

**Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas**

**Edgar Monteiro da Silva**

**Sistema eletrônico para a produção e caracterização  
de sensores de pH baseado em dispositivos  
semicondutores do tipo EGFET**

**Rio de Janeiro.**

**2015**

**Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas**

**Edgar Monteiro da Silva**

**Sistema eletrônico para a produção e caracterização  
de sensores de pH baseado em dispositivos  
semicondutores do tipo EGFET**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Mestre, ao programa de Pós-Graduação em Física, Mestrado Profissional com ênfase em Instrumentação Científica do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Orientador: Pablo Diniz Batista

**Rio de Janeiro.**

**2015**

## **Agradecimentos**

Ao orientador Dr. Pablo Diniz Batista pelo apoio, incentivo e por aceitar o desafio. Ao professor Ademarlaudo França Barbosa (in memorian) pelo incentivo sempre presente. Em especial à minha esposa Nyara de Almeida Vianna por seu amor, compreensão e força que sempre me deu. Aos meus filhos Daniel Monteiro e Pedro Monteiro, pelo amor, confiança e incentivo de sempre. Ao meu neto Rafael Monteiro pelo amor e carinho dedicados a mim. À minha nora Cyntia Brito por seu apoio e força. À minha nora Amanda Zullo por seu apoio e inúmeras revisões de texto. Aos amigos da eletrônica, mecânica e laboratório de preparo de amostras do CBPF. Aos parceiros e amigos de mestrado Leduc H. de A. Fauth e Ivana Gomes. Aos amigos do curso técnico de eletrônica do CEFET-RJ. Em especial aos professores e amigos, Aridio Schiappacassa, José Carlos Corrêa de Andrades, José Fernandes Pereira, Mauro da Silva Alvarez e Milton Simas Torres pela colaboração nas questões relativas aos circuitos eletrônicos. Ao amigo Ivan Vasques de Freitas por sua palavra firme de apoio e confiança. As amigas, Marina Espírito Santo e Tatiana Leal, pela confiança e apoio nas traduções de textos. Aos Professores Jorlandio Francisco Felix e Clodoaldo de Araujo do Instituto de Física da Universidade Federal de Viçosa pelo apoio e colaboração para este trabalho. Ao professor Ricardo da UFMG por depositar os filmes de grafeno em substratos de FTO. Aos meus pais e irmãos pelo apoio de sempre. Ao Thiago Rosa da empresa Conceito Comunicação Integrada pela edição dos esquemáticos. À FAPERJ (E-26/111.531/2013) e CNPq (486725/2013-0) pelo apoio financeiro ao projeto. A todos que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

## Resumo

A medida do pH de soluções de diversos tipos é importante em vários segmentos da indústria, do serviço, do comércio etc. Embora existam diversas formas de executar esta medida percebemos, a partir de 2004, um aumento do interesse da pesquisa científica em sensores de pH utilizando semicondutores de efeito de campo. A produção e caracterização destes sensores normalmente são feitas a partir de equipamentos comerciais, que nem sempre estão disponíveis para os pesquisadores. Dentro dessa perspectiva, e com o objetivo de colaborar com a pesquisa nesta área, este trabalho propõe o desenvolvimento de instrumentação eletrônica de baixo custo para facilitar a produção, caracterização e investigação do filme de ZnO como sensor de pH. Foram projetadas e produzidas três placas eletrônicas durante o trabalho. A primeira é uma placa de controle e aquisição de dados com comunicação USB para uso de um computador. A segunda é uma placa que permite a caracterização do sensor de pH baseado em EGFET. A terceira é uma placa capaz de produzir, pelo processo de eletrodeposição, o filme de ZnO em substrato de vidro com FTO que em conjunto com o EGFET constitui o sensor de pH. A primeira placa, além de controlar as outras duas citadas, foi projetada com o objetivo de ser versátil, podendo ser utilizada em experimentos científicos. Finalmente, esse trabalho será disponibilizado a partir do paradigma “*open source hardware*”.

**Palavras-chave:** EGFET, sensor de pH, ZnO, eletrodeposição, microcontrolador, open-source-hardware.

## Abstract

The pH measurement of various kinds of solutions is an important issue in segments of the industry, commerce and services in general. Although several proceedings to make these measurements are available, since 2004 there was an increasing of the scientific research interests of the pH sensors employing field effect semiconductor devices. The production and characterization of these sensors are typically made from commercial equipment, which are not always available to researchers. Within this perspective, and in order to collaborate with research in this area, this study proposes the construction of an electronic scientific instrumentation in order to facilitate the production, characterization and investigation of ZnO films as pH sensors. Three electronic boards were designed and manufactured during the development of this work. The first is a control and data acquisition board with USB communication for use in computers. The second is a board that allows the characterization of pH sensors based on EGFETs devices. And finally, the third board produces the ZnO film using electrodeposition process. This board together with the EGFET constitutes the sensor itself. Beyond the control of the second and the third boards, the first board was designed for versatility. There are also interests in sharing the development of the design within the perspective of *open source hardware*.

**Keywords:** EGFET, pH sensor, ZnO, electrodeposition, microcontroller, open-source-hardware.

## Lista de Abreviaturas

|                        |                                                            |
|------------------------|------------------------------------------------------------|
| <b>pH</b>              | Potencial hidrogeniônico ou potencial de hidrogênio iônico |
| <b>ISFET</b>           | Insulated-Gate Field Effect Transistor                     |
| <b>FET</b>             | Field Effect Transistor                                    |
| <b>BJT</b>             | Transistor Bipolar de Junção                               |
| <b>MOSFET</b>          | Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor          |
| <b>EGFET</b>           | Extended Gate Field Effect Transistor                      |
| <b>ZnO</b>             | Óxido de Zinco                                             |
| <b>SiO<sub>2</sub></b> | Dióxido de Silício                                         |
| <b>DIP</b>             | Dual Inline Package                                        |
| <b>SPI</b>             | Serial Peripheral Interface                                |
| <b>USB</b>             | Universal Serial Bus                                       |
| <b>DDS</b>             | Digital SignalSynthesis                                    |
| <b>RS-232C</b>         | Protocolo de Comunicação Serial.                           |
| <b>Bit</b>             | Dígito Binário                                             |
| <b>ADC</b>             | Analog-to-Digital Converter                                |
| <b>DAC</b>             | Digital-to-Analog Converter                                |
| <b>BNC</b>             | Bayonet Neill Concelman                                    |
| <b>LPF</b>             | Low Pass Filter                                            |
| <b>V<sub>gs</sub></b>  | Tensão entre Porta e Fonte                                 |
| <b>V<sub>ds</sub></b>  | Tensão entre Dreno e Fonte                                 |
| <b>PicKit3</b>         | Gravador de Firmware para microcontroladores PIC           |
| <b>PC</b>              | Computador Pessoal. (Personal Computer)                    |
| <b>UART</b>            | Universal Asynchronous Receiver / Transmitter              |
| <b>SMD</b>             | Surface Mount Device                                       |
| <b>BGA</b>             | Ball Grid Array                                            |
| <b>G</b>               | Ganho de tensão.                                           |
| <b>PWR</b>             | Power                                                      |
| <b>PCI</b>             | Placa de Circuito Impresso                                 |
| <b>FTO</b>             | Fluorine-doped Tin Oxide                                   |

## Lista de Figuras

- Figura 1.1** Representação esquemática do MOSFET (à esquerda) e diagrama eletrônico de polarização (à direita).
- Figura 1.2** Representação esquemática do ISFET construído a partir de um substrato de silício. Nota-se que a solução em teste está na própria estrutura do transistor, que é fabricado para abrigar o sensor.
- Figura 1.3** Representação da estrutura do EGFET e do sistema de medida. O EGFET consiste em uma membrana seletiva a íons de hidrogênio conectado a um MOSFET comercial que simplifica o sensor.
- Figura 1.4** Diagrama em blocos de um potenciostato básico.
- Figura 1.5** Diagrama da configuração do equipamento usado no processo de eletrodeposição desenvolvido neste trabalho.
- Figura 2.1** Placa de controle e aquisição de dados tendo o microcontrolador PIC18F45K20 como o responsável por acessar todos os periféricos.
- Figura 2.2** Placa para caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH. No bloco superior está presente um voltímetro a partir do amplificador de instrumentação INA121. O bloco inferior é composto por um amperímetro ligado ao CD4007UB usado comumente para a caracterização elétrica do EGFET.
- Figura 2.3** Placa do potenciostato é composta por três circuitos eletrônicos. O primeiro é responsável pelo processo de eletrodeposição em si. Os dois outros circuitos eletrônicos são projetados para monitorar a tensão e a corrente do processo enviando os sinais de saída para o ADC da placa de controle.
- Figura 2.4** Layout superior (a) e inferior (b) da placa de controle e aquisição de dados desenhada utilizando o Altium a partir dos esquemáticos apresentados nos anexos 1 e 2.
- Figura 2.5** Layout superior (a) e inferior (b) da placa utilizada para a caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH, desenhada com o Altium a partir do esquemático apresentado no anexo 3.
- Figura 2.6** Layout superior (a) e inferior (b) do potenciostato desenhada com o Altium a partir do esquemático apresentado no anexo 4.

- Figura 2.7** Esquema eletrônico da fonte de alimentação simétrica para os circuitos eletrônicos desenvolvidos nesse projeto.
- Figura 3.1** Protótipo da placa de controle e aquisição de dados. À esquerda está ilustrado o layout desenvolvido e à direita a placa fabricada e montada.
- Figura 3.2** Placa de caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH. À esquerda está ilustrado o layout desenvolvido e à direita a placa fabricada e montada.
- Figura 3.3** Protótipo do potenciostato. À esquerda está ilustrado o layout desenvolvido e à direita a placa fabricada e montada.
- Figura 3.4** Caracterização elétrica das quatro saídas analógicas presentes no sistema de aquisição e controle.
- Figura 3.5** Erro de cada saída analógica considerando uma faixa de 0 a 8 V.
- Figura 3.6** Curvas tradicionais do MOSFET. Os pontos brancos no gráfico representam as medidas executadas com o multímetro 34450A.
- Figura 3.7** A figura superior, apresenta a medida da tensão do eletrodo de pH padrão em função do tempo utilizando o protótipo para caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH. A partir desse resultado é possível, por exemplo, determinar a curva de calibração do sensor, apresentada na figura inferior.
- Figura 3.8** As curvas para a caracterização do EGFET como sensor de pH tendo como membrana seletiva o FTO são apresentadas na parte superior da figura. Na parte inferior estão as curvas com o grafeno em substrato de FTO.
- Figura 3.9** Medidas para caracterização do amperímetro do potenciostato considerando diferentes valores de ganho.
- Figura 3.10** Medida de tempo em função de T e M necessária para que o potenciostato aplique a tensão ao contra eletrodo e realize medida de corrente na célula eletroquímica e medida da tensão no eletrodo do trabalho.
- Figura 3.11** Medida do tempo necessário para obter um ciclo da curva de voltametria para diferentes taxas em função da variação da tensão aplicada ao eletrodo de trabalho considerando  $M = 10$  e  $T = 1020$ .

- Figura 3.12** Monitoração da tensão aplicada ao eletrodo de trabalho utilizando o multímetro digital 34450 A.
- Figura 3.13** Erro da tensão aplicada ao eletrodo de trabalho em relação à tensão medida pelo potenciostato e pelo multímetro 34450A.
- Figura 3.14** Medida da tensão do eletrodo de trabalho pelo multímetro digital em função do tempo para diferentes valores.
- Figura 3.15** Configuração do equipamento para o processo de deposição.
- Figura 3.16** Cuba de deposição do ZnO em detalhe.
- Figura 3.17** Curva obtida durante o processo de deposição de ZnO em FTO, considerando temperatura de 70°C da solução na cuba eletroquímica.
- Figura 3.18** Corrente em função do tempo considerando um potencial de deposição de -0,8 V.
- Figura 3.19** Em (a), (b) e (c) apresentamos as fotos dos filmes de ZnO depositados em substrato de FTO considerando uma temperatura de 70°C e um potencial de -0,8 Volts. Em (d) apresentamos a foto do substrato de FTO em vidro.
- Figura 3.20** Medida da corrente em função do tempo considerando um potencial de deposição de 1,5 V depois que o filme de ZnO havia sido depositado no substrato de FTO.
- Figura 3.21** Na esquerda é apresentada a foto do filme após a remoção do filme de ZnO a 70°C com um potencial de 1,5 V. Na direita é apresentada a foto do substrato de FTO em vidro sem deposição.
- Figura 3.22** Espectro de difração de raios-X obtido para os filmes de ZnO depositados em substratos de FTO, em um potencial de -0,8 Volts a 70 °C. (a) Substrato de FTO em vidro. (b) Filme de ZnO depositado em substrato de FTO em vidro, (c) Remoção do Filme de ZnO, restando apenas o substrato de vidro em FTO.
- Figura 4.1** Protótipo para a caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH.
- Figura 4.2** Protótipo para a deposição de ZnO utilizando a técnica de eletrodeposição.

## **Lista de Tabelas**

|                   |                                                                  |
|-------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>Tabela 3.1</b> | Configuração do amperímetro em função do resistor                |
| <b>Tabela 3.2</b> | Medida de tempo em função de T e M                               |
| <b>Tabela 3.3</b> | Cálculo do erro para a medida da tensão no eletrodo de trabalho. |

# Sumário

**Resumo**

**Abstract**

**Lista de Abreviaturas**

**Lista de Figuras**

**Lista de Tabelas**

## **Capítulo 1 – Introdução**

|     |                       |   |
|-----|-----------------------|---|
| 1.1 | Medida de pH          | 1 |
| 1.2 | ISFET                 | 2 |
| 1.3 | EGFET                 | 3 |
| 1.4 | ZnO como sensor de pH | 4 |
| 1.5 | Eletrodeposição       | 6 |
| 1.6 | Objetivos             | 8 |

## **Capítulo 2 – Descrição do Hardware**

|     |                                                               |    |
|-----|---------------------------------------------------------------|----|
| 2.1 | Visão geral                                                   | 9  |
| 2.2 | Placa de controle e aquisição de dados                        | 14 |
| 2.3 | Placa para caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH | 20 |
| 2.4 | Circuito eletrônico para o potenciostato                      | 24 |
| 2.5 | Fonte de alimentação simétrica                                | 28 |

## **Capítulo 3 – Resultados**

|     |                                                              |    |
|-----|--------------------------------------------------------------|----|
| 3.1 | Fabricação das placas de circuito impresso                   | 30 |
| 3.2 | Caracterização elétrica das saídas analógicas                | 32 |
| 3.3 | Caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH           | 33 |
| 3.4 | Configuração e testes do potenciostato para deposição de ZnO | 37 |

|                               |           |
|-------------------------------|-----------|
| <b>Capítulo 4 – Conclusão</b> | <b>51</b> |
|-------------------------------|-----------|

|                                   |                                                                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Referências Bibliográficas</b> | 55                                                                               |
| <b>Anexo 1</b>                    | Esquema da placa de controle e aquisição primeira parte 64                       |
| <b>Anexo 2</b>                    | Esquema da placa de controle e aquisição segunda parte 65                        |
| <b>Anexo 3</b>                    | Esquema da placa de caracterização do MOSFET/EGFET (voltímetro e amperímetro) 66 |
| <b>Anexo 4</b>                    | Esquema da placa do potenciostato 67                                             |
| <b>Anexo 5</b>                    | Lista de Materiais e Custo (em dólar) - Placa de Controle e Aquisição 68         |
| <b>Anexo 6</b>                    | Lista de Materiais e Custo (em dólar) - Placa de Caracterização do EGFET 69      |
| <b>Anexo 7</b>                    | Lista de Materiais e Custo (em dólar) - Placa do Potenciostato 70                |
| <b>Anexo 8</b>                    | Firmware da placa de controle e aquisição de dados - Driver 71                   |
| <b>Anexo 9</b>                    | Firmware da placa de controle e aquisição de dados – Programa principal. 73      |

# Capítulo 1 - Introdução

Este capítulo introduz alguns dos conceitos básicos relacionados à grandeza conhecida comumente por pH. Em seguida, discute o desenvolvimento científico e tecnológico de sensores para a medida dessa grandeza que foram propostos a partir de 1970 tendo como base os dispositivos semicondutores. Finalmente, apresenta de maneira clara o objetivo dessa dissertação de mestrado dentro da perspectiva da instrumentação científica com ênfase em Física.

