores de maneira individual. Contudo podemos fazer algumas análises quanto ao efeito global causado por ambos.

Ao afirmarmos que C_{DC} e C_S são constantes, estamos afirmando, de uma maneira indireta, que a capacitância C_{eq} também o é. Sabendo disso podemos chegar a alguns cálculos interessantes com a ajuda do cálculo da capacitância dado por:

$$Q = C_{eq} \cdot dV \quad \Rightarrow \quad C_{eq} = \frac{Q}{dV} \quad (15)$$

E:

$$Q = Q_+ + Q_- \quad (16)$$

$$Q_+ = n_H \cdot q \quad (17)$$

$$Q_- = -n_{OH} \cdot q \quad (18)$$

Onde:

$Q_+ \rightarrow$ Total de carga positiva na superfície da amostra;

$Q_- \rightarrow$ Total de carga negativa na superfície da amostra;

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

$n_H \rightarrow$ Quantidade de íons H^+ na superfície da amostra;

$n_{OH} \rightarrow$ Quantidade de íons OH^- na superfície da amostra;

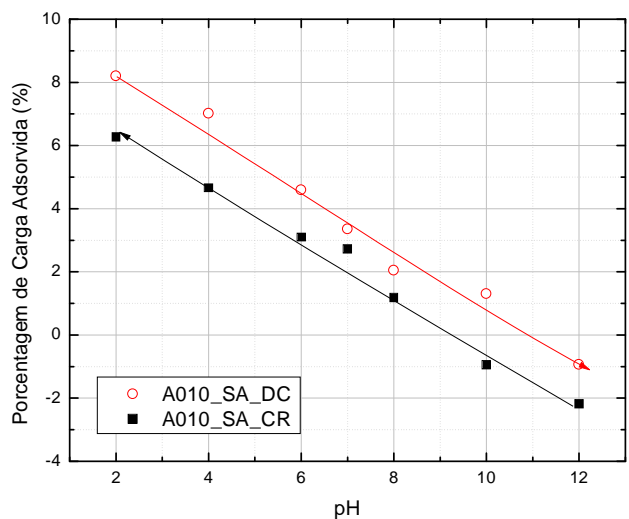
$q \rightarrow$ Carga fundamental ($1,6 \times 10^{-19} C$);

Da equação 15 acima, podemos perceber que qualquer variação dV (ou, conseqüentemente, qualquer variação no valor de V_{GS}) corresponderá a uma variação percentual igual na quantidade de carga Q acumulada na superfície da amostra por conta da atuação de C_{DC} e C_S . Note que a carga Q pode ser dada também pela equação 16 acima. Dessa maneira, uma carga $Q = 0$ não descarta a possibilidade de termos cargas acumuladas na superfície da amostra. Na verdade, $Q = 0$ representa o *p.z.c.* da amostra, ou seja, quando $Q = 0$ teremos $Q_+ = Q_-$ o que significa que temos uma quantidade de íons H^+ adsorvidos na superfície igual à de íons OH^- . Logo, **uma variação percentual positiva de dV** (o mesmo que dV_{02} ou dV_{04} na figura 14) **na superfície da amostra, significa que tivemos uma variação percentual positiva na quantidade de cargas Q_+** (de maneira que $Q > 0$ e $Q_+ > Q_-$). Isso significa que aumentamos percentualmente Q_+ , da mesma maneira que dV , com relação ao valor que Q_+ tinha no *p.z.c.*. Semelhantemente, **quanto tivermos uma variação percentual negativa de dV** (o mesmo que dV_{10} na figura 14) **na superfície da amostra, significa que tivemos uma variação percentual positiva na quantidade de cargas Q_-** (de maneira que $Q < 0$ e $Q_- > Q_+$). Isso significa que aumentamos percentualmente Q_- , da mesma maneira que dV , com relação ao valor que Q_- tinha no *p.z.c.*.

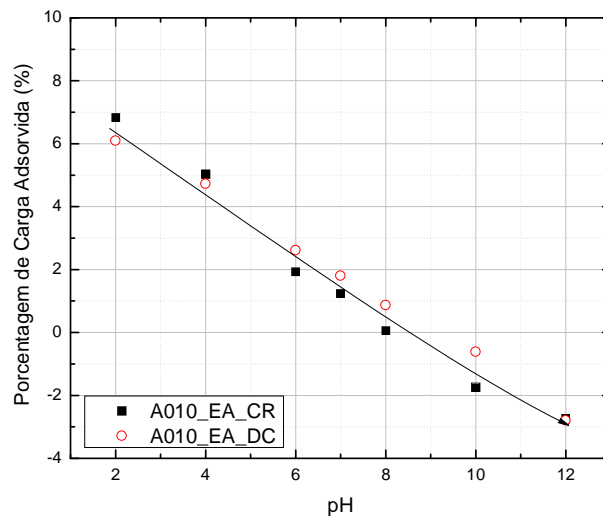
Com base no que discutimos acima para o acúmulo percentual de cargas pudemos quantificar percentualmente a variação de cargas na superfície da amostra (com relação ao *p.z.c.*) em função do pH.

Esses dados serão apresentados nos gráficos 28, 29, 30 e 31 a seguir (***IMPORTANTE: para todos esses próximos gráficos as linhas servem apenas como guia para os olhos não correspondendo a nenhum artifício matemático para suas confecções!***).

Capítulo 3 – Resultados e Discussão



(a) Comparativo para variação de cargas de A010 limpa em solução alcalina para as configurações crescente e decrescente.



(b) Comparativo para variação de cargas de A010 limpa somente em água para as configurações crescente e decrescente.

Gráfico 28 – Variação percentual de cargas para a amostra A010, em diferentes processos de limpeza, em função do pH.

O gráfico 28 apresenta as variações de cargas superficiais na superfície da amostra A010 em função do pH. Em 28-a observamos a situação onde a amostra é limpa em solução alcalina. Nessa condição a amostra estará muito bem limpa de acordo com o que foi explicado com a ajuda da figura 12 acima. Uma amostra muito bem limpa pode diferenciar bem até mesmo pequenas quantidades de cargas adsorvidas em sua superfície. Nota-se pelo gráfico 28-a que, ainda que a limpeza seja a mais bem feita possível, ainda existe um efeito de memória em nossa amostra. Essa afirmação é válida tendo em vista a separação entre os dados para medidas na configuração CR e DC.

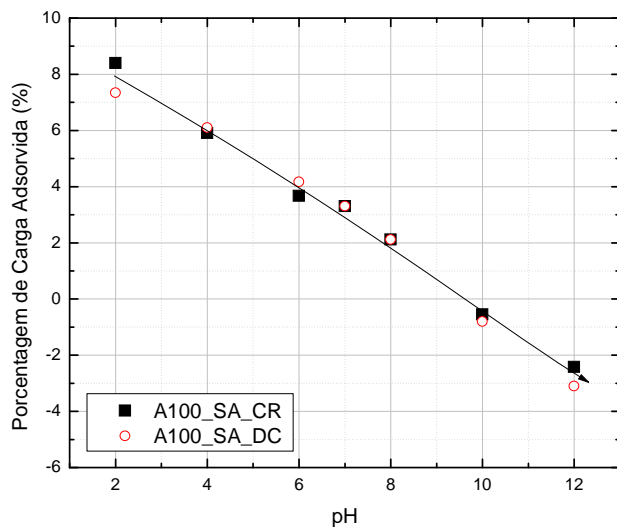
A configuração CR de medida expõe a amostra a uma alta quantidade de íons H^+ logo em sua primeira medida. Por mais rápida que essa a dinâmica de carregamento ou descarregamento dessa amostra pode ser, ela não é suficientemente alta a ponto de a limpeza ser perfeita. Íons H^+ residuais blindam a adsorção de novos íons pela superfície da amostra e prejudica o potencial final V_{GS} . A configuração de medida DC ajuda na limpeza da amostra durante as medidas. As primeiras medidas são feitas em soluções pHs alcalinos. Isso aumenta o tempo de exposição da amostra à soluções alcalinas, o que auxilia a retirada de íons da superfície da amostra. Além disso, aumentamos gradativamente a concentração de íons H^+ a que expomos a amostra, o que evita o efeito de memória da amostra. O resultado final é uma amostra muito bem limpa que pode adsorver, relativamente, uma

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

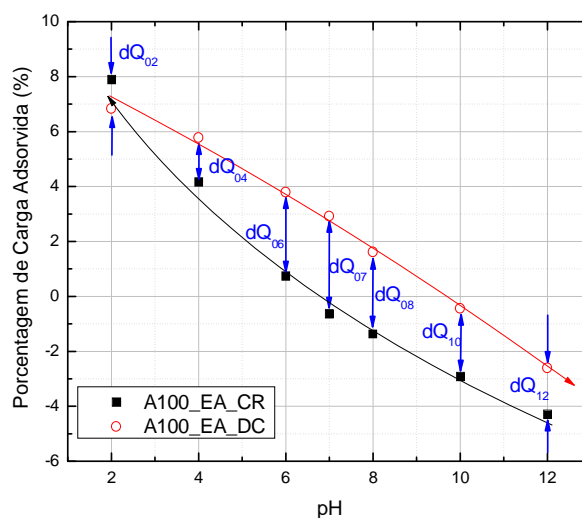
alta quantidade de íons H^+ . Isso é mostrado no gráfico 28-a, onde os dados para a medidas na configuração DC estão sempre acima dos dados para configuração CR.

A situação que vemos no gráfico 28-b é bastante diferente. Nesse gráfico, temos os dados referentes à mesma amostra A010 agora limpa no sistema EA para as configurações CR e DC. Praticamente o que vemos nesse gráfico é que os dados referentes à configuração CR são iguais aos da configuração DC como sugere a linha guia. Logo a amostra A010 não faz uma grande diferenciação entre a configuração a ser utilizada para medida desde que a amostra seja limpa somente em água. Sendo limpa somente em água, a amostra não estará perfeitamente limpa. Contudo, a limpeza em água consegue fazer com que a amostra tenha uma condição inicial de medida (antes de começar cada uma das medidas de um ciclo de medidas) sempre igual. Isso fica demonstrado em sua relativa boa reprodutibilidade dos dados, independentemente de qual seja a configuração de medida (CR ou DC).

Comparando os gráficos 28-a e 28-b notamos que a amostra A010 tende a separar seus dados – frente às diferentes configurações de medidas CR ou DC e um mesmo sistema de limpeza – quando a limpeza é feita em um longo tempo e realizada em uma solução de alto pH. Essa mesma amostra não apresenta separação significativa de seus dados quando a limpeza é realizada de uma maneira rápida e em solução de pH neutro (sistema EA). Ou seja, uma amostra como a A010 que possui alta velocidade para se carregar ou se descarregar (como já salientado em secções anteriores) necessita apenas de uma limpeza em água para que haja reprodutibilidade em seus dados.



(a) Comparativo para variação de cargas de A100 limpa em solução alcalina para as configurações crescente e decrescente.



(b) Comparativo para variação de cargas de A100 limpa somente em água para as configurações crescente e decrescente.

Gráfico 29 – Variação percentual de cargas para a amostra A100, em diferentes processos de limpeza, para medidas nas configurações CR e DC, em função do pH.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

A variação percentual de cargas para a amostra A100 é mostrada nos gráficos 29-a e 29-b acima. Em 29-b temos a situação onde a amostra é submetida à limpeza EA para configurações CR e DC. Como já discutimos amplamente, a configuração DC auxilia no processo de limpeza da amostra, seja para o sistema de limpeza EA ou para o SA, além de aumentar a exposição da amostra a íons H^+ gradativamente. Note, então, no gráfico 29-b, que os dados referentes a essa medida apresentam respostas geralmente maiores para variação de carga percentual que para a configuração de medida CR. Ainda nesse mesmo gráfico, notamos que a distribuição dos dados é bastante linear segundo a linha guia, resultado da organização com que os íons são adsorvidos na amostra. Essa organização só é possível graças a uma boa limpeza da amostra e também a um processo de adsorção mais minucioso conseguido pelo aumento gradativo da concentração de H^+ das soluções medidas.

Ao olharmos para os dados referentes à limpeza EA e configuração CR, observamos algo bastante interessante sobre a diferença que existe na porcentagem de adsorção de cargas na superfície da amostra entre essa configuração e a DC. No caso, como sugere a linha guia para a configuração CR, os dados não se distribuem mais linearmente e sim de maneira a formar um arco com uma leve concavidade para cima. Os dados entre as diferentes configurações estão separados por de uma quantidade percentual de cargas dQ que depende diretamente do pH da solução (ou, como mostra a figura 29-b, $dQ02$ para o pH 2, $dQ04$ para o pH 4 e assim sucessivamente). Com o auxílio de dQ podemos notar que a diferença percentual de cargas vai aumentando gradativamente enquanto medimos soluções de pH ácido, culminando com o seu máximo de diferença no pH 7 ($|dQ02| < |dQ04| < |dQ06| < |dQ07|$). Esse fato ajuda a corroborar a presença de um efeito de memória na amostra. E note ainda que esse efeito de memória diminui gradativamente quando submetemos a amostra a medidas de pHs alcalinos (ou seja, $|dQ08| > |dQ10| > |dQ12|$). Então, o que de fato acontece com a amostra submetida a uma limpeza EA e configuração CR é que inicialmente (antes de iniciarmos o primeiro ciclo de medidas) a amostra se encontrava muito limpa. De tão limpa, a amostra pode fazer uma medida inicial adsorvendo uma grande quantidade de íons (note que mais alta até que a medida na configuração DC). Posteriormente, no entanto, a limpeza EA não foi suficiente para uma retirada adequada de íons residuais dessa amostra. As medidas subsequentes (pH 4 e pH 6) não apresentam a mesma concentração de H^+ como o pH 2 apresenta, contudo, elas possuem uma concentração maior de H^+ que a solução utilizada para limpeza (no caso apenas água). Isso significa que elas ainda podem ampliar o efeito de memória da amostra como de fato acontece. Ao iniciarmos as medidas de pHs alcalinos, ajudamos o processo de limpeza com as medidas. Durante as medidas as soluções de pHs alcalinos retiram gradativamente íons H^+ residuais da superfície da amostra. Como resultado final, observamos que a diferença entre o percentual de cargas adsorvidas na amostra

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

diminui, ou seja, o efeito da memória da amostra, ou ainda, o efeito da blindagem dos íons H^+ diminui. O que vemos então, é que existe um efeito de limpeza auxiliado pelo processo de medida, corroborando o que já havíamos discutido em seções anteriores.

O gráfico 29-a traz os dados da variação percentual de cargas da amostra A100 limpa no sistema SA. Nesse caso, a amostra é submetida sempre a um ótimo processo de limpeza. Como a amostra está muito limpa, não observamos uma separação significativa entre os dados da configuração DC e CR (ou seja, dQ tende a zero). Segundo a linha guia, também observamos que os dados se distribuem de maneira linear, resultado da alta organização que os íons possuem espacialmente ao se adsorverem à superfície.

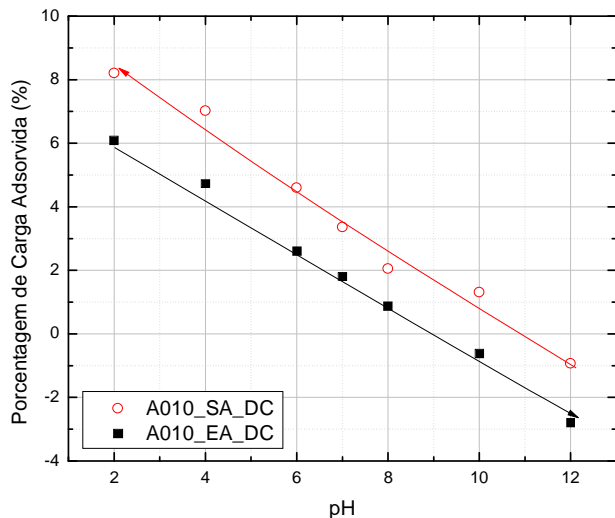
Comparando os gráficos 29-a e 29-b notamos que a amostra A100 tende a separar seus dados – frente às diferentes configurações de medidas CR ou DC e um mesmo sistema de limpeza – quando a limpeza é feita rapidamente apenas em solução de pH neutro. Essa mesma amostra não apresenta separação significativa de seus dados quando a limpeza é realizada em um longo tempo em pH alcalino. Ou seja, uma amostra como a A100 que possui baixa velocidade para se carregar ou se descarregar (como já salientado em seções anteriores) necessita apenas de uma limpeza em solução alcalina para que haja reprodutibilidade em seus dados.

Então, em uma análise mais ampla sobre a diferenciação da quantidade percentual de cargas na superfície das amostras, podemos montar uma tabela bastante simplificada que resume o que discutimos:

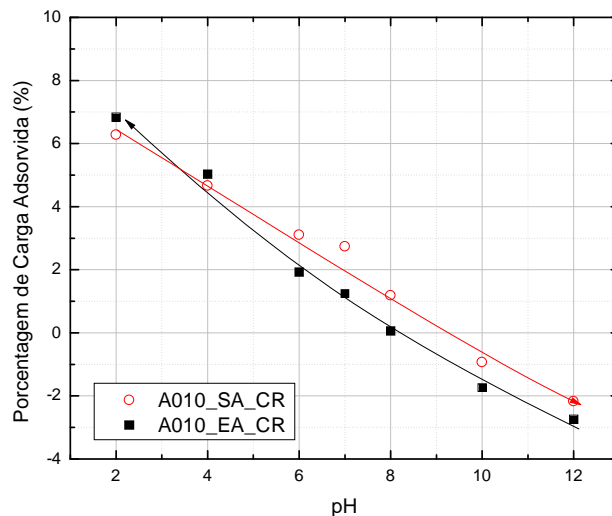
pH de limpeza	Velocidade de carregamento da amostra	Resultado gráfico com relação ao percentual de cargas dQ para as configurações de medida CR e DC
↑	↑	Dados distintos
↓	↓	Dados distintos
↑	↓	Invariável
↓	↑	Invariável

Tabela 7 – resumo comportamental das amostras frente aos processos de limpeza. “↑” representa um valor alto e “↓” representa um valor baixo da grandeza em questão.

Capítulo 3 – Resultados e Discussão



(a) Comparativo para variação de cargas de A010 limpa em solução alcalina e somente em água para configuração de medida decrescente.



(b) Comparativo para variação de cargas de A010 limpa em solução alcalina e somente em água para configuração de medida crescente.

Gráfico 30 – Variação percentual de cargas para a amostra A010 em diferentes processos de limpeza e configuração de medida fixa.

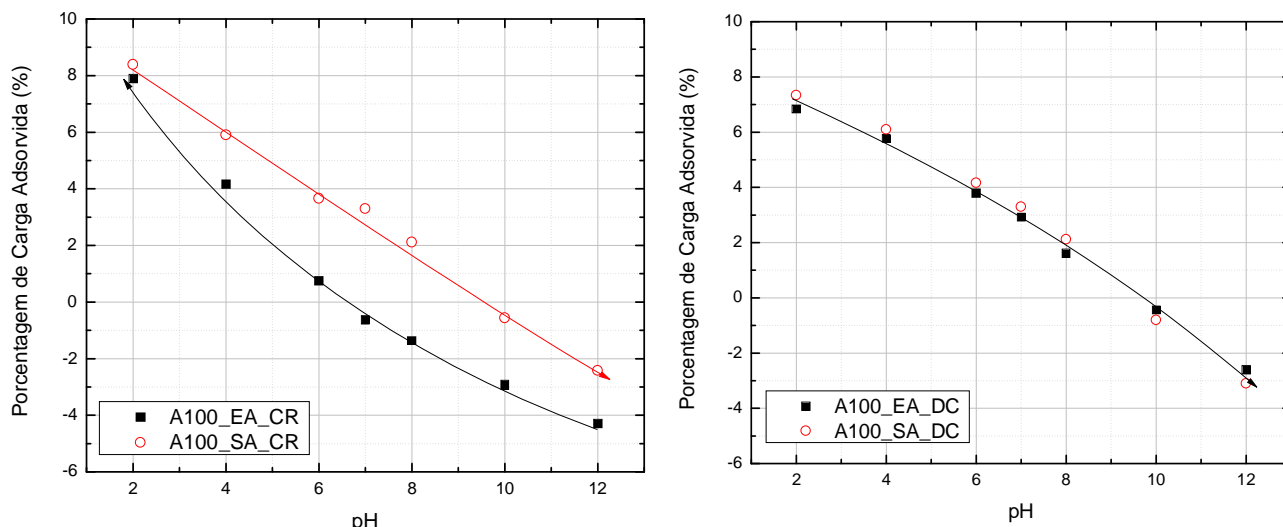
No gráfico 30-a observamos a amostra A010, limpa de diferentes maneiras e medida sempre na configuração DC. A amostra em questão é uma amostra rápida. Ela se limpa facilmente somente em água. Contudo, ainda que essa limpeza seja suficiente para essa amostra, ela não fica completamente limpa quando submetida à limpeza EA. A evidência que utilizamos para essa afirmação é justamente a separação existente entre os dados da porcentagem de carga adsorvida na amostra para os dois casos mostrados nesse gráfico. Os dados para a amostra limpa em solução alcalina possuem sempre uma maior variação de carga dQ que os dados para a amostra limpa somente em água. Outra característica importante que devemos notar é a linearidade que os dados apresentam, resultado de uma boa organização espacial na adsorção de íons H^+ na superfície da amostra.