## 1.1 Medida de pH

A grandeza que indica o nível de acidez ou alcalinidade de uma solução é o potencial hidrogeniônico, ou potencial de hidrogênio iônico, conhecido como pH. Este termo foi introduzido em 1909 pelo bioquímico dinamarquês Soren Peter Lauritz Sorensen [01]. O “p” está relacionado com o termo alemão “*potenz*”, significando poder de concentração e o “*H*” está relacionado com o íon de hidrogênio ( $H^+$ ). Existe também a referência do latim “*pondus hydrogehi*” [02].

Esta grandeza nos mostra a concentração de íons livres de hidrogênio na solução, sendo matematicamente definida pelo cologarítimo da concentração de íons de hidrogênio, conforme a expressão 1.1.

$$pH = \text{colog}_{10}[H^+] \quad \text{ou} \quad pH = -\log_{10}[H^+] \quad 1.1$$

Quanto maior a concentração de hidrogênio, mais ácida será a solução e quanto menor esta concentração, mais básica será a mesma. O desenvolvimento de sensores de pH vem despertando a atenção de vários pesquisadores em todo o mundo desde o momento em que essa grandeza foi proposta. Por exemplo, sabe-se que o primeiro sensor de pH é o tradicional eletrodo de vidro também chamado de eletrodo indicador ou de medição. Este sensor é instalado num tubo de vidro especial com composição rigorosamente controlada e que apresenta, quando em contato com a solução aquosa, uma modificação superficial da sua estrutura permitindo o fluxo de íons  $H^+$  para o seu interior, gerando uma tensão elétrica em função da concentração de  $H^+$  [03]. A medida de pH é representada em uma escala numa faixa de 0 a 14. O valor sete é considerado neutro,

como exemplo, a água pura a 25°C possui pH igual a sete, sendo neutra. Os valores inferiores a sete indicam uma solução ácida e os superiores indicam uma solução básica [04].

## 1.2 ISFET

Com o avanço na área de semicondutores, esses dispositivos também foram aplicados no desenvolvimento tecnológico de sensores de pH. Podemos destacar nesse sentido o surgimento do ISFET, apresentado na Universidade de Twente, em 1968, por Bergveld, como sendo o primeiro sensor químico com dimensões reduzidas utilizando um semicondutor de efeito de campo [05]. Após essa proposta inicial, diversos artigos foram publicados sobre o ISFET assim como EnzimasFETs, ImunoFETs etc [06-07].

O ISFET despertou grande interesse como biossensor por usar um transistor de efeito de campo modificado biologicamente que atualmente serve de base estrutural para a construção de micro-sensores químicos e biológicos. Além disso, possuem características como leveza, tamanho reduzido, resposta rápida, segurança e possibilidade de integração em matrizes de circuitos integrados com perspectiva de produção em massa de sistemas portáteis para micro-análise com baixo custo. Desde então uma das grandes motivações para a pesquisa científica na área de sensores de pH é a possibilidade de construção de diversos biossensores que encontram grande potencial na área médica. Além disso, podem ser aplicados em biotecnologia e monitoramento ambiental de indústrias alimentícias e farmacêuticas [08-12].

O ISFET é um dispositivo sensível a íons baseado no transistor de efeito de campo (FET). O FET é um transistor de três terminais, utilizado em várias aplicações, e que realiza, em larga escala, muitas funções do transistor bipolar de junção BJT. A diferença fundamental entre os dois tipos de transistores é o fato de o BJT ser um dispositivo controlado por corrente, enquanto que, o FET é um transistor controlado por tensão. Como uma variação do FET, temos o MOSFET (do inglês, *metal-oxide-semiconductor-field-effect transistor*) que é um transistor de efeito de campo com o terminal de controle “*gate*” isolado por uma camada de SiO<sub>2</sub>. A construção básica do MOSFET canal *n* é mostrada na figura 1.1. Na figura 1.2 é apresentada a representação esquemática de um ISFET.

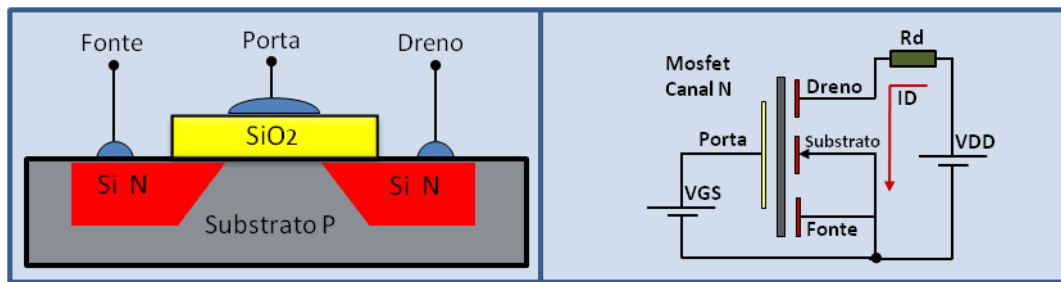


**Figura 1.1:** Representação esquemática do MOSFET (à esquerda) e diagrama eletrônico de polarização (à direita).

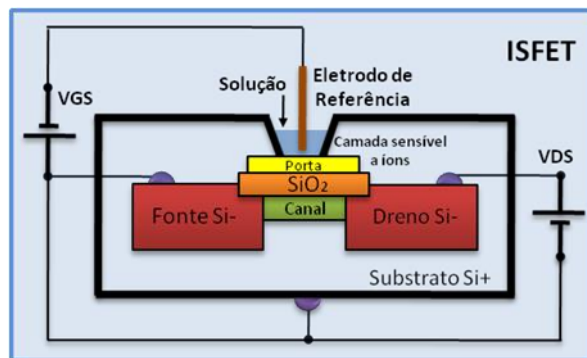


**Figura 1.2:** Representação esquemática do ISFET construído a partir de um substrato de silício. Nota-se que a solução em teste está na própria estrutura do transistor, que é fabricado para abrigar o sensor.

### 1.3 EGFET

Pode-se pensar o ISFET como um MOSFET conectado por uma membrana seletiva a íons. Esta simples visualização nos leva ao desenvolvimento do EGFET: nada mais nada menos, o mesmo consiste de uma membrana seletiva depositada em forma de filme fino sobre um substrato e interligada a um MOSFET comercial. Uma ideia simples que possibilita a pesquisa e o desenvolvimento de sensores de pH e biossensores sem a necessidade da fabricação do MOSFET. Esta membrana é conectada a um MOSFET comercial, resultando no EGFET como sensor de pH conforme mostra a figura 1.3.

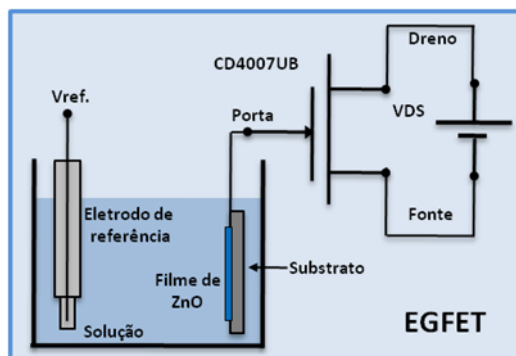


**Figura 1.3:** Representação da estrutura do EGFET e do sistema de medida. O EGFET consiste em uma membrana seletiva a íons de hidrogênio conectado a um MOSFET comercial que simplifica o sensor.

Uma das principais vantagens encontradas no desenvolvimento desse dispositivo é que o sensor utilizará um MOSFET comercial. Assim, ao contrário do ISFET, o EGFET pode ser fabricado com um baixo custo, pois as etapas relacionadas ao desenvolvimento do MOSFET não são necessárias. Essas características fazem do EGFET uma alternativa à fabricação do ISFET. O EGFET pode também ser utilizado como uma ferramenta para o estudo de materiais com aplicações em sensores de pH e biossensores. Em comparação com outros tipos de biossensores, o EGFET apresenta vantagens como: miniaturização, baixo custo, alta sensibilidade e potencial para multi-deteção.

## 1.4 ZnO como sensor de pH

A partir do ano 2000 têm sido propostos diferentes tipos de materiais para a produção e caracterização de EGFET como sensores de pH e biossensores[13]. Entretanto, nesse trabalho estamos interessados em desenvolver uma instrumentação que permita investigar o Óxido de Zinco (ZnO) como sensor de pH [14]. Em uma primeira revisão bibliográfica observa-se que a partir do ano 2004 os sensores de pH utilizando ZnO foram construídos utilizando diversos tipos de plataformas em função da aplicação dada aos mesmos [15-22].

De uma maneira geral, encontram-se publicados artigos de sensores de pH desenvolvidos tanto em ISFET como em EGFET. Além disso, algumas aplicações deste material como biossensor para a detecção de glicose e colesterol também foram

apresentadas [23-24]. Nestas duas estruturas, o sensor de pH com ZnO também tem sido proposto a partir de dispositivos baseados em ondas acústicas de superfície [25]. A primeira proposta de utilizar o ZnO como sensor de pH consiste na deposição de nanobastões de ZnO em substrato de silício e neste caso o diferencial do dispositivo é a integração do sensor de pH em uma estrutura de microcanal. De maneira geral, observa-se que esse dispositivo apresenta uma mudança linear na condutividade para soluções com pH entre 2 e 12, tendo uma resolução na ordem de 0,1 pH em toda esta faixa [19].

Nota-se também que diversos outros trabalhos investigam o desempenho do ZnO como sensor de pH assim como biossensores[13-21]. O primeiro artigo propondo o uso do ZnO como sensor de pH, tendo o EGFET como plataforma, obteve uma resposta de 40 mV/pH em uma faixa entre 2 e 12 [14]. Neste caso, o filme foi depositado em substrato de vidro a partir do método de sol-gel. Além desse trabalho, também foram observadas sensibilidades que variam de 40 mV/pH a 55 mV/pH, dependendo da técnica de deposição utilizada para a obtenção dos filmes de ZnO [16-18]. Recentemente, filmes de ZnO dopados com tálio foram obtidos usando um sistema de vapor “*cooling condensation*”, permitindo que sensores alcançassem uma resposta linear em uma faixa de 1.3 a 13 com sensibilidade de 55 mV/pH [26]. Nesse caso, a dopagem com Tálho tem um papel importante para aumentar sua resistência à corrosão quando o sensor é imerso em solução ácida. Além do EGFET, também encontramos artigos científicos propondo a utilização dos sensores de pH a partir do ZnO tendo como plataforma o ISFET [06, 13, 21].

## 1.5 Eletrodeposição

A eletrodeposição é um método bastante conhecido de longa data, sendo muito utilizado para revestimento metálico espesso de peças de diversos tipos com finalidade de acabamento e proteção, entre outras aplicações [27]. Basicamente, o processo consiste em dois eletrodos imersos em uma solução eletrolítica numa cuba e na aplicação de um potencial elétrico entre eles que ocasiona o fluxo de corrente na célula eletroquímica. Deste modo, ocorrerá uma reação de redução ou de oxidação conforme o caso. Para tal é normalmente usado o processo de eletrodeposição denominado galvânico no qual a corrente é mantida constante na solução durante o tempo de deposição e o equipamento de deposição varia a tensão aplicada nos eletrodos. Outro processo de eletrodeposição também usado é o potenciostático. Este nos dá a possibilidade de deposição de um filme fino de algum material, tal como o ZnO, em um substrato condutor ou semicondutor de forma controlada. Neste caso, devemos inserir na célula eletroquímica um terceiro eletrodo denominado eletrodo de referência. Este permite que, através do equipamento potenciostático, a tensão entre o eletrodo de trabalho e o de referência seja mantida constante durante o tempo de deposição. Apresentamos na figura 1.4 o diagrama em blocos de um potenciostato básico.

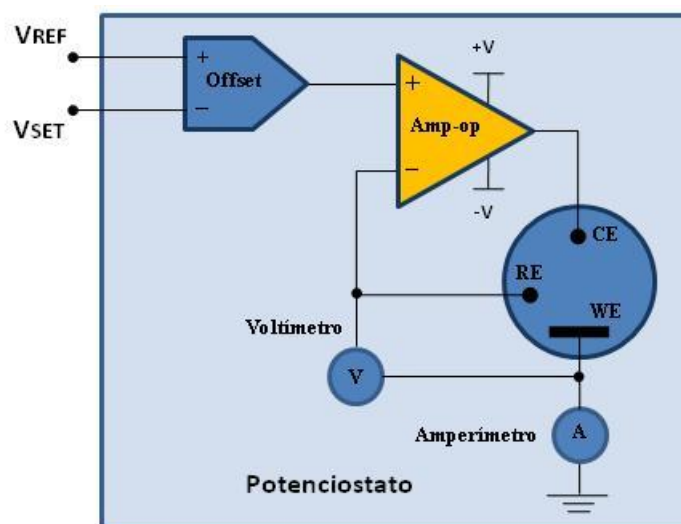


**Figura 1.4:** Diagrama em blocos de um potenciostato básico.

O componente principal desse circuito eletrônico é o amplificador operacional, responsável por manter constante a tensão entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência através da realimentação na sua entrada inversora. Portanto, podemos

considerar que o circuito é um controle analógico do tipo proporcional. Além disso, esse circuito não sofreu grandes modificações desde o surgimento do primeiro potenciostato. Nota-se apenas uma atualização dos componentes utilizados de acordo com o avanço tecnológico.