Para o gráfico 30-b temos a situação onde a amostra A010 é submetida à configuração CR para ambos os sistemas de limpeza (EA e SA). Com a ajuda das linhas guias podemos perceber a tendência que existe das variações de carga dQ serem lineares conforme a mudança de pH quando a amostra é limpa em solução alcalina. Essa mesma tendência não é observada quando a amostra é submetida à limpeza somente em água.

O fato de, no gráfico 30-b, os dados para a limpeza EA se apresentarem acima dos dados para a limpeza SA para os dois primeiros pHs pode ser explicado. Nesse caso devemos analisar a condição inicial da amostra. A amostra se encontrava numa condição inicial mais próxima da ideal antes de se iniciar o ciclo de medidas da limpeza EA. Isso fez com que os dados iniciais dessa medida fossem

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

bastante altos. Contudo, essa amostra se mostrou sensível ao efeito de blindagem (ou memória) imposto por íons H^+ ainda adsorvidos em sua superfície devido a falhas na limpeza feita somente em água. Esse efeito pôde então ser percebido após a medida do pH 4 e perdurou durante o resto das medidas como observamos no gráfico.



(a) Comparativo para variação de cargas de A100 limpa em solução alcalina e somente em água para configuração de medida crescente.

(b) Comparativo para variação de cargas de A100 limpa em solução alcalina e somente em água para configuração de medida decrescente.

Gráfico 31– Variação percentual de cargas para a amostra A100 em diferentes processos de limpeza e configuração de medida fixa.

O gráfico 31-a apresenta a variação percentual de cargas para a amostra A100 na configuração CR para os sistemas de limpeza EA e SA. Como mostra o gráfico com a ajuda das linhas guia, quando a amostra é submetida à limpeza SA notamos que a variação percentual de cargas varia linearmente em função do pH da solução medida. Isso demonstra uma alta organização de distribuição espacial de íons H^+ que evita efeitos de blindagem. Essa linearidade não é observada para essa amostra quando submetida a limpeza em água. Nesse caso notamos, inclusive, uma tendência da variação percentual de cargas se apresentar na forma de uma curva com concavidade para cima, semelhante à curva vista na figura 29-b. As variações de carga dQ para cada um dos pHs se apresentam da mesma forma que já vimos: dQ aumenta enquanto medimos soluções de pHs ácidos até chegarmos ao pH neutro. Ao passarmos às medidas em pHs alcalinos, as próprias soluções de medida auxiliam na limpeza da amostra diminuindo os valores de dQ entre as duas medidas apresentadas no gráfico.

O gráfico 31-b mostra a variação percentual de cargas para a amostra A100 na configuração DC para os sistemas de limpeza EA e SA. Nesse caso, por se tratarem de medidas na configuração DC

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

a amostra passa a ter uma boa condição de limpeza durante todas as medidas ao passo que a concentração de íons H^+ aumenta gradativamente durante as medidas diminuindo o efeito de blindagem causado por esses íons. Note, por fim, que os dados para ambos os sistemas de medida são praticamente idênticos além de apresentarem uma certa linearidade em função do pH. Como já ressaltamos, essa linearidade está ligada à organização com que os íons se distribuem espacialmente sobre a superfície da amostra resultando em um baixo efeito de blindagem.

Segundo a literatura, superfícies planas podem ter um número máximo de cerca de 10^{14} sítios/cm².^[57] Isso significa dizer que, para uma superfície plana podemos agregar a ela até 10^{14} íons a cada centímetro quadrado e, obviamente, superfícies mais rugosas possuem um número maior de sítios.

Na secção 3.5 acima, foram apresentadas as superfícies das amostras A010 e A100. As imagens mostraram que a amostra A010 é mais homogênea e plana que a amostra A100. Agora, vamos admitir as seguintes hipóteses:

- i. A série de amostras A010 é composta por amostras perfeitamente lisas no início de suas atividades, ou seja, A010 possui 10^{14} sítios de cargas disponíveis por centímetro quadrado;
- ii. A série de amostras A100, por ser naturalmente mais rugosa que A010, possui 10^{16} sítios por centímetro quadrado;
- iii. Nossas amostras encontram-se no *p.z.c.*;
- iv. Todos os sítios disponíveis estão ocupados (e graças à hipótese iii, íons H^+ ocupam metade desses e íons OH^- ocupam a outra metade);

Dadas as hipóteses acima, podemos estimar um valor para a variação de carga, em Coulombs, que ocorre na superfície de nossas amostras. Segundo os gráficos 28, 29, 30 e 31 a variação máxima positiva de cargas que podemos encontrar é de cerca de 9% (ou seja, nesse caso 9% representa a variação de Q_+) e a variação máxima negativa é cerca de 4% (ou seja, nesse caso 9% representa a variação de Q_-) sempre com relação ao *p.z.c.*. Logo, teremos as seguintes variações de carga superficial:

Condição superficial da amostra	Número de sítios disponíveis	Variação percentual de cargas	Íon em movimento	Valor líquido de Cargas
A010	10^{14}	4%	OH^-	0,74 μC
A010	10^{14}	9%	H^+	1,66 μC

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

Condição superficial da amostra	Número de sítios disponíveis	Variação percentual de cargas	Íon em movimento	Valor líquido de Cargas
A100	10^{16}	5%	OH ⁻	74,00 μC
A100	10^{16}	9%	H ⁺	166,00 μC

Tabela 8 – Variação estimada de cargas superficiais segundo valor teórico de sítios disponíveis

Segundo a tabela, podemos ter uma variação de até 166 μC na quantidade de cargas positivas e cerca de 74 μC na quantidade de cargas negativas de nossas amostras em um estado rugoso (quando já sofreu um processo de corrosão mas ainda continua funcional) e cerca de 1,66 μC na quantidade de cargas positivas e cerca de 0,74 μC para amostras lisas (num estado inicial perfeito com relação à superfície) dadas as condições impostas.

Logo, pudemos calcular e visualizar de uma maneira quantitativa percentual (ainda que não seja a quantidade total de cargas sobre a superfície) a variação de cargas superficiais com relação à quantidade de cargas no *p.z.c.*. Nessa visualização, corroboramos diversas análises do funcionamento das amostras como é o caso da rapidez das amostras com relação ao carregamento ou descarregamento de suas superfícies e também quanto a efeitos de diferentes sistemas de limpeza.

Segundo nossa proposta para a dinâmica de íons na superfície da amostra, mostramos com a ajuda dos gráficos de variação percentual de cargas (gráficos 28, 29, 30 e 31) como pode estar sendo feita a retirada de íons H⁺ da superfície das amostras bem como a adsorção desses mesmos íons e em qual quantidade (de maneira estimada).

Lembramos também que o resultado mais conveniente para a resposta da amostra, além de ter ótima amplitude (alto valor de corrente) e alta sensibilidade (alto valor de variação percentual e líquida de cargas) é aquele possibilita a reprodutibilidade dos resultados, independente de qual seja a maneira que os dados são coletados. Ou seja, buscamos respostas para as amostras como as encontradas nos gráficos 28-b (A010), 29-a (A100) e 30-b (A100). Nesses casos, ainda que haja uma variação de algum parâmetro os dados são reprodutíveis (note como existe apenas uma linha guia indicando que os dados são praticamente iguais). Dentre os gráficos citados, destacamos os gráficos 28-b e 29-a por demonstrarem, além do já dito, uma boa linearidade de variação de carga em função do pH da solução. Dessa maneira, podemos transformar a resposta do sensor em seu pH correspondente pela simples multiplicação do resultado por um fator de conversão associado à inclinação da reta.

Com base no que foi exposto, podemos concluir, então, que a melhor amostra analisada nesse trabalho é a amostra A100 sempre sendo limpa no sistema SA, como sugerem o gráfico 29-a e a tabela

Capítulo 3 – Resultados e Discussão

7 acima que chegou a uma corrente de saturação de cerca de **5,0±0,1mA** e sensibilidade de **57±3mV/pH**, corroborando o que já vimos na secção 3.4 anterior.

Capítulo 4 – Conclusão:

Nesse trabalho, fizemos um estudo da caracterização de sensores fabricados por meio de filmes finos de FTO depositados em substrato de vidro pela técnica de *spray pyrolysis*. Segundo nossos testes, os filmes de FTO mostraram boa sensibilidade a íons H^+ e OH^- dispersos em soluções aquosas. No entanto, a resposta do sensor a tais íons se mostrou influenciável por diferentes variáveis que devem ser melhor controladas em procedimentos futuros.

Uma dessas variáveis é a *configuração de medida*. Segundo o que mostramos, diferentes configurações de medidas podem influenciar de maneira positiva ou negativa diferentes amostras. São poucos os artigos disponíveis que deixam explícita a configuração de medida adotada em seus experimentos. Portanto, essa deve passar a ser uma prática obrigatória para artigos futuros mais completos.

Outro fator que observamos ser importante é a *influência que a luz pode causar* nos dados. Embora não tenhamos nos aprofundado nesse quesito, observamos que a luz também pode influenciar de forma positiva ou negativa a resposta final apresentada pelo experimento. Esse também deve ser um ponto abordado com bastante clareza em artigos futuros. Deve-se explicitar qual a situação em que a amostra foi medida, na presença de luz, na ausência da luz, durante uma variação de luz etc. Nossa sugestão para esse quesito é de que se não se dispõe de bons meios para assegurar uma exposição constante à luz durante o experimento, essa exposição deve ser evitada com o total isolamento do experimento frente à luz.

Observamos também, que diferentes *sistemas de limpeza* interferem na quantidade de cargas superficiais residuais que a amostra apresentará antes de cada medida. O grau de limpeza da amostra determinará ainda se o efeito de blindagem causado pelas cargas residuais será ou não significativo. O sistema de limpeza mais eficiente dependerá diretamente da amostra que será utilizada no procedimento experimental. Esse é um outro quesito que não é abordado pela literatura atual.

A análise sobre a resistividade da amostra não pode ser feita sem um atrelamento direto à morfologia da mesma. O estudo em questão não pode ser conclusivo já que não temos um universo muito vasto de amostras para serem analisadas. Contudo, observamos que parece existir uma tendência de amostras menos resistivas, e conseqüentemente mais espessas, serem amostras que apresentam superfície mais homogênea. Essas amostras, por conta de sua homogeneidade superficial, apresentam a característica de serem rápidas quanto ao carregamento e descarregamento de suas superfícies com íons H^+ ou OH^- . Amostras de alta resistividade de folha, ao contrário, se apresentaram menos espessas e mais heterogêneas superficialmente, quando comparadas com amostras de baixa resistência de folha.

Capítulo 4 – Conclusão

Consequentemente, essas amostras são bastante lentas quanto ao carregamento e quanto ao descarregamento de íons H^+ e OH^- em sua superfície.

Ao analisarmos a diferença morfológica que existe entre amostras funcionais, virgens e mortas podemos concluir que existe um processo de desagregação (ou também chamado de evolução) temporal das amostras. Isso sugere que as amostras estão em constante evolução temporal conforme as medidas ocorrem, como sugerem as análises das imagens de MEV. Suas superfícies são corroídas durante o processo de medida, o que pode extinguir sinais viáveis produzidos pela amostra.

Nesse trabalho, mostramos também que os autores de artigos atuais poderiam melhorar bastante seus trabalhos com uma descrição mais completa dos procedimentos experimentais adotados. Ao não relatarem de maneira explícita como eles fizeram as limpezas de suas amostras durante as medidas (qual o pH da solução utilizada, durante quanto tempo ela foi utilizada, de que maneira se deu essa limpeza), qual era a condição de exposição da amostra à luz (se exposta, qual a intensidade de luz e se essa variou ou não), quantos ciclos de coletas de dados foram adquiridos (apenas um ou os dados são a média de diversas coletas) e qual a sequência de medida das soluções, ampliam-se as margens para a análise incorreta dos dados coletados. Além disso, torna-se impossível a comparação direta de resultados de diferentes autores pois, não se sabendo exatamente de que maneira esses parâmetros foram controlados, não se pode reproduzir o experimento em outro laboratório.

Descrevendo os experimentos como propomos nesse trabalho, os problemas relatados para os artigos da literatura serão solucionados. É o caso do uso da amostra mais resistiva limpa no sistema de solução alcalina. Como vimos, a variação percentual de cargas é uma das mais amplas indo de -3% a 8% (variação essa que está ligada à sensibilidade da amostra) e os dados para as diferentes configurações de medida (crescente ou decrescente) não mostraram nenhuma diferença significativa em relação à variação percentual de cargas para cada pH. A segunda opção que deixamos é o uso da amostra menos resistiva limpa no sistema em água. Vimos que essa amostra não apresentou variação significativa de seus dados coletados em diferentes configurações de medida para esse sistema de limpeza e sua variação percentual de cargas em função do pH foi de cerca de -3% a 6%.

Por fim, fizemos uma proposição sobre a dinâmica de carregamento e descarregamento das amostras. Segundo essa proposição pudemos calcular de maneira quantitativa a variação de cargas que pode existir na superfície da amostra com relação ao *p.z.c.*. Percentualmente, segundo nossa proposta, as amostras medidas podem ter uma variação no seu balanço de cargas positivas de até 9% com relação à quantidade dessas cargas encontradas no *p.z.c.*. Mostramos também que a variação de cargas negativas pode chegar a um máximo de até 4% quando comparada à quantidade de carga existente no *p.z.c.*.

Referências

- [1] Yalow R.S., Berson S.A., **Assay of plasma insulin in human subjects by immunological methods**, *Nature*, 184 (1959), 1648-1649.
- [2] Karnaukh, N.A., **Biosensor Made Of Electroconductive Paper To Measure Respiratory Activity**, *Kosmicheskaya Biologiya I Aviakosmicheskaya Meditsina*, 8 (1974), p. 82-84
- [3] Sugimoto L., **Biossensores: de tão simples e baratos, as pessoas desconfiam**, *Jornal da Unicamp*, 232 (2003), p.8.
- [4] Asha Chaubey, B.D. Malhotra, **Mediated Biosensors**, *Biosensors & Bioelectronics* 17 (2002) p. 441-456.
- [5] Monitoramento de água. Disponível em: <<http://www.biomon.com/biosenso.html>>. Acesso em 10 jan. 2011.
- [6] Detectores de glicose. Disponível em: <<http://docnews.diabetesjournals.org/content/1/1/15.full>>. Acesso em 10 jan. 2011.
- [7] Universitat Autònoma de Barcelona (UAB). Disponível em: <<http://www.uab.es/servlet/Satellite?cid=1096481466574&pagename=UABDivulga%2FPage%2FTemplatePageDetallArticleInvestigar¶m1=1179901814052>>. Acesso em: 10 jan. 2011.
- [8] Early Warning. Disponível em: <<http://www.earlywarninginc.com/>>. Acesso em 10 jan. 2011.
- [9] Dalmay C., Pothier A., Blondy P., Lalloue F., Jauberteau M., **Label free bio sensing method using radio Frequencies spectroscopy for cell detection and Discrimination**, *BIODEVICES 2009, Proceedings of the International Conference on Biomedical Electronics and Devices, Porto – Portugal January 14 – 17, 2009*
- [10] B. A. Cornell, V. L. B. Braach-Maksvytis, L. G. King, P. D. J. Osman, B. Raguse, L. Wiczorek & R. J. Pace, **A biosensor that uses ion-channel switches**, *Nature*, VOL 387, 5 JUNE 1997, p. 581 - 583
- [11] Thorsten Fischer, Ashutosh Agarwal and Henry Hess, **A smart dust biosensor powered by kinesin motors**, *Nature Nanotechnology*, VOL 4, MARCH 2009, p. 162 - 166
- [12] **A DNA biosensor based on the electrocatalytic oxidation of amine by a threading intercalator**, *Analytica Chimica Acta*, Volume 636, Issue 1, 16 March 2009, p. 77-82
-

Referências

- [13] Malhotra B. D., Turner A. P. F. (eds). **Advances in biosensors: Perspectives in Biosensors.** Stamford, Connecticut USA. Vol 5. 2003. 186 p.
- [14] Che X., Yuan R., Chai Y.Q., Li J.J., Song Z.J., Li W.J., **Amperometric glucose biosensor based on Prussian blue-multiwall carbon nanotubes composite and hollow PtCo nanochains**, *Electrochimica Acta*, 55 (2010), p. 5420-5427.
- [15] Chen J. C., Chou J. C., Sun T. P., Hsiung S. K., **Portable urea biosensor based on the extended-gate field effect transistor**, *Sensors and Actuators B*, 91 (2003), p. 180–186
- [16] Mulchandani A., Rogers K. R. (eds), **Enzyme and Microbial Biosensors: Techniques and Protocols.** Totowa, New Jersey USA. (1998) 264 p.
- [17] Joshi P., Joshi H.C., Sanghi S.K, Kundu S., **Immobilization of monoamine oxidase on eggshell membrane and its application in designing an amperometric biosensor for dopamine**, *Microchimica Acta*, 169 (2010), p. 383-388.
- [18] Zou Y., Xiang C., Sun L., Xu F., **Amperometric glucose biosensor prepared with biocompatible material and carbon nanotube by layer-by-layer self-assembly technique**, *Electrochimica Acta*, 53 (2008), p. 4089–4095.
- [19] Lupu A., Valsesia A., Bretagnol F., Colpo P., Rossi F., **Development of a potentiometric biosensor based on nanostructured surface for lactate determination**, *Sensors and Actuators B*, 127 (2007), p.606–612.
- [20] Tymecki L., Koncki R., **Thick-film potentiometric biosensor for bloodless monitoring of hemodialysis**, *Sensors and Actuators B*, 113 (2006), p. 782–786.
- [21] Liao C. W., Chou J. C., Sun T. P., Hsiung S. K., and Hsieh J. H., **Preliminary Investigations on a New Disposable Potentiometric Biosensor for Uric Acid**, *IEEE Transactions On Biomedical Engineering*, 53 (2006), p. 1401-1408.
- [22] Liao C.W., Chou J.C., Sun T.P., Hsiung S.K., Hsieh J.H., **Preliminary investigations on a glucose biosensor based on the potentiometric principle**, *Sensors and Actuators B*, 123 (2007) p. 720–726.
- [23] Hnaïen M., Lagarde F., Jaffrezic-Renault N., **A rapid and sensitive alcohol oxidase/catalase conductometric biosensor for alcohol determination**, *Talanta*, 81 (2010), p. 222–227.
- [24] Hnaïen M., Hassen W. M., Abdelghani A., Cotte S., Leonard D., Bessueille F., Jaffrezic-Renault N., **A conductometric biosensor for the estimation of the number of cleaving sites in peptides and proteins**, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009), p. 165–168.
-

Referências

- [25] Thévenot D. R., Toth K., Durst R. A., Wilson G. S. (*International Union Of Pure And Applied Chemistry*), **Electrochemical Biosensors: Recommended Definitions And Classification**, Pure And Applied Chemistry, 71 (1999), p. 2333-2348.
- [26] Li-Juan Ou, Pei-Yan Jin, Xia Chu, Jian-Hui Jiang, and Ru-Qin Yu, **Sensitive and Visual Detection of Sequence-Specific DNA-Binding Protein via a Gold Nanoparticle-Based Colorimetric Biosensor**, Analytical Chemistry, 82 (2010), p. 6015-6024
- [27] S. M. Sze, K. Ng. Kwok, **Physics of Semiconductor Devices**, Hoboken, New Jersey USA, Third Edition, (2007), 815 p.
- [28] Bergveld P., **Development, Operation, And Application Of Ion-Sensitive Field-Effect Transistor As A Tool For Electrophysiology**, IEEE Transactions On Biomedical Engineering, 19 (1972), p. 342-351.
- [29] Sharon E., Freeman R., Willner I., **Detection of Explosives Using Field-Effect Transistors**, Electroanalysis, 21 (2009), p. 2185-2189.
- [30] Sandifer J.R., Voycheck J.J., **A Review of Biosensor and Industrial Applications of pH-ISFETs and an Evaluation of Honeywell's "DuraFET"**, Mikrochimica Acta, 131 (1999), p. 91-98.
- [31] Poghosian A.S., **Method of fabrication of ISFET-based biosensors on an Si-SiO₂-Si structure**, Sensors and Actuators B, 44 (1997), p. 361-364.
- [32] Cohen R.M., Huber R.J., Janata J., Ure R.W., Moss S.D., **Study Of Insulator Materials Used In Isfet Gates**, Thin Solid Films, 53 (1978), p. 169-173.
- [33] David L. Nelson, Michael M. Cox, Lehninger Princípios de Bioquímica. Nova Iorque, Nova Iorque EUA. 1009 p.
- [34] Massaferaa M. P., Torresi S. I. C., **Urea amperometric biosensors based on a multifunctional bipolymeric layer: Comparing enzyme immobilization methods**, Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 137, Issue 2, 2 April 2009, p. 476-482
- [35] Ansari S.G., Ansari Z.A., Seo H.K., Kim G.S., Kim Y.S., Khang G., Shin H.S., **Urea sensor based on tin oxide thin films prepared by modified plasma enhanced CVD**, Sensors and Actuators B-Chemical, 132, (2008), p. 265-271
- [36] Takaoka H, Yasuzawa M, **Fabrication of an Implantable Fine Needle-Type Glucose Sensor Using gamma-Polyglutamic Acid**, Analytical Sciences, 26 (2010), p. 551-555,.
-