Ainda no caso do potenciostato, a corrente que flui entre o contra eletrodo (CE) e o eletrodo de trabalho (WE) varia ao longo do tempo de modo a assegurar um potencial constante no eletrodo de referência (RE). Este processo é comumente usado para a obtenção de filmes finos de ZnO voltados para diversas aplicações na área de componentes eletrônicos, pesquisa científica entre outros [28]. Diversos outros materiais também podem ser obtidos por essa técnica. A figura 1.5 apresenta o diagrama da configuração do equipamento usado no processo de eletrodeposição desenvolvido neste trabalho. O computador, a manta térmica, o termômetro digital e o eletrodo de referência são equipamentos comerciais. Mais detalhes serão apresentados ao longo dessa dissertação.

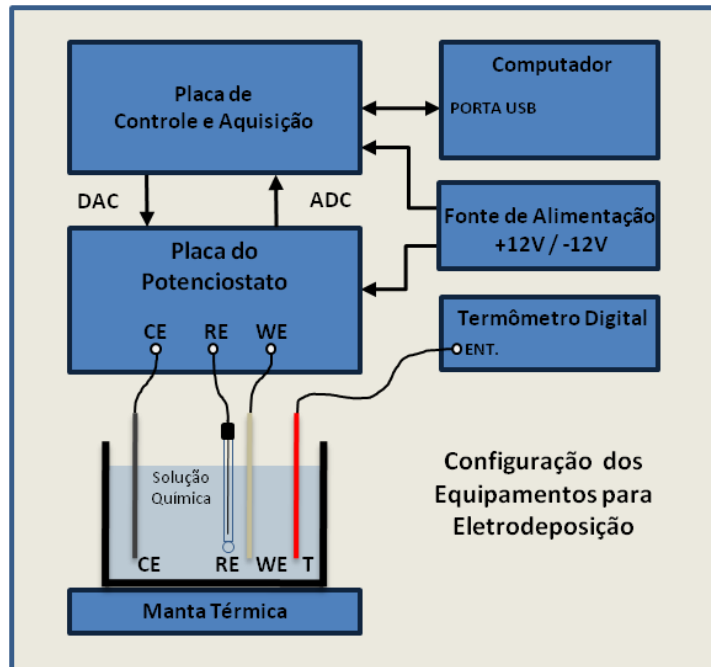


**Figura 1.5:** Diagrama da configuração do equipamento usado no processo de eletrodeposição desenvolvido neste trabalho.

## 1.6 Objetivos

Esta pesquisa tem como objetivo principal o desenvolvimento da instrumentação científica para a produção e caracterização elétrica de sensores de pH baseados em dispositivos semicondutores tipo EGFET. A caracterização elétrica consiste em desenvolver um módulo eletrônico capaz de obter as curvas tradicionais do MOSFET. Além disso, observa-se também a necessidade de investigar a resposta do sensor à solução de pH ao longo do tempo.

Dentro dessa perspectiva, essa dissertação propõe o desenvolvimento de um módulo eletrônico capaz de aplicar remotamente tensões, ao mesmo tempo em que a corrente elétrica pode ser monitorada. Em diversos artigos observa-se que essa caracterização em geral é realizada a partir de equipamentos comerciais. Entretanto, a proposta dessa dissertação é desenvolver a instrumentação científica dedicada a essa tarefa acreditando que isso possa facilitar e ampliar a investigação científica desse sensor. Ainda na mesma perspectiva, propomos também o desenvolvimento de um sistema de deposição de óxido de zinco a partir da técnica de eletrodeposição.

Em geral, esses filmes podem ser obtidos a partir de sistemas eletrônicos disponíveis comercialmente. Por outro lado, gostaríamos de propor o desenvolvimento de uma única instrumentação integrando tanto à caracterização com a fabricação dos filmes para o EGFET como sensores de pH. De um modo geral, essa instrumentação será desenvolvida utilizando um sistema híbrido, isto é, os circuitos eletrônicos serão compostos tanto de componentes analógicos como digitais. Destacamos a utilização do microcontrolador como o principal componente dentre outros. Esse componente permite o acesso aos periféricos assim como permite comunicação com o PC facilitando o desenvolvimento de programas para a automação e controle de todos os experimentos.

## Capítulo 2 - Descrição do Hardware

Um total de três placas eletrônicas foram desenvolvidas durante o projeto para compor o sistema eletrônico responsável tanto pela caracterização elétrica como pela deposição de membrana sensível a íons de hidrogênio pelo método de eletrodeposição visando à pesquisa e o desenvolvimento tecnológico do EGFET como sensor de pH [14]. Neste capítulo apresentamos o diagrama em blocos para as três placas dos circuitos eletrônicos desenvolvidos ao longo dessa pesquisa. Logo em seguida, apresentamos e discutimos em detalhes todos os esquemas elétricos de cada um dos circuitos eletrônicos propostos nessa dissertação.

### 2.1 Visão geral

A figura 2.1 mostra de diagrama em blocos a concepção da primeira proposta para a placa de controle e aquisição de dados, tendo o microcontrolador PIC18F45K20 como o componente capaz de acessar e controlar todos os periféricos desse circuito, além das outras placas adicionais, assim como estabelecer comunicação com o computador pessoal através de uma porta USB [29]. É importante ressaltar que esse projeto tem como ponto de partida um trabalho realizado em 2013 [30]. Portanto, a partir dessa primeira experiência algumas modificações foram propostas buscando aperfeiçoar o desempenho deste módulo eletrônico.

Existem dois circuitos DACs do modelo MCP4822, tendo cada um duas saídas de tensões acopladas a quatro amplificadores operacionais de potência modelo L272M [31-32]. Ao contrário do projeto anterior que estava limitado a uma corrente máxima de saída de 20 mA, este amplificador operacional permite que todas as saídas de tensões forneçam corrente da ordem de 500 mA, embora nesta placa exista o limite de 100mA por saída em função da limitação da fonte de alimentação construída para o projeto. Portanto, essa característica abre a possibilidade para que este módulo possa ser utilizado em outras aplicações não relacionadas à caracterização do EGFET como sensor de pH, uma vez que em diversos laboratórios de pesquisa nota-se a presença de uma fonte de tensão programável.

A placa também disponibiliza um circuito gerador digital de frequência senoidal baseado no AD9835. Os conectores PORT A até PORT E permitem conexão com todas as portas do microcontrolador [33]. Todos os periféricos da placa principal se comunicam por meio de interface serial do tipo SPI [34-37]. Um sistema de aquisição de dados com quatorze entradas é implementado pelo ADC interno de 10 bits do PIC18F45K20, tendo resolução 4 mV devido à tensão de referência de 4.096 V fornecida pelo MCP1541[38]. Para a alimentação das placas foi construída uma fonte de alimentação linear que fornece tensão simétrica de +/- 12 V. A placa de controle ainda possui um circuito regulador de tensão interno que fornece tensão de +5 V para os chips digitais.

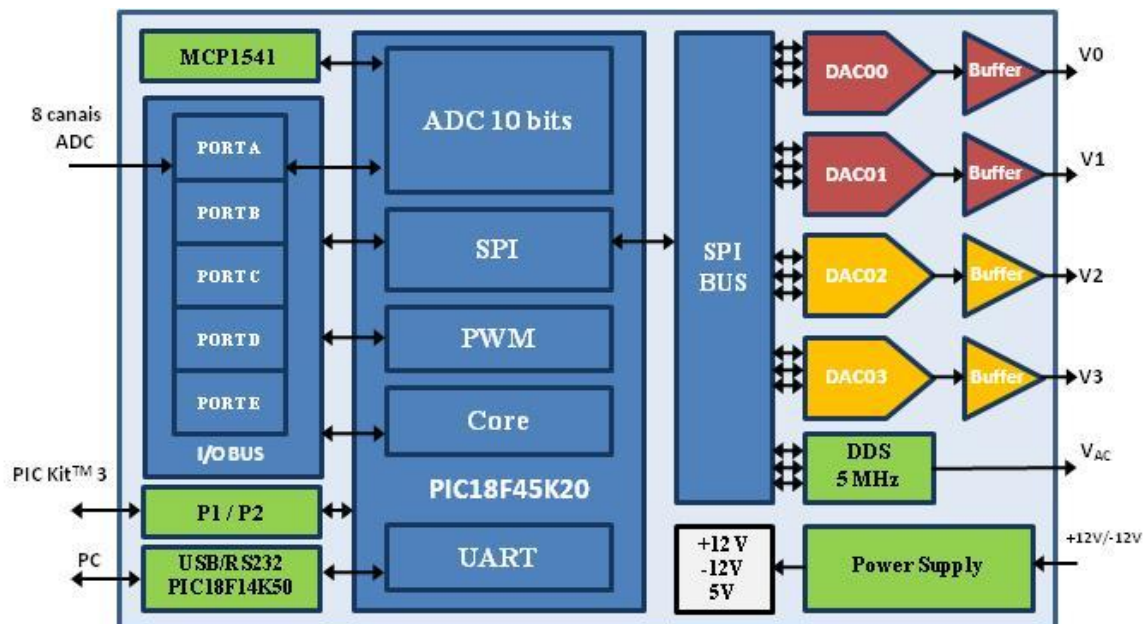


**Figura 2.1:** Placa de controle e aquisição de dados tendo o microcontrolador PIC18F45K20 como o responsável por acessar todos os periféricos.

A placa também pode ser alimentada diretamente pela interface USB quando em aplicações nas quais não são necessárias as tensões das saídas dos DACs. Finalmente, como pode ser observado, o sistema de controle e aquisição de dados possui um microcontrolador PIC18F14K50 responsável por estabelecer a conversão entre os padrões USB e RS-232C disponibilizando uma comunicação eficiente e atual com um computador através de uma porta padrão USB 2.0 [39]. O firmware dos microcontroladores pode ser gravado no próprio circuito, sem a necessidade de remoção

dos mesmos da placa, através dos conectores P1 e P2 utilizando o gravador Pickit3 da Microchip [40].

O diagrama em blocos apresentado na figura 2.2 é a nossa proposta para o desenvolvimento de um voltímetro e um amperímetro construído a partir do circuito amplificador de instrumentação modelo INA121 e do amplificador operacional LM358N [41,42]. Essa placa deve ser acoplada à placa de controle e aquisição de dados, através do DAC e do ADC, permitindo obter as curvas de MOSFET em função do pH para a tradicional caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH e também investigar a resposta deste sensor em função do tempo [43,44].

O voltímetro é composto basicamente por um amplificador de instrumentação com ganho estabelecido pelo RG1. O circuito de “*offset*” é necessário para permitir que tensões positivas como negativas possam ser convertidas pelo ADC da placa de aquisição. Isso é necessário uma vez que a tensão gerada pelo sensor de pH apresenta as duas polaridades quando imerso em soluções ácidas e básicas dependendo do potencial isoeletrônico do material utilizado no sensor [45].

A corrente no MOSFET é monitorada a partir da concepção tradicional de um amperímetro construído com o INA121 acoplado a um resistor *shunt* em série com o CD4007UB. Em seguida, temos um filtro passa baixa RC de segunda ordem e um *buffer* acoplando adequadamente o amperímetro e o ADC presente na placa de aquisição de dados. As tensões  $V_{DS}$  e  $V_{GS}$  aplicadas ao MOSFET são fornecidas pelos DAC 0 e DAC 1 da placa de controle através do conector P1. Finalmente, as duas técnicas de caracterização necessitam que uma tensão  $V_{REF}$  seja aplicada ao eletrodo de referência e disponibilizada pelo conector BNC [46].

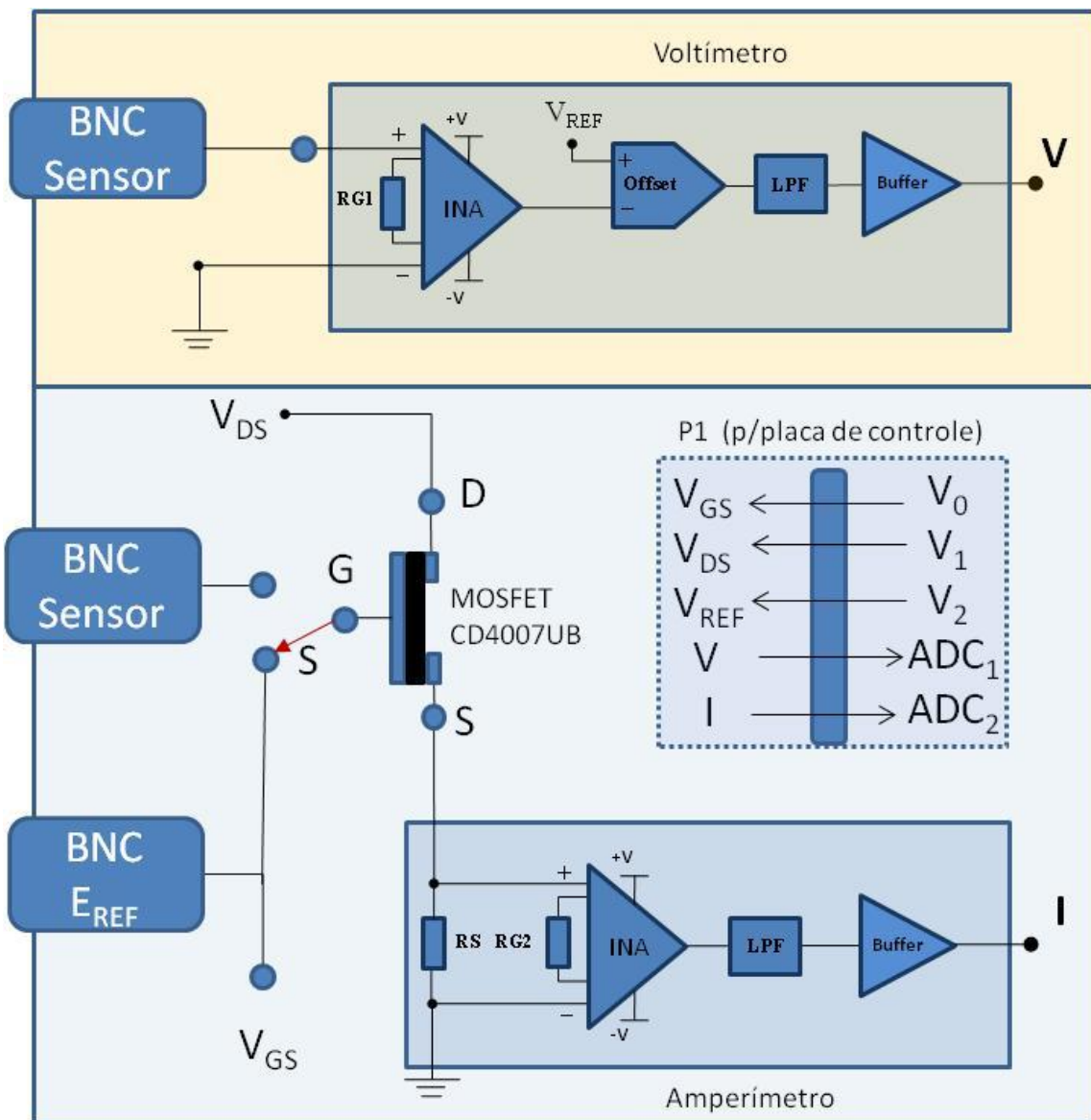


**Figura 2.2:** Placa para caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH. No bloco superior está presente um voltímetro a partir do amplificador de instrumentação INA121. O bloco inferior é composto por um amperímetro ligado ao CD4007UB usado comumente para a caracterização elétrica do EGFET.