Referências

- [37] Asif M.H., Ali S.M.U., Nur O, Willander M., Brannmark C., Stralfors P., Englund U.H., Elinder F., Danielsson B., **Functionalised ZnO-nanorod-based selective electrochemical sensor for intracellular glucose**, *Biosensors & Bioelectronics*, 25 (2010), p. 2205-2211,
- [38] Ryu J., Kim H., Lee S., Hahn H.T., Lashmore D., Carbon Nanotube Mat as Mediator-Less Glucose Sensor Electrode, **Journal of Nanoscience and nanotechnology**, 10 (2010) , p. 941-947,
- [39] Batista P. D. 2008. **Dispositivos semicondutores a partir de óxidos de estanho e zinco**. Tese de doutorado Departamento de Física e Matemática da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP Ribeirão Preto
- [40] Batista PD, Mulato M., **ZnO extended-gate field-effect transistor as pH sensors**, *Applied Physics Letter* 87, (2005), p. 1435508-3.
- [41] Batista P. D, Graeff C. F. de O., Fernandez F. J. R., Marques F. das C., Mulato M, **SnO2 Extended Gate Field-Effect Transistor as pH sensor**, *Brazilian Journal of Physics*, vol 36, no. 2A, 2006, p. 478 – 481.
- [42] Chi L., Chou J., Chung W., Sun T., Hsiung S., **Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane**, *Materials Chemistry and Physics*, 63 (2000), p. 19–23.
- [43] Guerra E.M., Mulato M., **Synthesis and characterization of vanadium oxide/hexadecylamine membrane and its application as pH-EGFET sensor**, *Journal Of Sol-Gel Science And Technology*, 52 (2009), p. 315-320.
- [44] Guerra E.M., Silva G.R., Mulato M., **Extended Gate Field Effect Transistor Using V2O5 Xerogel Sensing Membrane By Sol-gel Method**, *Solid State Sciences*, 11 (2009), p. 456-460.
- [45] Silva G. R., **Desenvolvimento de bio-sensores utilizando filmes finos semicondutores nanoestruturados**, Tese de doutorado Departamento de Física e Matemática da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras – USP Ribeirão Preto (2009)
- [46] Umar A., Singh P., Al-Ghamdi A. A., Al-Heniti S., **Direct Growth of ZnO Nanosheets on FTO Substrate for Dye-Sensitized Solar Cells Applications**, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (2010), p. 6666–6671.
- [47] Purushothaman K.K., Dhanashankar M., Muralidharan G., **Preparation and characterization of F doped SnO2 films and electrochromic properties of FTO/NiO films**, *Current Applied Physics*, 9 (2009), p.67–72.
- [48] Subramanian N.S., Santhi B., Sundareswaran S., Venkatakrishnan K.S., **Studies on spray deposited SnO2, Pd : SnO2 and F : SnO2 thin films for gas sensor applications**, *Synthesis And Reactivity In Inorganic Metal-Organic And Nano-Metal Chemistry*, 36 (2006), p.131-135.
-

- [49] Thangaraju B., **Structural and electrical studies on highly conducting spray deposited fluorine and antimony doped SnO₂ thin films from SnCl₂ precursor**, Thin Solid Films, 402 (2002), p.71–78.
- [50] Rakhshani A. E., Makdisi Y., Ramazaniyan H. A., **Electronic and optical properties of fluorine-doped tin oxide films**, Journal Of Applied Physics, 83 (1998), p.1049-1057.
- [51] Haacke G., **New figure of merit for transparent conductors**, Journal of Applied Physics, 47 (1976), p.4086-4089.
- [52] Athwal I.S., Bedi R.K., **Optical transmission of fluorine-doped tin oxide films**, Solid-State Electronics, 28 (1985), p. 1165.
- [53] Bergveld P., **Thirty Years of ISFETOLOGY What Happened In The Past 30 Years And What May Happen In The Next 30 Years**, Sensors and Actuators B, 88 (2003), p. 1–20.
- [54] Liao H.K., Chi L.L., Chou J.C., Chung W.Y., Sun T.P., Hsiung S.K., **Study on pH_{pzc} and surface potential of tin oxide gate ISFET**, Materials Chemistry and Physics, 59 (1999), p. 6-11.
- [55] Fung C.D., Cheung P.W., Ko W.H., **A generalized theory of an electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistor**, IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES, 33, (1986), p. 8-18.
- [56] Yates D.E., Levine S., Healy T.W, **Site-Binding Model Of Electrical Double-Layer At Oxide-Water Interface**, Journal Of The Chemical Society-Faraday Transactions I, 70 (1974), p.1807-1818.
- [57] Brattain W. H., Shockley W., **Density of Surface States on Silicon Deduced from Contact Potential Measurements**, Physical Review, 72 (1947), p. 345–345.
-



Data sheet acquired from Harris Semiconductor
SCH5018C – Revised September 2003

CMOS Dual Complementary Pair Plus Inverter

High-Voltage Types (20-Volt Rating)

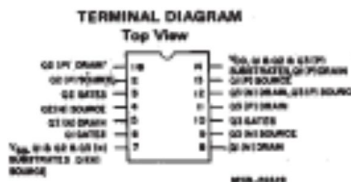
■ CD4007UB types are comprised of three n-channel and three p-channel enhancement-type MOS transistors. The transistor elements are accessible through the package terminals to provide a convenient means for constructing the various typical circuits as shown in Fig. 2.

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, M96, and NSR suffixes), and 14-lead thin shrink small-outline packages (PW and PWR suffixes).

Applications:

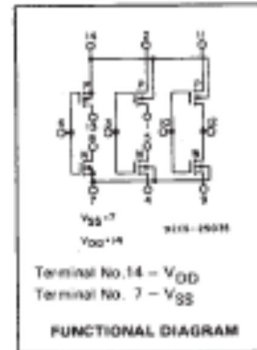
- Extremely high-input impedance amplifiers
- Shapers
- Inverters
- Threshold detector
- Linear amplifiers
- Crystal oscillators



CD4007UB Types

Features:

- Standardized symmetrical output characteristics
- Medium Speed Operation – $t_{pHL}, t_{pLH} = 30$ 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 μ A 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

CHARACTERISTIC	CONDITIONS			LIMITS AT INDICATED TEMPERATURES (°C)							UNITS
	V_D (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	μ A
	–	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	1.6	1.5	1.1	0.9	1.3	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	–	
	9.5	0.10	10	-1.6	-1.5	-1.1	-0.9	-1.3	-2.6	–	
	13.5	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	
	13.5	–	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	–	$\pm 10^{-5}$	± 0.1	μ A

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 ±10mA

POWER DISSIPATION PER PACKAGE (P_D):
 For T_A = -55°C to +100°C 500mW
 For T_A = +100°C to +125°C Derate Linearly at 12mW/°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°C to +125°C

STORAGE TEMPERATURE RANGE (T_{stg}) -65°C to +150°C

LEAD TEMPERATURE (DURING SOLDERING):
 At distance 1/16 ± 1/32 inch (1.58 ± 0.79mm) from case for 10s max +265°C

DYNAMIC ELECTRICAL CHARACTERISTICS at T_A = 25°C; Input t_p, t_f = 20 ns, C_L = 50 pF, R_L = 200 KΩ

CHARACTERISTIC	CONDITIONS	LIMITS		UNITS	
		V _{DD} Volts	Typ.		Max.
Propagation Delay Time:	t _{PHL} , t _{PLH}	5	55	110	ns
		10	30	60	
		15	25	50	
Transition Time	t _{rHL} , t _{rLH}	5	100	200	ns
		10	50	100	
		15	40	80	
Input Capacitance	C _{IN}	Any Input	10	15	pF

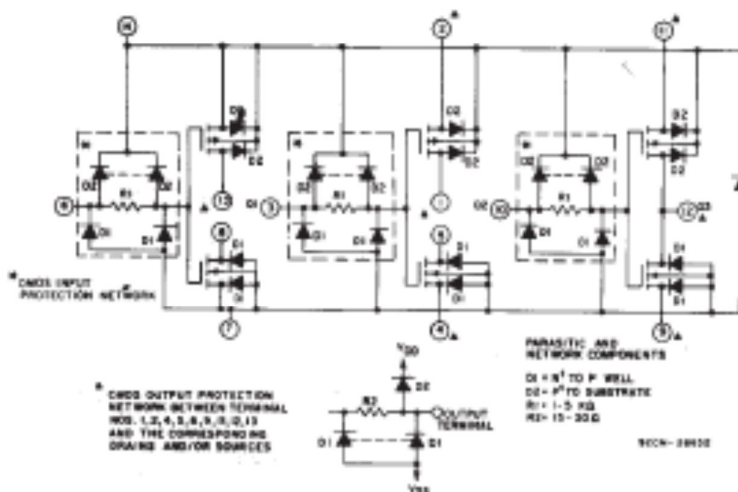


Fig 1 – Detailed schematic diagram of CD4007UB showing input, output, and parasitic diodes.

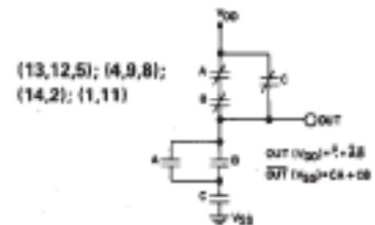
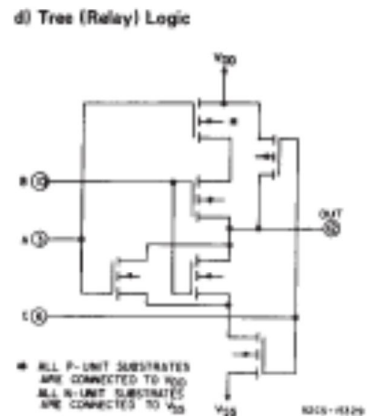
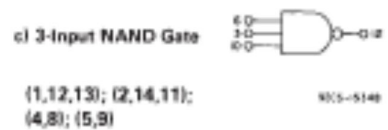
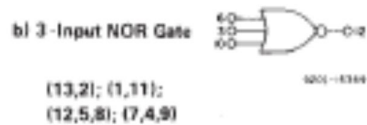
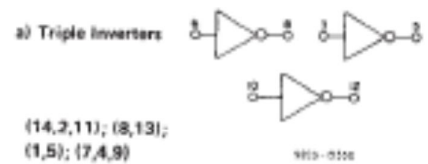
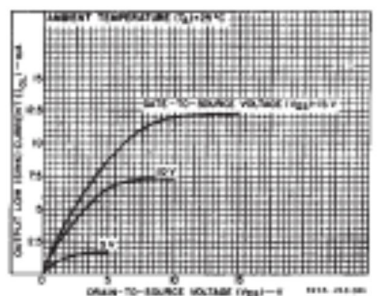
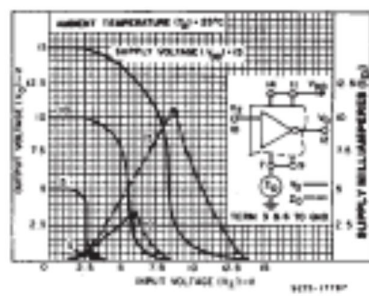
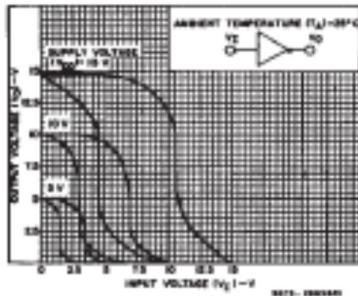
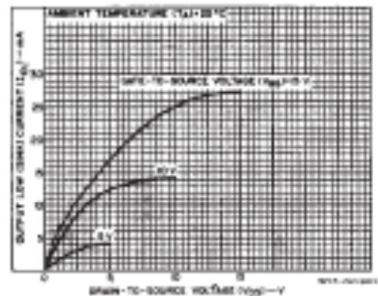
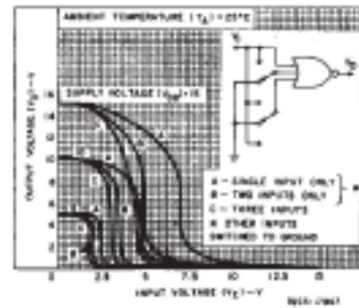
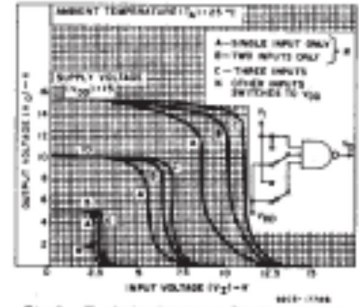
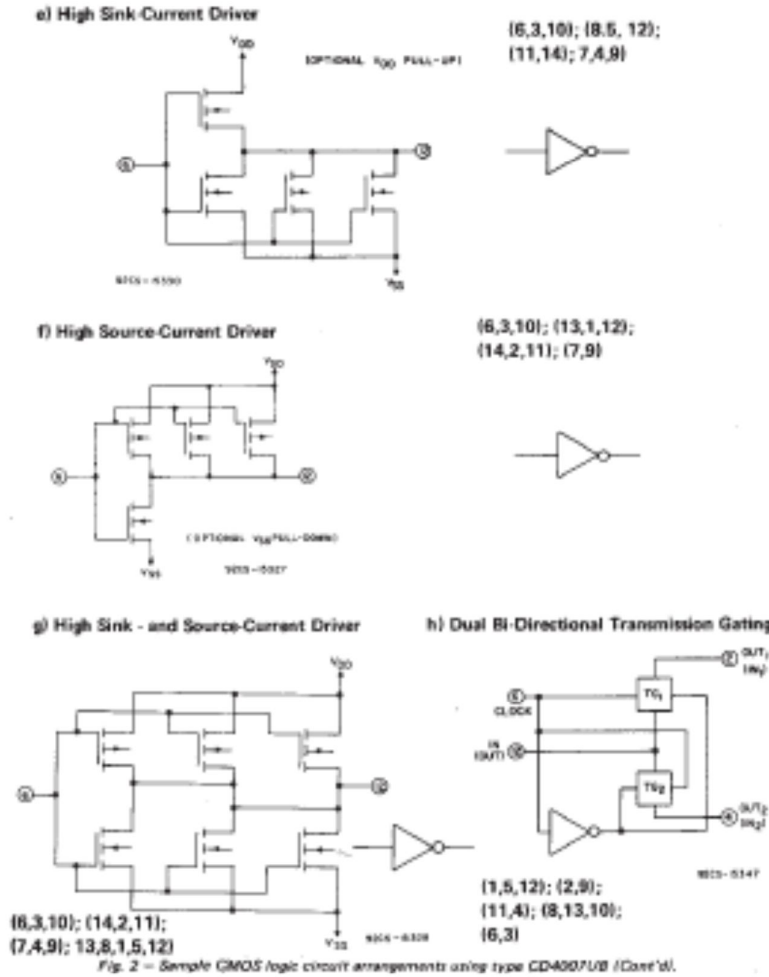


Fig 2 – Simple CMOS logic circuit arrangements using type CD4007UB.

CD4007UB Types



CD4007UB Types

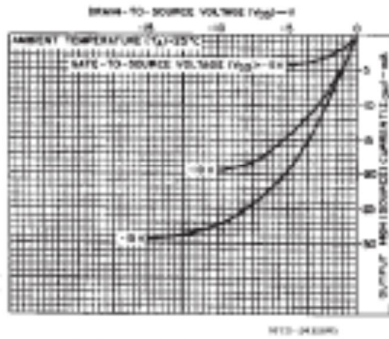


Fig. 9 - Typical output high (source) current characteristics.

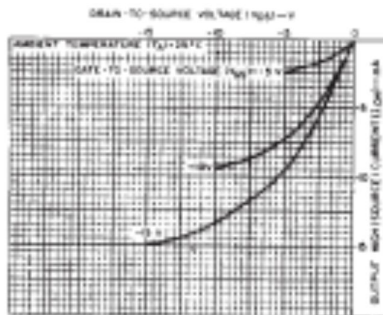


Fig. 10 - Minimum output high (sourced) current characteristics.

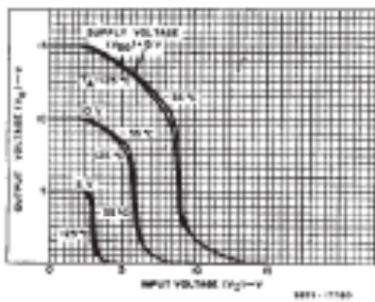


Fig. 11 - Typical voltage-transfer characteristics as a function of temperature.

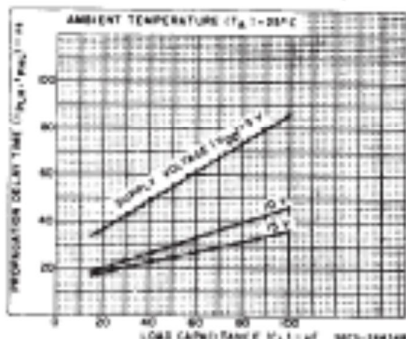


Fig. 12 - Typical propagation delay time vs. load capacitance.

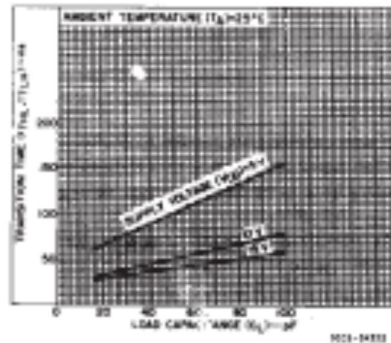


Fig. 13 - Typical transition time vs. load capacitance.

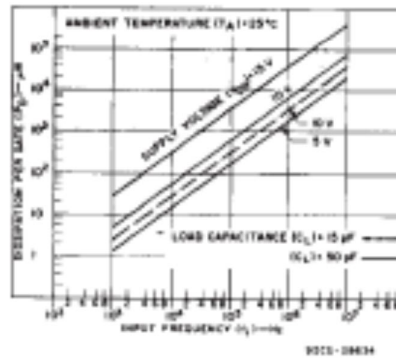


Fig. 14 - Typical dissipation vs. frequency characteristics.

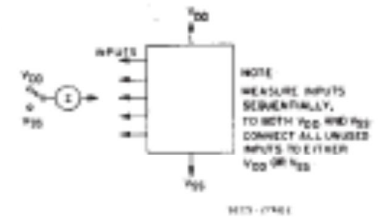


Fig. 15 - Input current test circuit.

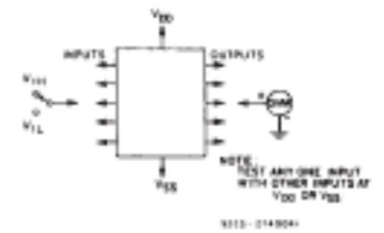


Fig. 16 - Input voltage test circuit.

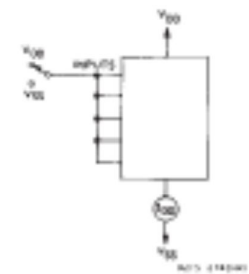
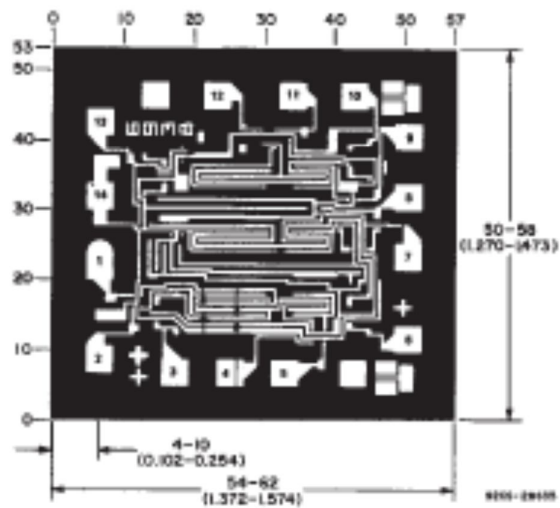


Fig. 17 - Quiescent device current test circuit.