A terceira e última placa, denominada circuito do potenciostato, também é controlada pela placa principal e é utilizada no processo de eletrodeposição para a produção do filme fino para sensor de pH. Além disso, pode também ser usada para caracterizar, através do processo de voltametria cíclica, filmes finos já produzidos [20].

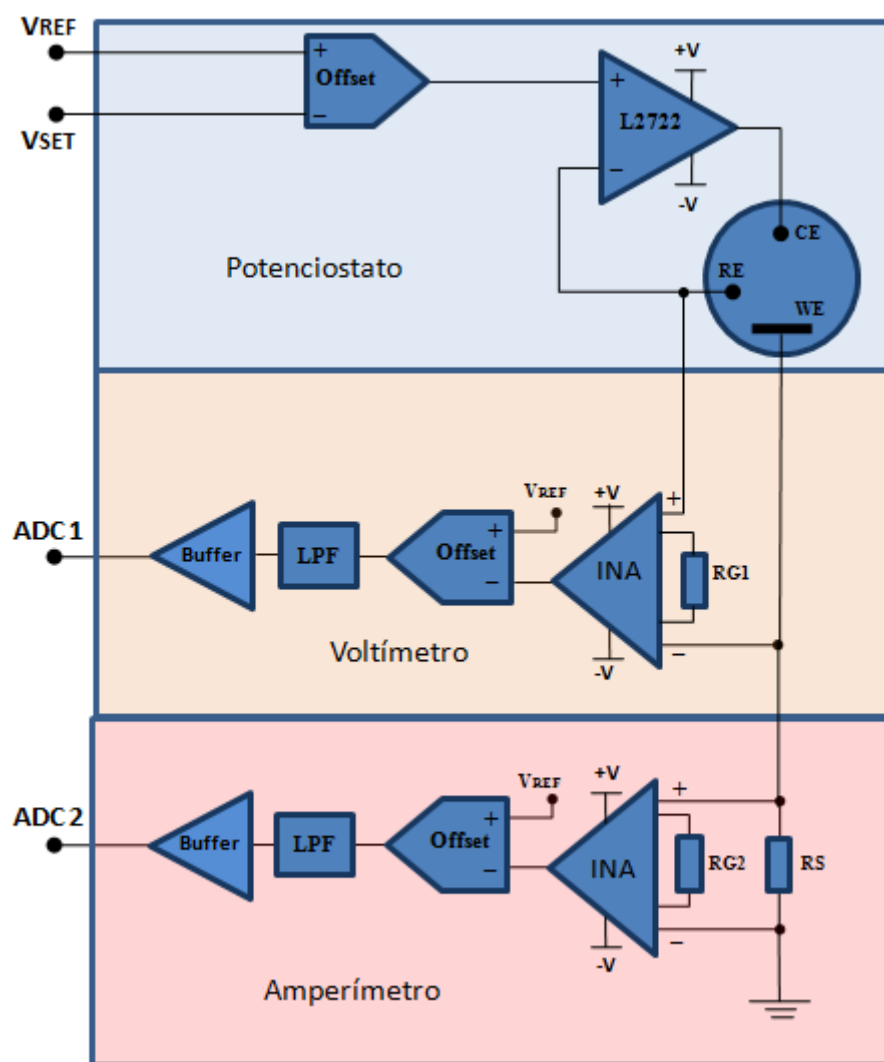


**Figura 2.3:** Placa do potenciostato é composta por três circuitos eletrônicos. O primeiro é responsável pelo processo de eletrodeposição em si. Os dois outros circuitos eletrônicos são projetados para monitorar a tensão e a corrente do processo enviando os sinais de saída para o ADC da placa de controle.

O diagrama em blocos do potenciostato é apresentado na figura 2.3. Basicamente, essa proposta pode ser discutida de modo mais claro a partir da segmentação em três pequenos blocos.

O primeiro bloco é construído a partir do circuito tradicional de potenciostato apresentado na figura 1.4 no capítulo anterior, sendo composto por um circuito amplificador de potência (L2722) responsável por garantir que a tensão entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência seja igual à tensão aplicada a sua entrada não inversora usando a concepção de um controlador proporcional analógico [48-50]. Para garantir essa condição, o amplificador altera a tensão no contra eletrodo permitindo que

a corrente altere o potencial no eletrodo de trabalho. A tensão na entrada não inversora do L2722 é dada pela saída do circuito de “*offset*” tendo como entrada as tensões “ $V_{SET}$ ” e “ $V_{REF}$ ” permitido assim aplicar no contra eletrodo tensões tanto negativas como positivas necessárias à técnica de eletrodeposição.

Finalmente, o potenciostato é conectado ao voltímetro e ao amperímetro construídos a partir do INA121. Esses dois circuitos são utilizados para investigar a corrente e a tensão durante o processo de eletrodeposição resultando nas curvas tradicionais de voltametria.

O potenciostato também pode ser utilizado em modo deposição galvânica. Nesse caso, a corrente entre o contra eletrodo e o eletrodo de trabalho é mantida constante ao longo do tempo. Para isso, o eletrodo de referência é desconectado do circuito e tem a sua conexão configurada em um curto circuito em relação ao resistor “*shunt*”, garantindo nesse caso a realimentação para o L2722.

## **2.2 Placa de controle e aquisição de dados**

O circuito da placa de controle e aquisição de dados é dividido em duas partes, apresentadas no anexo 1 e 2. Inicialmente o projeto da placa de controle teve como base o circuito de caracterização do EGFET usado em outra pesquisa de mestrado do grupo [30]. De maneira geral, essa placa de controle é composta por quatro circuitos eletrônicos, que são: microcontrolador PIC 18F45k20, conversor digital analógico MCP 4822, amplificadores de potência L272, regulador de tensão MCP1541.

Neste trabalho, o microcontrolador da placa de controle (PIC18F45K20) é baseado em um processador de 8 bits usando um clock interno configurado para 16 MHz [29]. No pino 1 temos o circuito “*master clear*” que pode ser acionado através da chave S1. Podemos dispor de cinco portas de entrada e saída, sendo que as quatro primeiras possuem 8 bits e uma com apenas 4 bits. O conector P2 fornece a interface para conexão do gravador PicKit3 permitindo a transferência do firmware para o microcontrolador [40].

A interface serial SPI do microcontrolador é utilizada para estabelecer a comunicação com três circuitos integrados presentes na placa, sendo dois conversores digitais analógicos e um sintetizador digital de sinal senoidal. A comunicação SPI utiliza a configuração de 3 fios. Os pinos de dados e de clock são compartilhados com todos os periféricos, porém cada um desses componentes tem o seu próprio pino de seleção, de acordo com este protocolo de comunicação. Portanto, os DAC (U4) e (U5) e o DDS (U2) são selecionados pelos pinos RD0 RD2, e RD1 da porta D, respectivamente.

O microcontrolador tem um conversor analógico digital interno com resolução de 10 bits disponibilizando um total de quatorze canais de entrada através de suas portas. Entretanto, apenas os canais AN0 e AN1 são usados neste trabalho para amostrar as tensões analógicas que podem variar de zero até 4,095 V com resolução de 4 mV uma vez que a tensão de referência de 4,096 V é fornecida pelo regulador de tensão MCP1541.

Quatro tensões analógicas e programáveis são disponibilizadas por meio de dois DACs de 12 bits encapsulados no circuito integrado MCP4822, com 1 mV de resolução. Cada um desses circuitos integrados possui duas saídas de tensão fazendo com que a placa de controle tenha um total de quatro canais de saída. Os DACs fornecem uma corrente máxima de 25 mA e uma tensão de até 4,095 V, portanto, com o objetivo de aumentar o valor de corrente e da tensão assim como “*isolar*” as saídas dos DACs, foram projetados quatro *buffers* a partir do amplificador operacional de potência L272 em uma configuração não inversora com ganho de tensão igual a dois, permitindo que cada saída alcance valores entre 0 e 8.190V com um limite de corrente na ordem de 100 mA. Este valor máximo de cada saída é limitado na realidade pela fonte de alimentação construída para o circuito, uma vez que o L272 pode fornecer até 500 mA [32]. Com a utilização dos amplificadores nas saídas dos DACs, a resolução deles passou a 2 mV.

Neste trabalho as tensões geradas pelos DACs foram projetadas tendo em vista basicamente três funções. A primeira consiste na tensão de referência para os circuitos de “*offset*” presentes tanto na placa de caracterização elétrica do EGFET como na placa do potenciostato. A segunda função consiste em disponibilizar as tensões de  $V_{DS}$ ,  $V_{GS}$  ou  $V_{REF}$  durante a caracterização elétrica do EGFET. Finalmente a terceira função é ser

responsável por configurar o valor da tensão a ser aplicada ao eletrodo de trabalho com relação ao eletrodo de referência durante o processo de deposição na placa do potenciostato. O led 3 indica a alimentação de +5 volts da placa e o led 4 pisca indicando que o software no microcontrolador está sendo executado.

O anexo 2 apresenta o circuito de comunicação USB, gerador de frequências e regulador de tensão presentes na placa de controle e aquisição de dados. A comunicação desta placa com o computador PC se dá por meio do conversor USB/RS232 desenvolvido usando o microcontrolador (PIC18F14K50). Os sinais de dados D+ e D- provenientes da porta USB do PC são conectados aos pinos 18 e 19 do PIC18F14K50. Os pinos 12 e 10 fornecem os sinais Rx e Tx do padrão do protocolo RS232 e estão conectados a UART do PIC18F45K20 [39,51]. O conector P1 possibilita a utilização do gravador PicKit3 Microchip para transferir o firmware à memória do microcontrolador [40]. O led LD1 e o LD2 fornecem a indicação visual de que o conversor estabeleceu a comunicação com o computador através da porta USB.

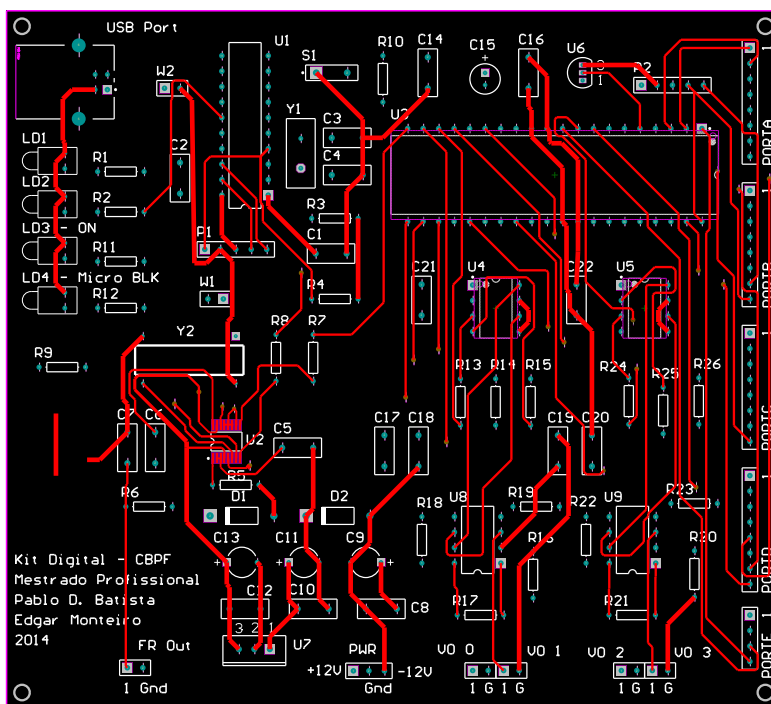
O jumper W2 permite que a placa digital seja alimentada diretamente pela porta USB. Neste caso, as saídas de tensão dos DACs não poderão ser usadas, pois necessitam de tensão simétrica de 12 V. A placa de controle é alimentada por uma fonte simétrica externa de 12 volts / 600 mA através do conector PWR. Os diodos D1 e D2 possuem a função de proteger a placa contra conexão com polaridade invertida.

O circuito regulador de tensão LM7805 (U7) gera a tensão de +5 V para alimentar os circuitos integrados que necessitam deste valor de tensão. Os capacitores do circuito de alimentação têm função de filtro para estas tensões [52]. Na placa de controle foi inserido um circuito gerador de frequência senoidal através de um sintetizador digital DDS (AD9835). Este circuito se comunica com microcontrolador através da comunicação serial SPI fornecendo um sinal senoidal através do conector BNC ou FOUT.

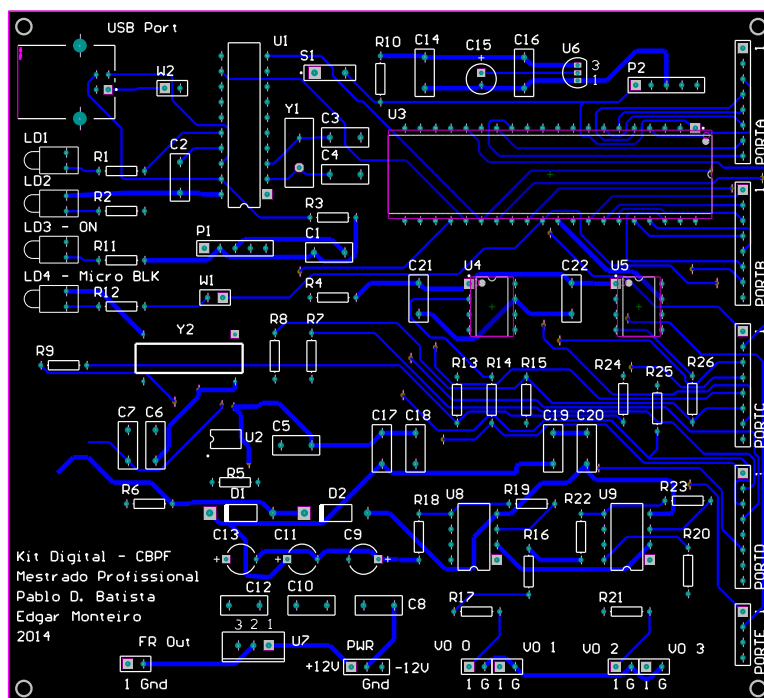
O DDS necessita de um sinal de *clock* externo gerado pelo circuito oscilador Y2 de 10MHz através do pino 6. Este valor determina uma máxima frequência de 5 MHz possível de ser gerada pelo DDS. No pino 14 do deste, temos a saída do sinal senoidal

com amplitude de 1V. Toda a operação do gerador é feita a partir dos comandos do PIC18F45K20 permitindo um ajuste de fase e frequência, com precisão de 0,01Hz. A alimentação de 5 V do AD9835 é fornecida pelo regulador de tensão da placa ou pela interface USB.