DIMENSIONS AND PAD LAYOUT FOR CD4007UBH

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



PACKAGE OPTION ADDENDUM

28-Feb-2005

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/product/content> 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.

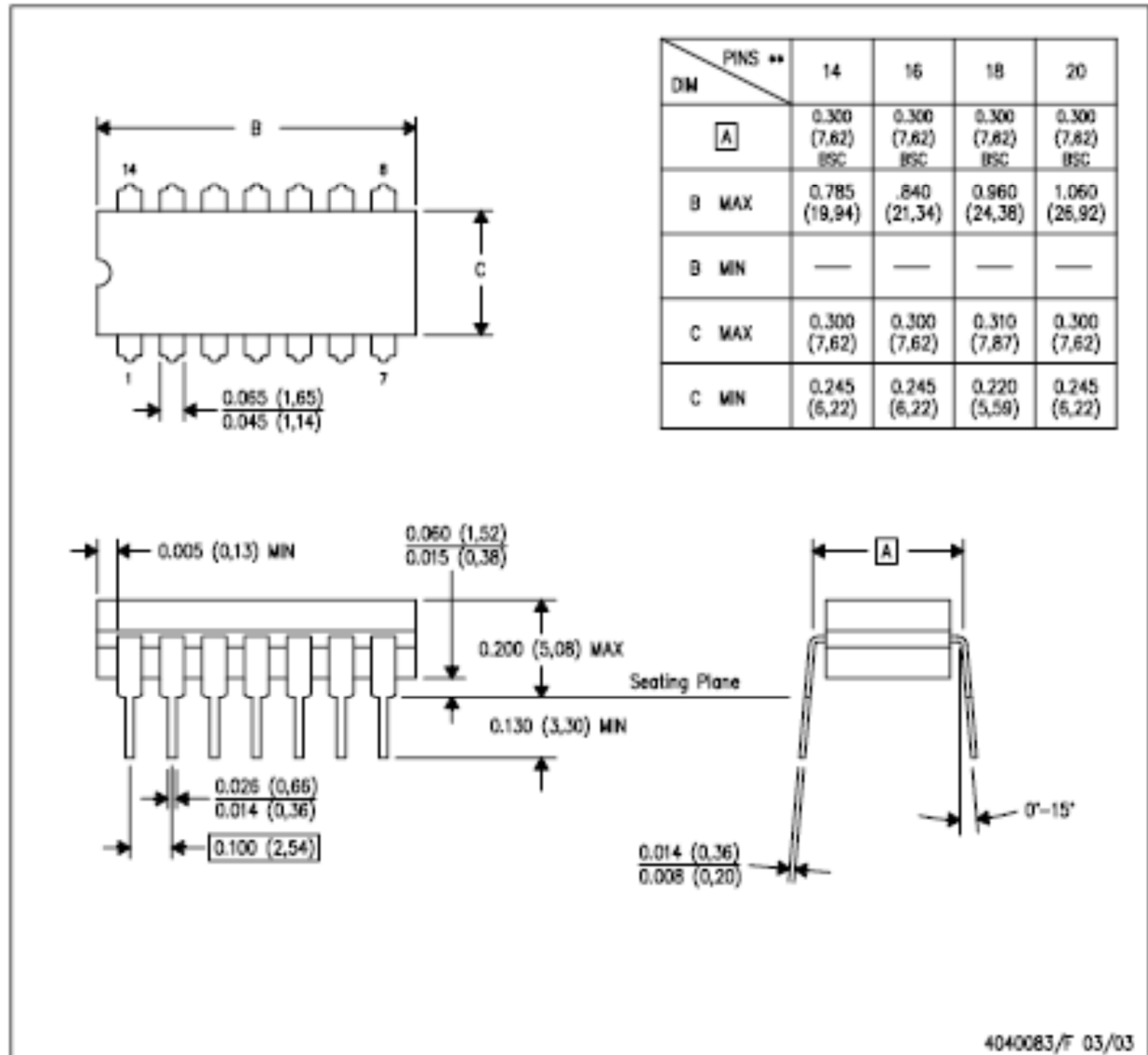
Important Information and Disclaimer:The information provided on this page represents TI's knowledge and belief as of the date that it is provided. TI bases its knowledge and belief on information provided by third parties, and makes no representation or warranty as to the accuracy of such information. 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 CAS 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**)

CERAMIC DUAL IN-LINE PACKAGE

14 LEADS SHOWN

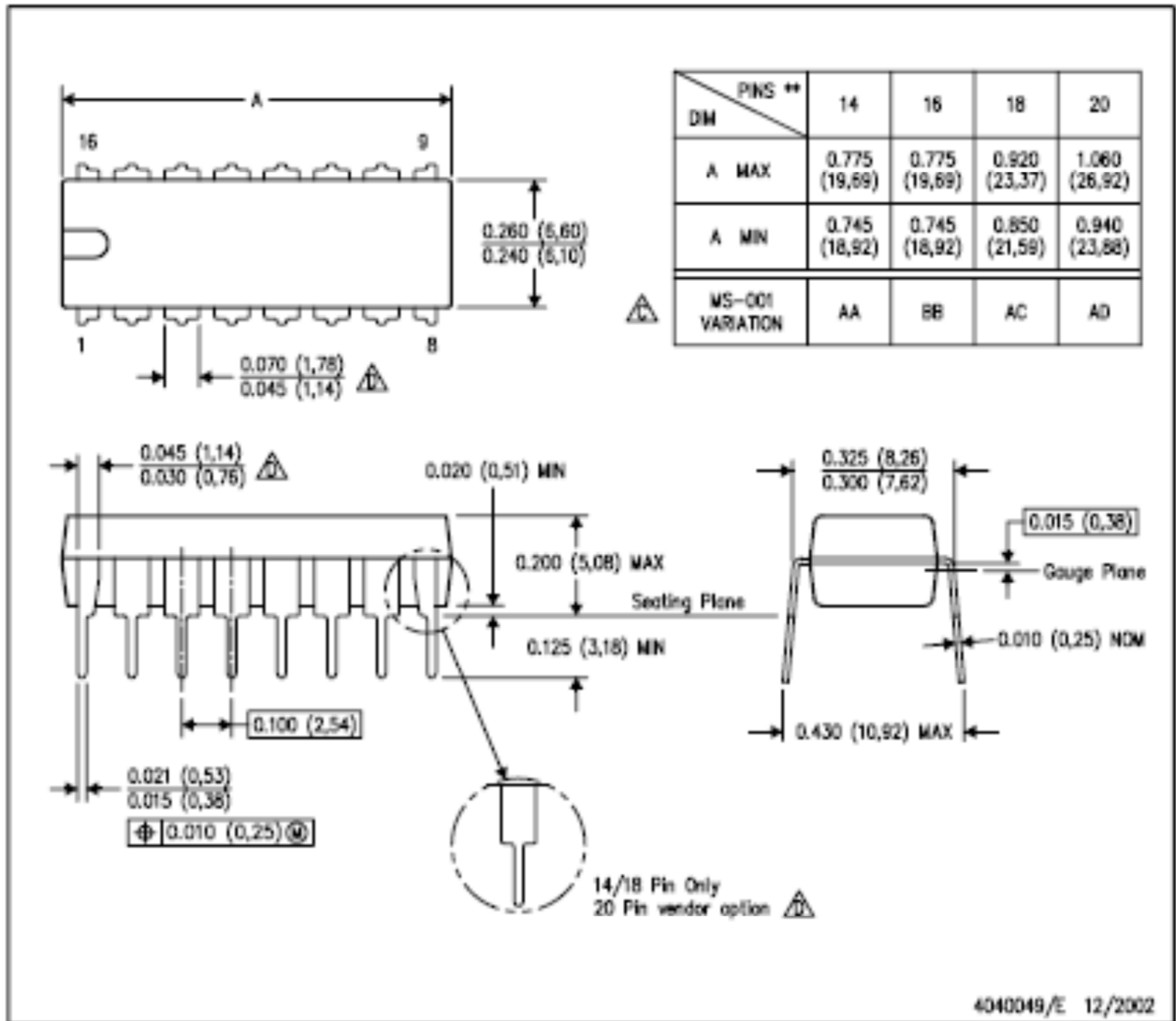


- NOTES:
- A. All linear dimensions are in inches (millimeters).
 - B. This drawing is subject to change without notice.
 - C. This package is hermetically sealed with a ceramic lid using glass frit.
 - D. Index point is provided on cap for terminal identification only on press ceramic glass frit seal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

N (R-PDIP-T**)