Finalmente, a figura 2.4 (a) apresenta o “*layout*” superior e a figura 2.4 (b) o inferior da placa de controle e aquisição de dados desenhados a partir dos esquemáticos apresentados nos anexos 1 e 2. Devido à complexidade desses circuitos eletrônicos as placas de circuito impresso foram desenhadas em dupla camada. Nesse primeiro momento, optamos pela utilização de encapsulamento do tipo DIP para todos os componentes exceto para o DDS. Essa opção tem como principal objetivo facilitar que esse hardware possa ser montado sem a necessidade de ferramentas e técnicas dedicadas a outros tipos de encapsulamento, tais como o SMD ou o BGA [53-55]. Por outro lado, todos os componentes presentes nas placas podem ser convertidos no futuro para encapsulamento do tipo SMD visando reduzir o tamanho das placas de circuito impresso assim como adequar-se tecnologicamente ao estado da arte. Todos os desenhos foram desenvolvidos a partir do Altium.



(a)



(b)

**Figura 2.4:** Layout superior (a) e inferior (b) da placa de controle e aquisição de dados desenhada utilizando o Altium a partir dos esquemáticos apresentados nos anexos 1 e 2.

## 2.3 Placa para caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH

O anexo 3 apresenta a placa do voltímetro/amperímetro constituída por dois blocos de circuitos. O circuito do voltímetro tem na entrada um conector V1 que leva a tensão para a entrada inversora do INA121. Possui transistores de efeito de campo nas suas entradas oferecendo alta impedância de entrada com corrente de polarização de  $\pm 4\text{pA}$  [41]. Este é um fator importante para que haja precisão na medida mesmo quando a impedância do circuito medido for alta.

O ganho de tensão deste amplificador operacional configurado através do resistor  $R_G$  pode variar de 1 até 10.000. A placa de circuito impresso contém quatro resistores em paralelo permitindo alterar o ganho do INA. Se nenhum resistor for utilizado o ganho é unitário. O ganho é dado por  $G = 1 + 50K/R_G$ . A alimentação do INA121 de  $\pm 12\text{V}$  é realizada nos pinos 7 e 4 respectivamente. No pino 5 pode ser aplicada uma tensão de “offset” para deslocar a faixa do nível de medida, mas no nosso caso o pino está com potencial zero, portanto, a saída no pino 6 será invertida em relação à entrada do pino 2. Do pino 6 de U1, o sinal é conduzido a um amplificador operacional LM358N configurado como amplificador subtrator que funciona como um circuito de “offset” [42].

Os resistores de realimentação são R3, R4, R5 e R6 que, em conjunto com R1 e R2, permitem o ajuste do ganho do mesmo. O fato de R3 e R4, assim como, R5 e R6 estarem em paralelo, permite uma alteração fácil na placa de circuito impresso, do ganho de U2A. A entrada não inversora está ligada ao conector P1 pino 3, através de R2, e recebe a tensão DAC3 proveniente da placa de controle. A tensão de referência fornecida pelo DAC3 pode ser configurada pelo microcontrolador de acordo com a aplicação.

A função de “offset” do U2A permite o uso do voltímetro com tensões positivas e negativas aplicadas em V1, deste modo, quando for aplicada uma tensão negativa em V1, a saída de U2A apresentará valor entre zero volte dois volts e quando for aplicada uma tensão positiva em V1, U2A apresentará na sua saída um valor de tensão entre dois

volts e quatro volts. Após a saída de U2A, o sinal é levado a um filtro passa-baixa de segunda ordem com o objetivo de filtrar ruídos espúrios.

O segundo estágio amplificador, U2B, recebe o sinal do filtro passa-baixa através da sua entrada não inversora. Ele está configurado como um amplificador seguidor de tensão com ganho unitário para promover um casamento de impedância e “*isolamento*” para o sinal de saída do voltímetro que é levado à entrada do ADC na placa de controle e aquisição de dados.

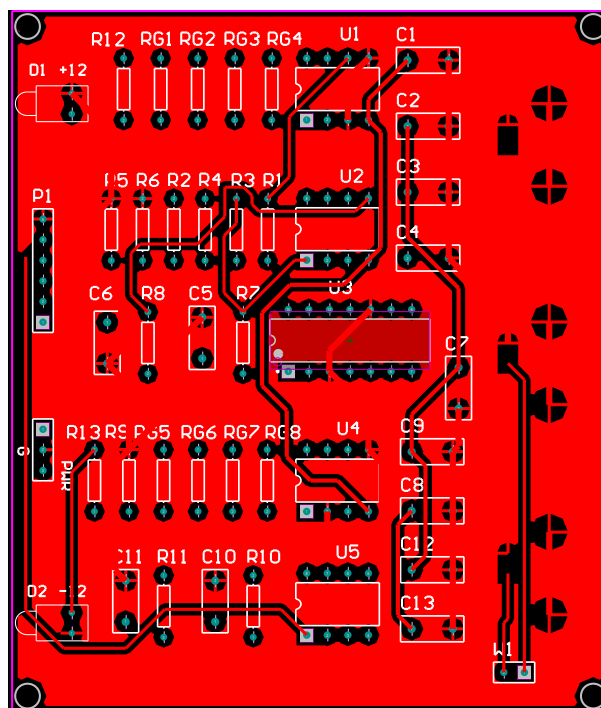
O circuito do amperímetro é composto por um transistor MOSFET comercial interno a partir do CD4007UB, um amplificador de instrumentação INA121, um filtro passa-baixa de segunda ordem e um amplificador operacional LM 358N configurado como seguidor de tensão. A tensão em R9 será a entrada para o amplificador de instrumentação permitindo a medida indireta da corrente na malha de saída do MOSFET. Os resistores RG5 até RG8 podem definir o ganho de tensão de U4. Foram projetados quatro resistores de ganho com o objetivo de facilitar novas configurações do INA121 durante a pesquisa. O valor final de ganho ficou igual a 100 obtidos através de dois resistores de  $1K\Omega$ . O resistor R9 tem valor de  $10\Omega$ . Assim, como o ganho do INA121 é de 100, o fator de conversão do circuito é de 1000. Após o amplificador de instrumentação temos um filtro passa baixa com função idêntica ao circuito do voltímetro. A saída do filtro é conectada à entrada do amplificador operacional U5, funcionando como um seguidor de tensão, tendo a mesma função de U2B. O sinal ADC2 é conectado ao ADC do PIC microcontrolador através do qual será realizada a leitura da tensão medida no sensor de pH. O conector BNC denominado “Ref.” está conectado à tensão DAC2 estabelecendo a alimentação do eletrodo de referência quando usado na medida de pH. Neste caso, o jumper W1 deve ser retirado.

Outra função que esta parte de circuito pode desempenhar é a caracterização do MOSFET. Neste caso, o jumper W1 deve ser inserido no circuito uma vez que a conexão do sensor de filme fino e o eletrodo de referência não serão utilizados. Através do sinal DAC2 a placa de controle poderá estabelecer um nível constante de tensão aplicado ao terminal “*gate*” do transistor, fazendo fluir uma corrente no dreno a ser medida através da tensão em R9. A placa de controle então varia a tensão no dreno em

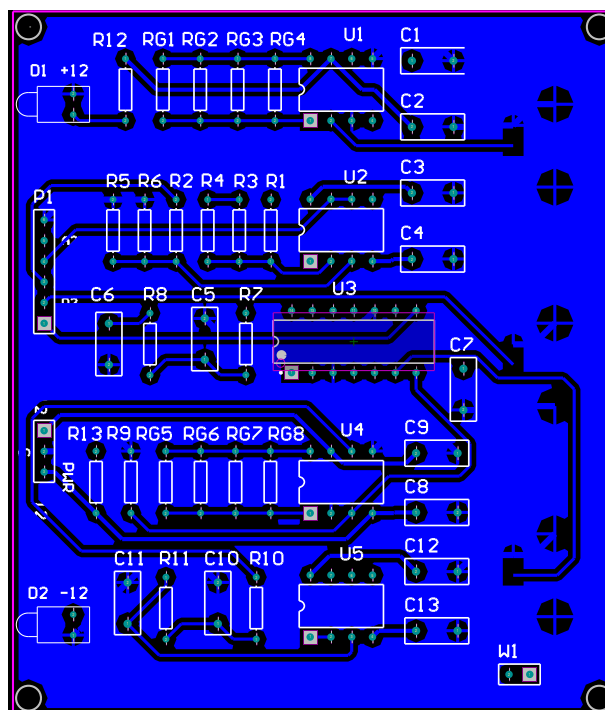
função do potencial constante aplicado ao terminal “*gate*” do transistor, possibilitando adquirir dados para compor uma curva de caracterização do MOSFET.

A placa é alimentada pela fonte externa de +/-12V através do conector PWR. O led D1 indica a presença da tensão de +12 V e o led D2 indica a presença da tensão de -12V. Todos os circuitos integrados da placa são alimentados simetricamente e possuem capacitores de desacoplamento nos seus pinos de alimentação para melhor proteção dos mesmos.

Finalmente, a figura 2.5(a) apresenta o “*layout*” superior e a figura 2.5 (b) o inferior da PCI da placa para caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH. Novamente, as placas de circuito impresso foram desenhadas em dupla camada e optamos pela utilização de encapsulamento do tipo DIP para todos os componentes. Essa placa, uma vez que desempenha a função de medir tensões de baixo valor, foi desenhada utilizando cobertura de cobre como uma blindagem para reduzir a possibilidade de interferência por ruído eletromagnético.



(a)



(b)

**Figura 2.5:** Layout superior (a) e inferior (b) da placa utilizada para a caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH, desenhada com o Altium a partir do esquemático apresentado no anexo 3.

## 2.4 Circuito eletrônico para o potenciostato

O circuito eletrônico do potenciostato é apresentado no anexo 4. Este circuito tem a função de formar em conjunto com o sistema de aquisição de dados e controle a técnica de eletrodeposição nos dois modos conhecidos, ou seja, eletrodeposição galvânica ou potenciostática. No modo potenciostático usa-se três eletrodos, são eles: eletrodo de trabalho (WE), eletrodo de referência (RE) e contra eletrodo (CE). O eletrodo de referência fornece uma realimentação do potencial entre ele e o eletrodo de trabalho permitindo controlar a tensão aplicada entre CE e WE ao longo do tempo da deposição [28].

Este modo permite a obtenção de um filme fino através de uma deposição controlada em um substrato. Nota-se que o material é depositado no eletrodo de trabalho. A placa em questão dispõe de três conectores BNC para conexão dos eletrodos permitindo o uso de um eletrodo de referência e um contra eletrodo comercial. Temos ainda um conector denominado “ $V_{REF}$ ” para a conexão de uma única tensão de referência ou até três tensões de referência diferentes e separadas, fornecidas pelos DACs da placa de controle, através dos jumpers W5 e W6.

O conector PWR recebe a tensão de +/-12V fornecida pela fonte de alimentação construída para esta pesquisa. Os led D1 e D2 indicam a presença das tensões de +12V e -12V, respectivamente. Os conectores V01 e V02 apresentam as duas tensões medidas durante o processo à entrada do ADC 1 e do ADC 2 na placa de controle. No processo de deposição, uma tensão proveniente de um DAC da placa de controle é aplicada no conector “ $V_{set}$ ”. Esta será a tensão aplicada a cuba de eletrodeposição. Para tal, a tensão é aplicada à entrada inversora do subtrator U6A (LM358), que recebe na sua entrada não inversora a tensão de referência “ $V_{REF1}$ ” com valor fixo de 2,047V.

A finalidade do subtrator é fazer com que exista um deslocamento da faixa de tensão de saída, ou seja, quando a tensão “ $V_{set}$ ” está em 2,047V, a saída de U6A será de zero volt. Qualquer valor menor que 2,047V fará com que a saída de U6A seja negativa e, conseqüentemente, qualquer valor maior fará com que a saída de U6A seja positiva. Isto permite que o processo de deposição possa ser feito com qualquer polaridade para

investigar a técnica de deposição com tensões pulsadas ou alternadas. Além disso, durante o processo de voltametria cíclica é necessário a aplicação de tensões positivas e negativas.

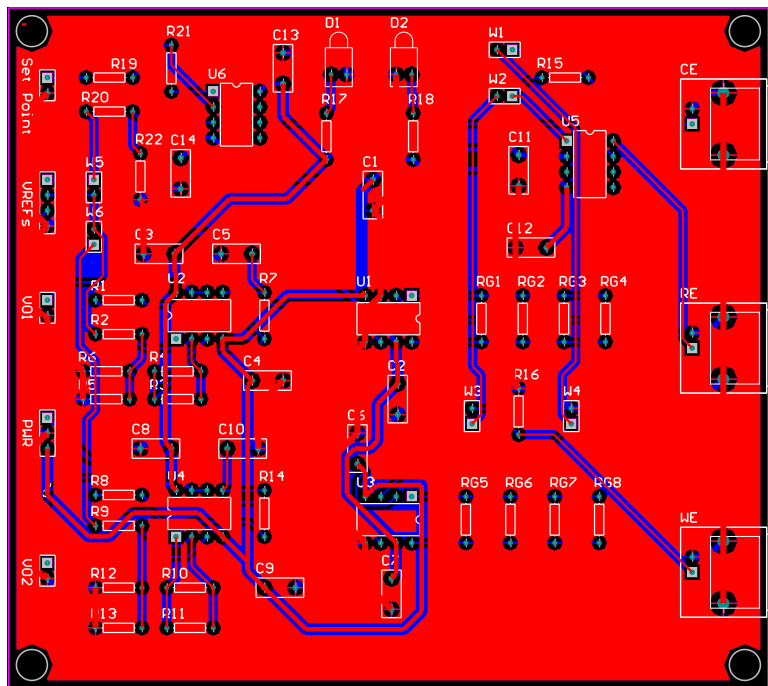
O amplificador operacional de potência U5A (L2722) recebe a tensão da saída do subtrator U6A na sua entrada não inversora. Na entrada inversora será conectada a tensão proveniente do eletrodo de referência, inserindo o processo de realimentação do sistema para o controle do mesmo. Esta tensão de referência também é monitorada pelo voltímetro existente nesta placa. A saída do amplificador de potência possui um resistor “*shunt*” ( $R15=1\Omega$ ) em série com o conector do contra eletrodo. Os jumpers W1 e W2 possibilitam a medida da corrente que passa em R15 pelo amperímetro montado na própria placa. O valor desta corrente é enviado ao ADC2 na placa de controle.

O tipo de contra eletrodo usado foi uma pequena placa de platina. Na outra extremidade da cuba de deposição está instalado o eletrodo de trabalho que consiste em um substrato de vidro com FTO. Um cabo coaxial conecta este eletrodo ao outro resistor “*shunt*” ( $R16=1\Omega$ ), que, por sua vez, está ligado ao potencial de massa do circuito. Inserindo os jumpers W3 e W4 e retirando W1, W2 e W6 da placa, a corrente do circuito pode ser medida após o eletrodo de trabalho pelo amperímetro e o valor enviado ao ADC2 na placa de controle.

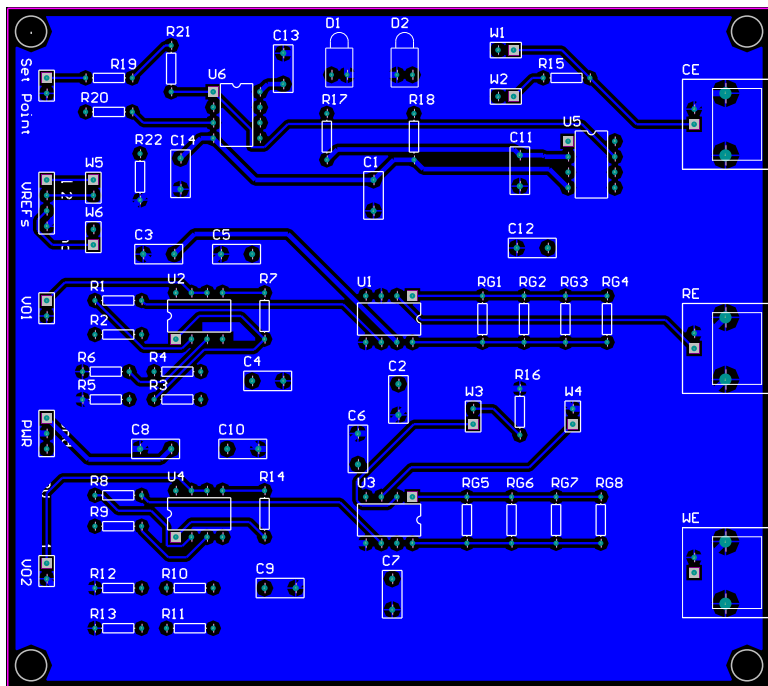
Nota-se que é possível escolher o local da medida da corrente durante o processo de deposição através dos resistores “*shunt*” R15 e R16. A opção dos dois locais da medida da corrente ocorre devido ao fato de observarmos na literatura exemplos de medida das duas formas, então decidimos colocar esta opção para maior flexibilidade do circuito. Esta corrente é medida através da tensão desenvolvida no resistor “*shunt*” escolhido e conectada as entradas de U3 (INA121) que está configurado com ganho de tensão igual a 20, 50 e 100. Foram projetados quatro locais para os resistores de ganho de RG5 até RG8, facilitando esta configuração.

A saída do INA121(U3) é conduzida à entrada inversora do LM358N (U4A) formando um amplificador subtrator. Na entrada não inversora de U4A temos a tensão de referência " $V_{REF3}$ ", possibilitando a medida de valores positivos e negativos de corrente. U4A está configurado para ganho unitário de tensão.

A previsão do local para os dois resistores é para facilitar a alteração no valor do ganho de U4A. A saída do subtrator passa por um filtro passa-baixa de primeira ordem que previne a interferência de sinais espúrios de ruído elétrico no processo de medida da corrente. Como estágio final, temos o amplificador U4B configurado como seguidor de tensão com ganho unitário para levar a tensão de saída do amperímetro para ser amostrada pelo canal 2 da ADC do sistema de controle e aquisição de dados.



(a)



(b)

**Figura 2.6.** Layout superior (a) e inferior (b) do potenciostato desenhada com o Altium a partir do esquemático apresentado no anexo 4.

Durante o processo de eletrodeposição a diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência é aplicada a entrada inversora do amplificador

operacional formando a realimentação do circuito. Esta deve ser mantida com valor constante ao longo do tempo, portanto, o amplificador operacional ajusta a tensão aplicada no contra eletrodo satisfazendo esta condição. Com o crescimento do filme esta tensão poderia variar se não houvesse o controle através da realimentação.

Finalmente, a figura 2.6 apresenta o “*layout*” superior e inferior da placa para o potenciostato. As placas de circuito impresso foram desenhadas em dupla camada e optamos pela utilização de encapsulamento do tipo DIP para todos os componentes. Essa placa é desenhada com blindagem visando reduzir a possibilidade de ruído eletromagnético.

## **2.5 Fonte de alimentação simétrica**

Foi construída uma fonte de alimentação simétrica para alimentar as placas produzidas ao longo desta pesquisa. Ela possui saídas de +12V / -12V e +5V. Um transformador de força com o primário ligado à rede elétrica de 127 V gera no seu secundário 16+16 V. A tensão do secundário é retificada pela ponte CR1, os capacitores C1, C2, C3 e C4 filtram a tensão contínua pulsante e possíveis ruídos elétricos espúrios. A tensão filtrada, agora com valor de +23V, é entregue ao regulador LM7812, gerando a tensão de saída de +12V [52]. A tensão filtrada de -23V é entregue ao regulador LM7912, gerando a tensão de saída de -12V [56]. As duas tensões estão disponíveis através do conector P3.

Existe ainda o regulador LM7805 que recebe na sua entrada +23V e gera na saída +5V disponíveis no conector P2 [52]. O led D1, D2 e D3 sinalizam o funcionamento das tensões de +12V, -12V e +5V respectivamente. O esquema eletrônico da fonte é apresentado na figura 2.7. Esta fonte permite a alimentação de todas as placas simultaneamente através de um cabo e conectores adequados.

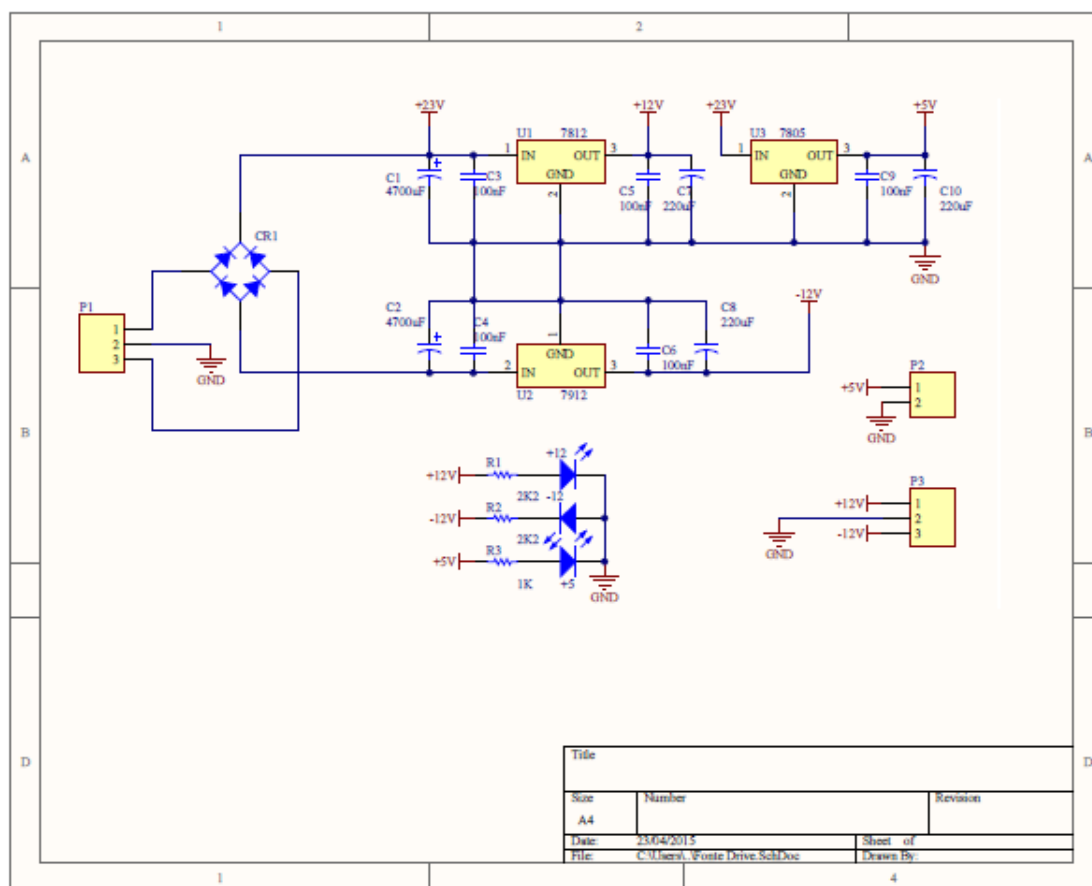


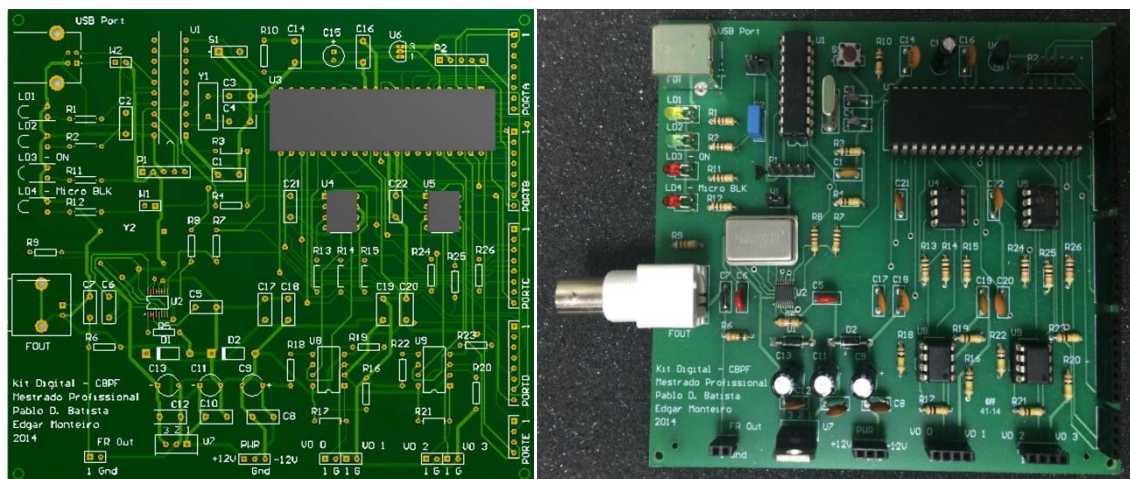
**Figura 2.7:** Esquema eletrônico da fonte de alimentação simétrica para os circuitos eletrônicos desenvolvidos nesse projeto.

## Capítulo 3 – Resultados

Neste capítulo apresentaremos as etapas de construção das placas de circuito impresso que formam o hardware desenvolvido tanto para a eletrodeposição de óxidos de zinco como para a caracterização do EGFET como sensor de pH. Em seguida, apresentaremos os resultados preliminares desses instrumentos quando utilizados para o desenvolvimento e a pesquisa de sensores de pH a partir de dispositivos semicondutores.

### 3.1 Fabricação das placas de circuito impresso

A partir do esquemático de cada circuito eletrônico discutido no capítulo anterior desenhamos o layout para as placas de circuito impresso. As três figuras a seguir apresentam o projeto final elaborado no Altium para a placa do sistema de controle e aquisição de dados, placa para a caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH, e o potenciostato. Em todas as placas os componentes são posicionados de maneira a facilitar o roteamento das trilhas utilizando duas camadas. Além disso, uma foto de cada placa de circuito impresso fabricada e montada é apresentada para cada um dos circuitos eletrônicos desenvolvidos.



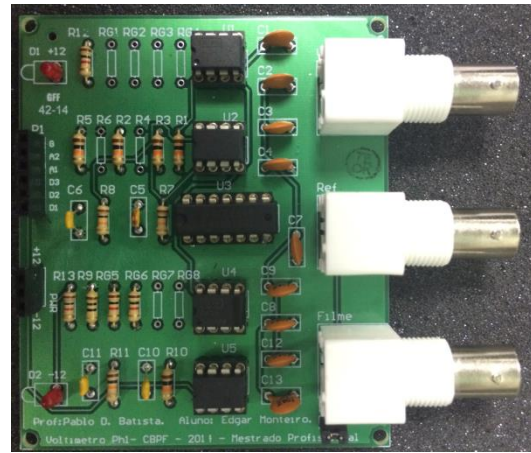
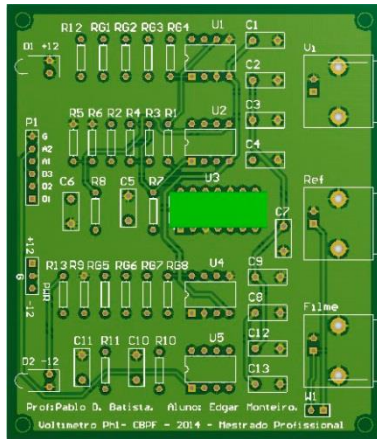


**Figura 3.2:** – Placa de caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH. À esquerda está ilustrado o layout desenvolvido e à direita a placa fabricada e montada.

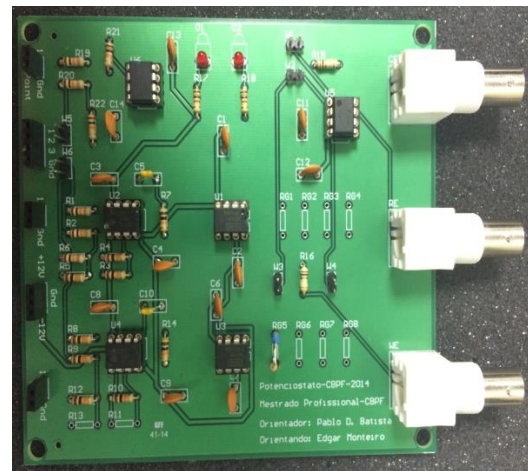
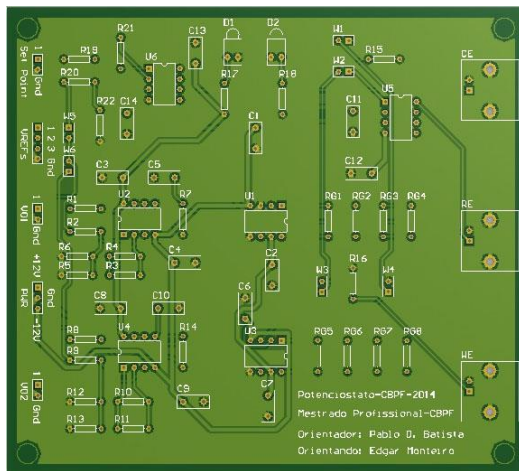


**Figura 3.3:** – Protótipo do potenciostato. À esquerda está ilustrado o layout desenvolvido e à direita a placa fabricada e montada.

As três placas formam um sistema completo de aquisição de dados e controle que pode ser utilizado em diferentes tipos de experimentos [57-66]. Foram montadas e testadas três placas de circuito impresso para cada um dos protótipos.