PLASTIC DUAL-IN-LINE PACKAGE

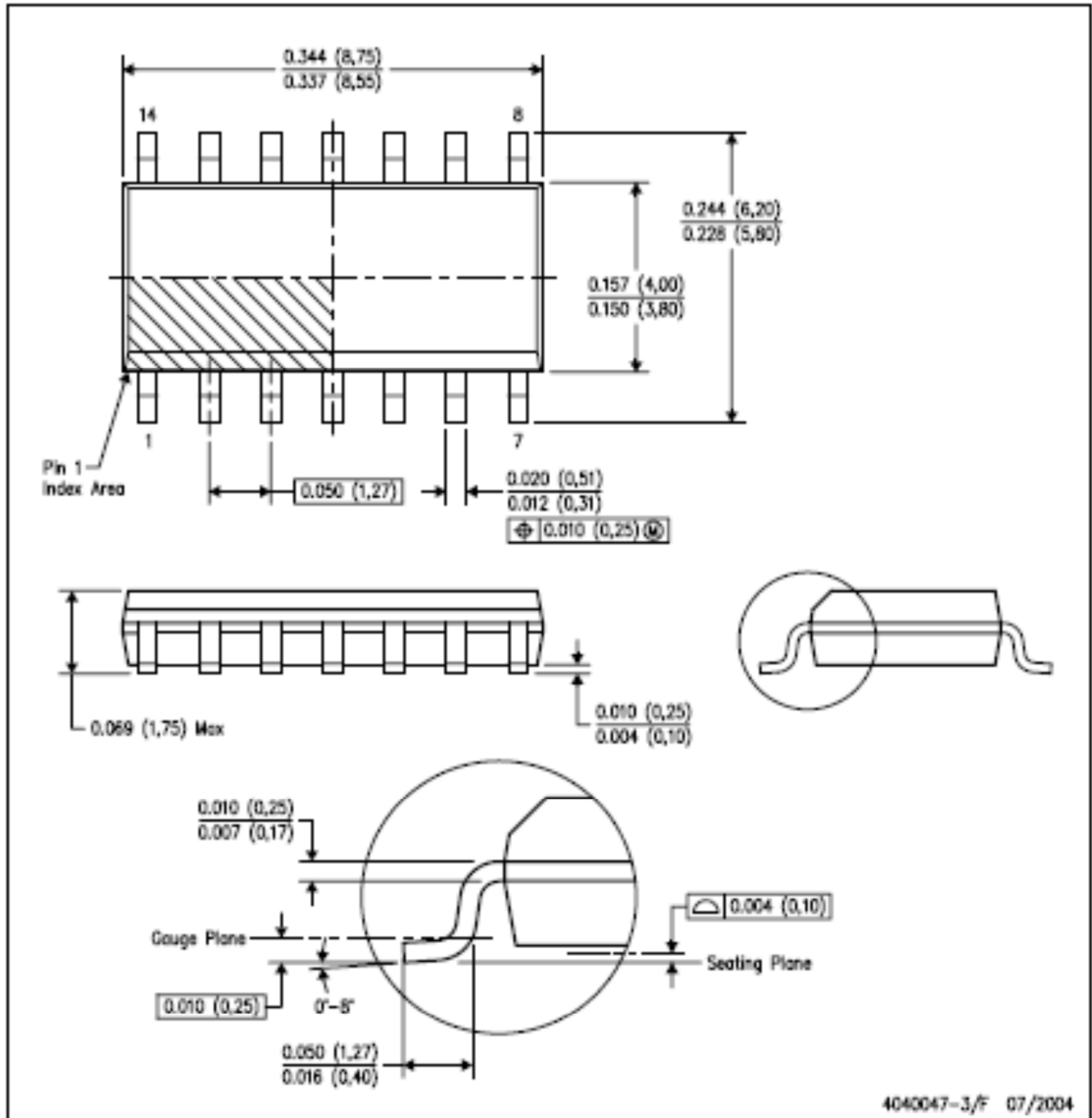
16 PINS SHOWN



- 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.

D (R-PDSO-G14)

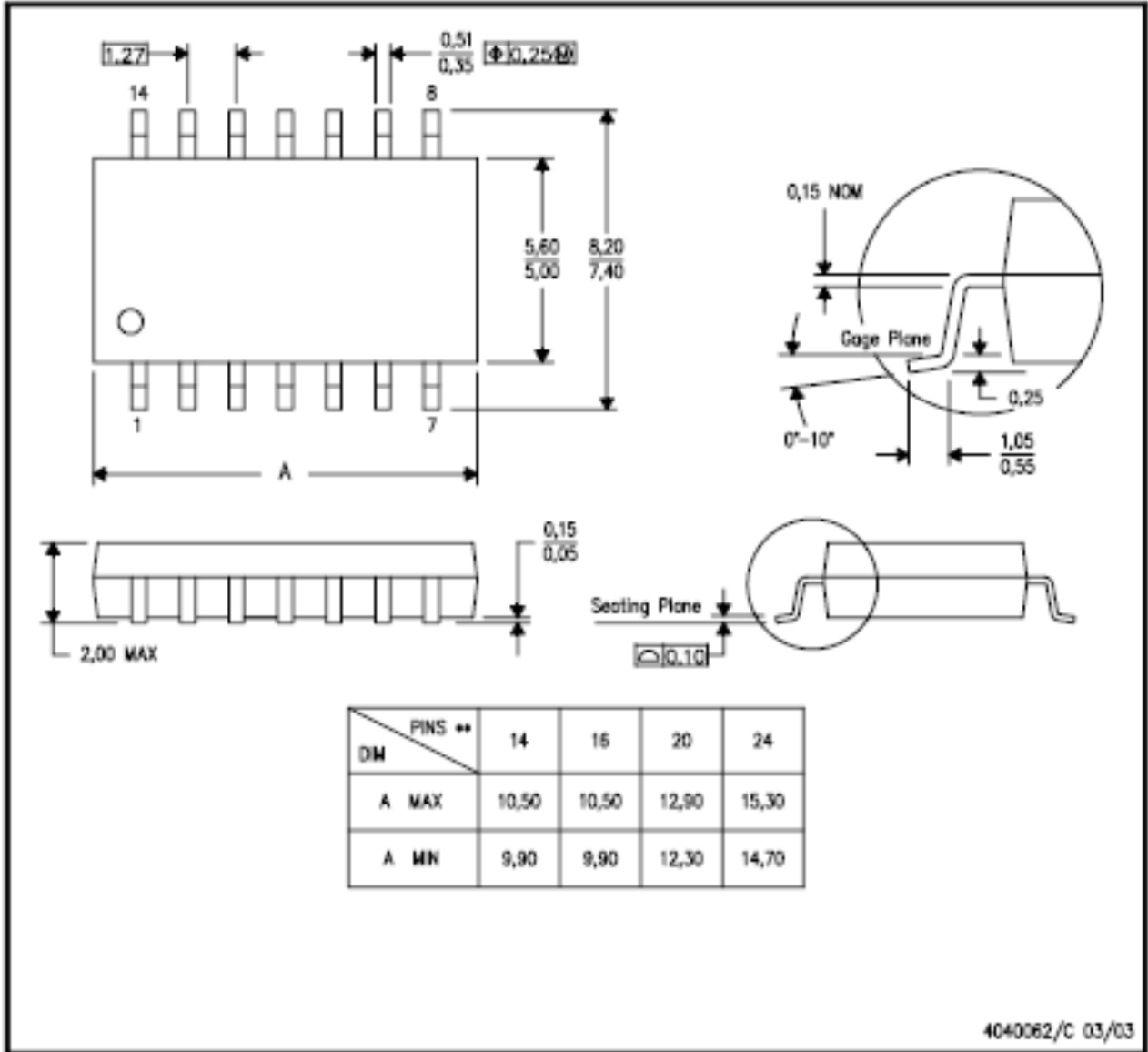
PLASTIC SMALL-OUTLINE PACKAGE



MECHANICAL DATA

NS (R-PDSO-G)**
14-PINS SHOWN

PLASTIC SMALL-OUTLINE PACKAGE

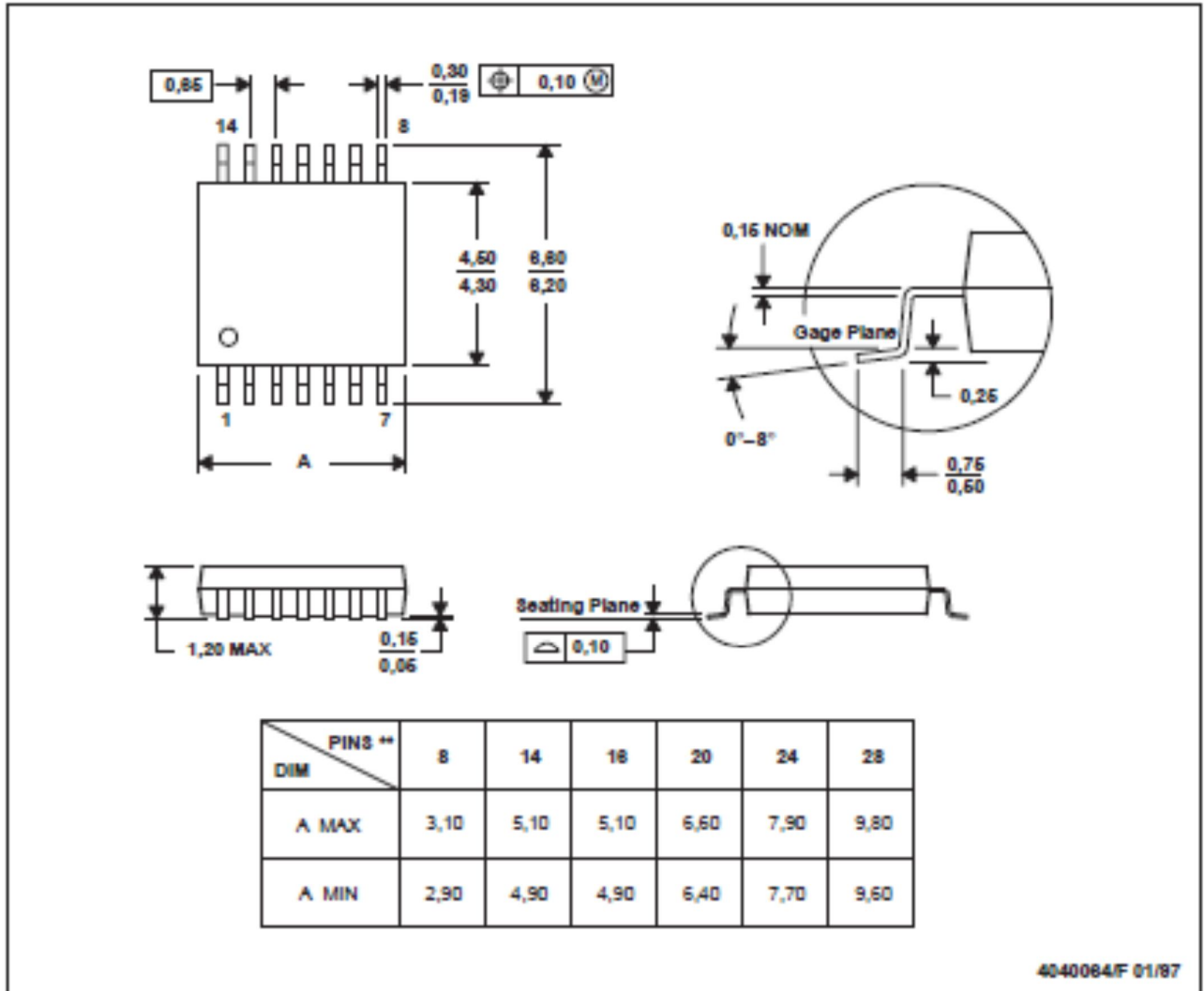


- NOTES:
- A. All linear dimensions are in millimeters.
 - B. This drawing is subject to change without notice.
 - C. Body dimensions do not include mold flash or protrusion, not to exceed 0,15.

PW (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.
 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

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)