### 3.2 Caracterização elétrica das saídas analógicas

A figura 3.4 apresenta os resultados obtidos para a caracterização elétrica dos quatro canais de tensão analógica disponibilizado no sistema de aquisição e controle de dados. Como discutido no capítulo anterior cada saída pode ser configurada remotamente com valores entre 0 e 8,190 V com resolução de 2 mV. Utilizando um multímetro digital 34450A da Agilent, a tensão de saída para cada canal é monitorada na medida em que a placa de controle excursiona a tensão em toda a faixa com passos de 10 mV. Para cada valor de tensão aplicado esse procedimento é repetido vinte vezes, permitindo assim analisar o desempenho das saídas analógicas em termos de estabilidade ao longo do tempo.

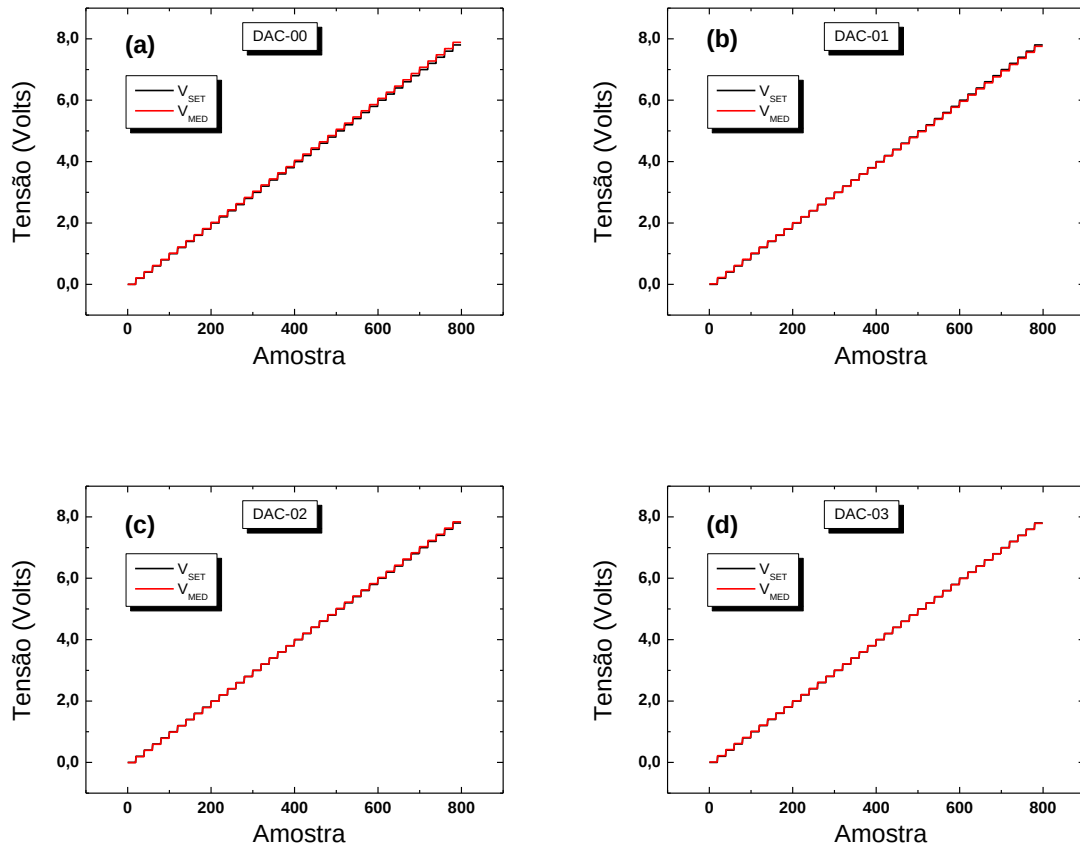


**Figura 3.4:** Caracterização elétrica das quatro saídas analógicas presentes no sistema de aquisição e controle.

A **figura 3.5** Apresenta o erro medido para cada valor de tensão. A partir desses resultados nota-se um aumento no erro para o canal 0 na medida em que a tensão se

aproxima de 8 V. Esse comportamento não é observado para os outros canais. Acreditamos que esse erro poderá ser reduzido se aumentarmos a precisão dos resistores utilizados no amplificador conectado na saída dos DACs. De qualquer maneira, os erros estão abaixo de 1% considerando o valor aplicado.

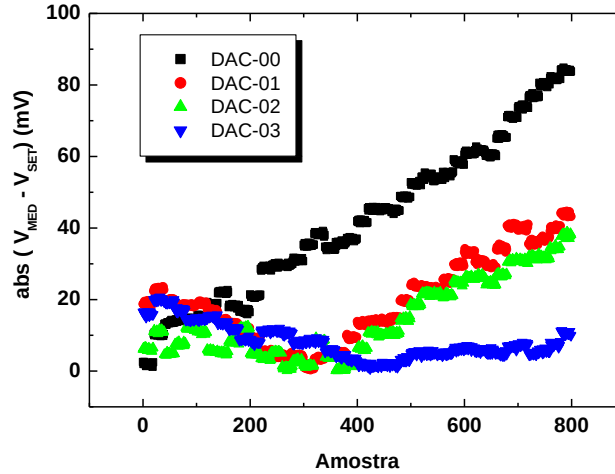


**Figura 3.5:** Erro de cada saída analógica considerando uma faixa de 0 a 8 V.

### 3.3 Caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH

O protótipo apresentado na figura 3.2 serve para investigar duas técnicas de medidas para a caracterização do EGFET como sensor de pH. A primeira consiste em obter as curvas tradicionais do MOSFET, ou do EGFET, em função do pH, enquanto que a segunda consiste em monitorar a resposta da tensão proveniente do sensor em função do tempo.

Assim, como primeira análise, a parte superior da figura 3.6 apresenta os dados obtidos para a caracterização elétrica tradicional do MOSFET. Duas curvas são apresentadas. Na primeira a corrente é obtida considerando a tensão  $V_{GS}$  constante para diferentes valores de  $V_{DS}$ . Para a segunda curva, abaixo, a tensão  $V_{DS}$  é constante para diferentes valores de  $V_{GS}$ . Em ambos os casos as tensões variam de 0 a 4V e a corrente de 0 a 4 mA. Além disso, para investigar a precisão das medidas realizadas os dados são comparados com as medidas obtidas ao mesmo tempo pelo multímetro 34450A da Agilent, permitindo assim, obter o erro absoluto entre as medidas de corrente.

A partir das medidas pode-se concluir que em toda a faixa de corrente observa-se um erro absoluto menor do que 0.01 mA. Os resultados apresentados indicam que o protótipo desenvolvido pode ser utilizado para caracterizar o EGFET como sensor de pH.

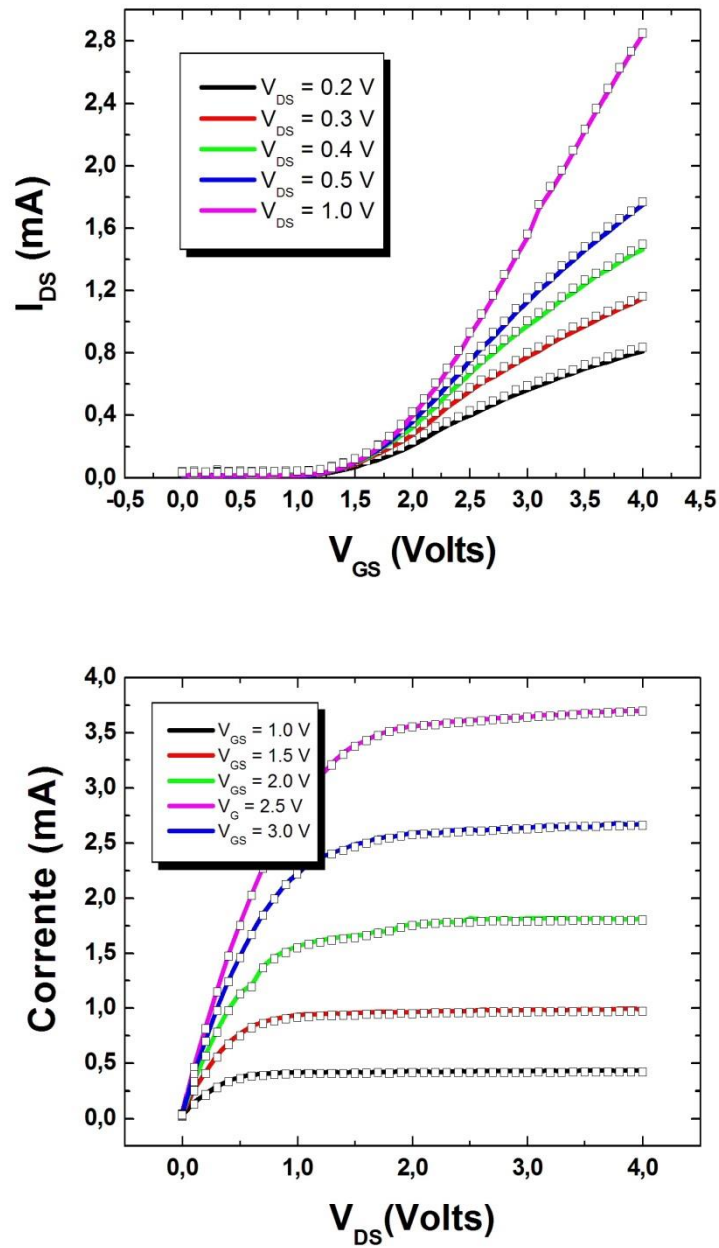


**Figura 3.6:** Curvas tradicionais do MOSFET. Os pontos brancos no gráfico representam as medidas executadas com o multímetro 34450A.

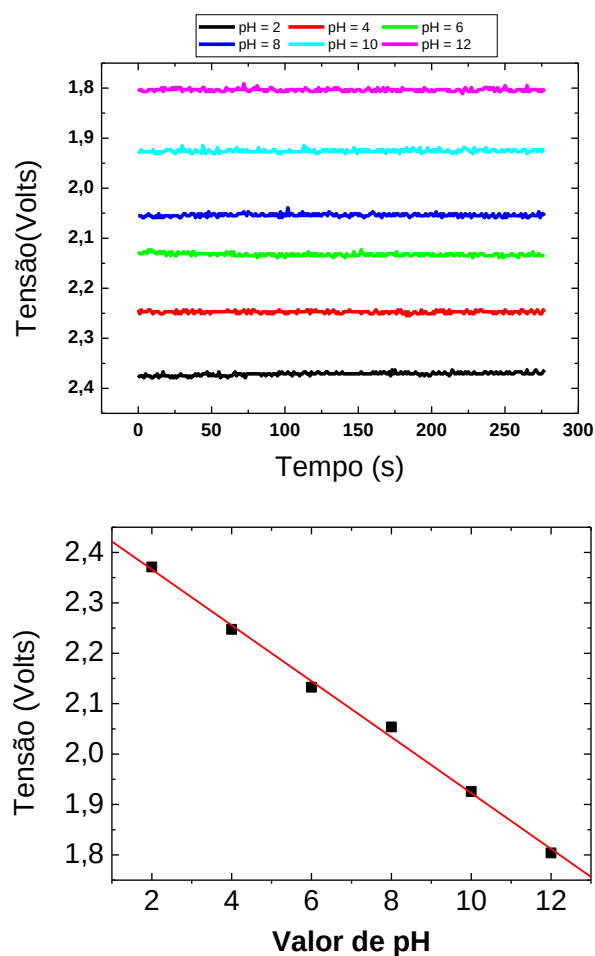


**Figura 3.7:** A figura superior, apresenta a medida da tensão do eletrodo de pH padrão em função do tempo utilizando o protótipo para caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH. A partir desse resultado é possível, por exemplo, determinar a curva de calibração do sensor, apresentada na figura inferior.

O funcionamento da segunda técnica de medida do sistema de caracterização elétrica é apresentado na parte superior da figura 3.7. Neste caso a tensão é medida em função do tempo quando um eletrodo de vidro padrão é utilizado como sensor de pH. Para cada valor de pH mede-se a tensão em função do tempo tendo como tensão de referência 2,5 V.

Os resultados mostram que a tensão permanece constante ao longo do tempo indicando a estabilidade do sistema de medidas. A partir disso é possível obter a curva de calibração do sensor, isto é, o valor de tensão em função do pH como mostra o gráfico inferior da figura 3.7.

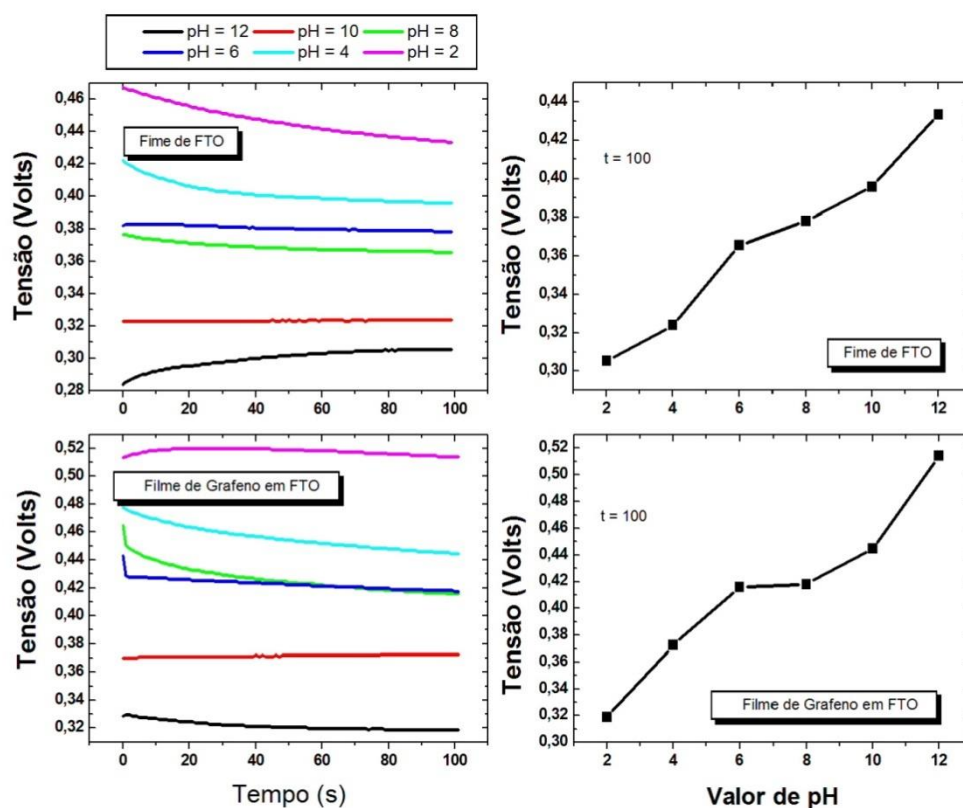


**Figura 3.8:** As curvas para a caracterização do EGFET como sensor de pH tendo como membrana seletiva o FTO são apresentadas na parte superior da figura. Na parte inferior estão as curvas com o grafeno em substrato de FTO.

A partir da análise satisfatória dos resultados, investigamos também o desempenho de alguns filmes produzidos como sensores de pH dentro da perspectiva do EGFET como sensor de pH. A figura 3.8 apresenta as curvas em função do tempo obtido para os filmes de FTO, e de grafeno depositado em FTO, como sensores de pH. Esses filmes foram obtidos em colaboração com pesquisadores da Universidade de Minas Gerais (UFMG). Nesse primeiro momento apenas as curvas em função do tempo serão apresentadas.

A resposta dos filmes ainda não está satisfatória, e de uma maneira geral, os resultados preliminares obtidos mostram que a instrumentação científica desenvolvida para a caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH já pode ser utilizada para a pesquisa e o desenvolvimento de sensores de pH a partir de dispositivos semicondutores, permitindo que diferentes filmes possam ser investigados a partir desse trabalho.

### 3.4 Configuração e testes do potenciostato para deposição de ZnO

O amplificador de instrumentação utilizado no amperímetro do potenciostato contém um resistor responsável por selecionar o ganho do circuito (RG2). A figura 3.9 apresenta a curva de caracterização obtida para diferentes valores de ganho considerando uma carga de  $20\Omega$  com o potenciostato operando em modo galvanostático. Neste caso, a tensão na carga é excursionada ao mesmo tempo em que a corrente é monitorada pelo potenciostato e pelo multímetro digital 34450A.

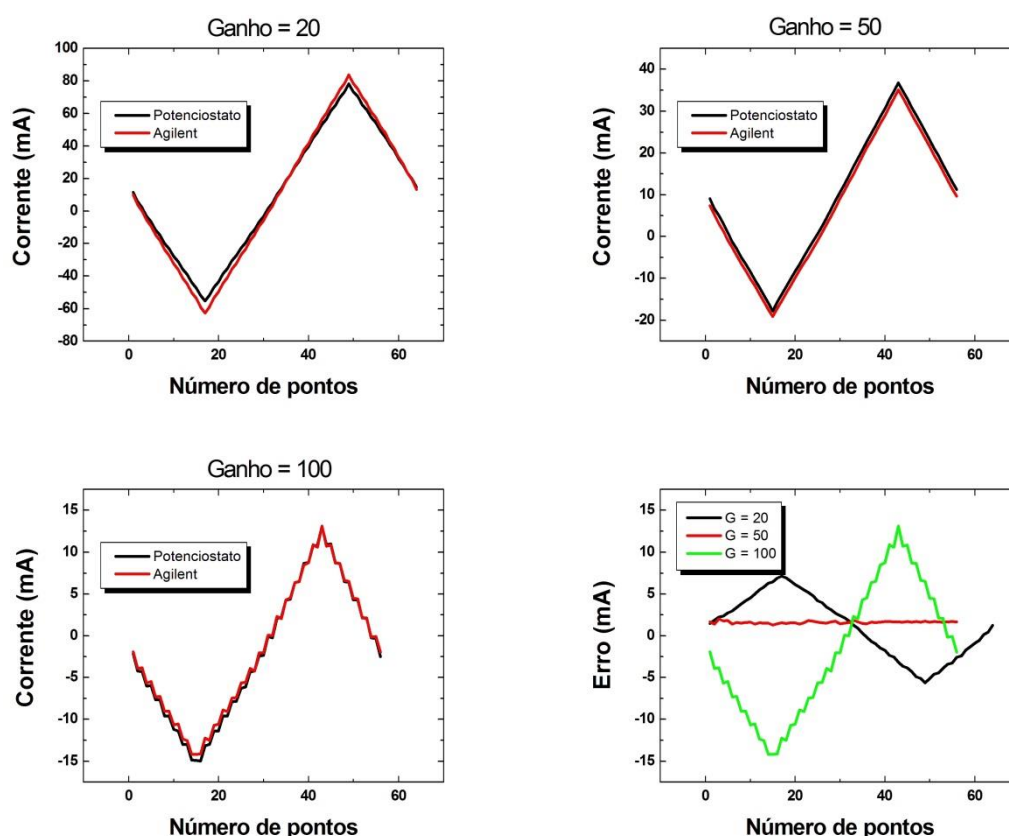


**Figura 3.9:** Medidas para caracterização do amperímetro do potenciostato considerando diferentes valores de ganho.

Os resultados mostram que a melhor opção para o amperímetro é operar com ganho igual a 50, uma vez que o erro entre as medidas é praticamente constante ao longo de todos os pontos, isto é, observa-se o mesmo deslocamento da corrente para todos os valores de tensão. Nesta configuração o circuito eletrônico permite um valor máximo para a corrente em ambos os sentidos de 40 mA com resolução de 0.019 mA. Os valores máximos para a tensão positiva e negativa utilizados em cada curva respeitaram a

máxima corrente determinada pelo ganho, considerando que o ADC do PIC18F45K20 está configurado para ler tensões de 0 até 4,095 V.

A Tabela 3.1 apresenta algumas informações relevantes para a operação do amperímetro de acordo com o resistor utilizado entre os pinos 1 e 8 do INA.

| Resistor teórico | Resistor usado | Ganho de tensão | Máxima corrente | Resolução |
|------------------|----------------|-----------------|-----------------|-----------|
| 505 $\Omega$     | 500 $\Omega$   | 100             | 100 mA          | 0,048 mA  |
| 1,02 K $\Omega$  | 1 K $\Omega$   | 50              | 40 mA           | 0,019 mA  |
| 2,632 K $\Omega$ | 2,5 K $\Omega$ | 20              | 20 mA           | 0,009 mA  |

**Tabela 3.1** Configuração do amperímetro em função do resistor

A curva de voltametria pode ser obtida aplicando uma tensão no contra eletrodo ao mesmo tempo em que a corrente que passa na célula eletroquímica e a tensão do eletrodo de trabalho, em relação ao eletrodo de referência, são monitoradas pelo potenciostato. Entretanto, esta curva deve ser obtida considerando uma variação constante da tensão do eletrodo de trabalho. Esta tensão, por exemplo, pode ser excursionada em passos constantes da seguinte maneira: (a) 0V a -2 V, (b) -2V a 1V, (c) 1V a 0V.

Para que a variação seja eficiente durante o processo de deposição é preciso que o potenciostato permita ao usuário que a taxa na qual essa tensão seja aplicada ao eletrodo de trabalho seja configurada. Essa grandeza é denominada “*scan rate*” e os valores de 10, 25, 50, 75 ou 100 mV/s são observados em diversos trabalhos. Dentro dessa perspectiva, os detalhes para que a variação do potencial aplicado ao eletrodo de trabalho em função do tempo fosse calibrada de maneira eficiente no potenciostato serão apresentados a seguir.

Para cada ponto da curva de voltametria o potenciostato necessita realizar três etapas de maneira sequencial, são elas: (a) aplicar uma tensão ao contra eletrodo, (b) realizar a leitura da corrente, (c) realizar a leitura da tensão do eletrodo de trabalho. Antes de realizar a leitura tanto da corrente como da tensão é preciso esperar um tempo ( $T$ ).

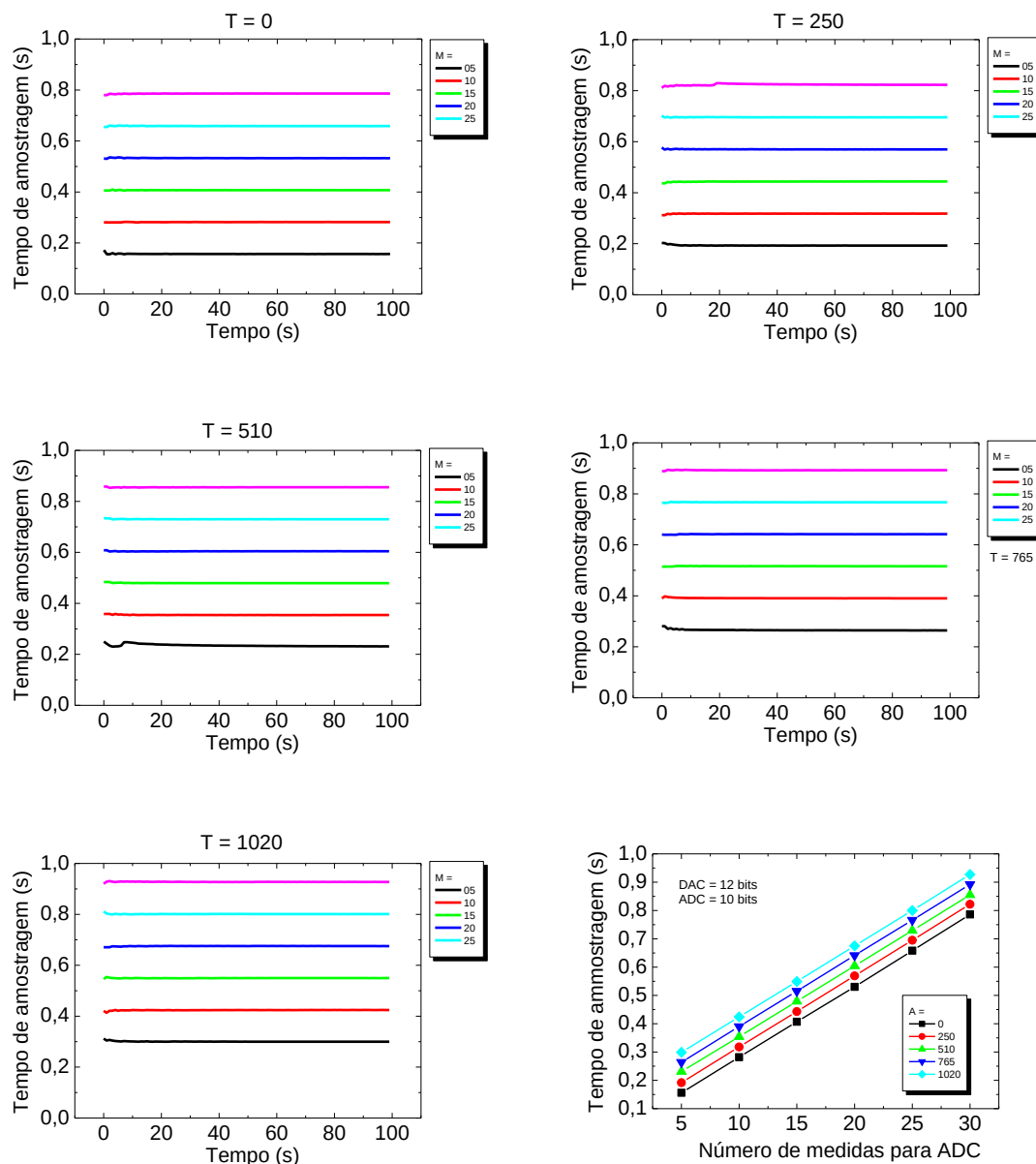


**Figura 3.10:** Medida de tempo em função de  $T$  e  $M$  necessária para que o potenciostato aplique a tensão ao contra eletrodo e realize medida de corrente na célula eletroquímica e medida da tensão no eletrodo do trabalho.

Na verdade, devido à implementação em um sistema operacional multitarefa optou-se por não estabelecer essa grandeza em unidade de tempo SI, pois esse parâmetro corresponde apenas ao número de interações em que o programa fica preso em um *loop* sem nada fazer. Além disso, para cada leitura de tensão ou de corrente é interessante também realizar uma média ( $M$ ) das medidas tentando reduzir os erros causados por oscilações intrínsecas à medida.

A figura 3.10 apresenta o tempo medido experimentalmente para que um único ponto da curva de voltamograma fosse obtido em função de  $T$  e  $M$ . Como esperado, na medida em que essas duas grandezas aumentam o tempo para cada medida também aumenta. Percebe-se que a taxa estará limitada principalmente ao tempo necessário para realizar a conversão da tensão analógica para digital pelo conversor A/D do microcontrolador. É importante destacar que os resultados apresentados na figura 3.10 mostram que o tempo necessário para cada medida em função de  $M$  e  $T$  permanece constante ao longo da execução do programa. A partir desses resultados, é possível obter os dados de tempo a serem utilizados para a calibração da taxa de variação da tensão para o potenciostato, como mostra a Tabela 3.2.

| <b>M</b>  | <b>T = 0</b> | <b>T = 250</b> | <b>T = 500</b> | <b>T = 765</b> | <b>T = 1020</b> |
|-----------|--------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| <b>5</b>  | 0,156 s      | 0,192 s        | 0,231 s        | 0,264 s        | 0,299 s         |
| <b>10</b> | 0,282 s      | 0,318 s        | 0,354 s        | 0,390 s        | 0,424 s         |
| <b>15</b> | 0,407 s      | 0,443 s        | 0,479 s        | 0,515 s        | 0,549 s         |
| <b>20</b> | 0,530 s      | 0,569 s        | 0,604 s        | 0,641 s        | 0,675 s         |
| <b>25</b> | 0,658 s      | 0,695 s        | 0,729 s        | 0,766 s        | 0,800 s         |
| <b>30</b> | 0,786 s      | 0,822 s        | 0,855 s        | 0,892 s        | 0,927 s         |

**Tabela 3.2:** Medida de tempo em função de  $T$  e  $M$

O grau de liberdade que o potenciostato tem para ajustar a taxa selecionada pelo usuário é o passo para a variação da tensão aplicada ao eletrodo de trabalho. Considerando um valor  $M = 10$  e  $T = 1020$ , nota-se na tabela 3.2, que cada ponto da curva de voltamograma levará 0,42s, portanto, se a tensão do eletrodo de trabalho for excursionada com passos de 42 mV obtém-se uma taxa de 100 mV/s. Esse procedimento pode ser sistematizado da seguinte maneira:

$$\begin{array}{lcl} 100 \text{ mV} & \text{-----} & 1 \text{ s} \\ V_{\text{passo}} & \text{-----} & 0,42\text{s} \end{array} \quad \mathbf{3.0}$$

logo,

$$\begin{aligned} V_{\text{passo}} &= (0,42 \text{ s} * 100 \text{ mV}) / (1\text{s}) \\ V_{\text{passo}} &= 42 \text{ mV} \end{aligned} \quad \mathbf{3.1}$$

então, a equação final a ser utilizada no programa é:

$$V_{\text{passo}} = [M, T] * \text{taxa} \quad 3.2$$

em que o termo  $[M, T]$  corresponde ao valor da célula da matriz indicada por  $M$  e  $T$ . O mais apropriado é que  $V_{\text{passo}}$  fosse o menor possível permitindo uma resolução maior. Entretanto, dependendo da aplicação, pode-se controlar tanto  $M$  e  $T$  para otimizar  $V_{\text{passo}}$  de acordo com a taxa desejada. A título de curiosidade, a figura 3.11 mostra como o potencial do eletrodo de trabalho varia em função do tempo para diferentes taxas:

(a) 12 mV/s, (b) 25 mV/s, (c) 50 mV/s e (d) 100 mV/s.

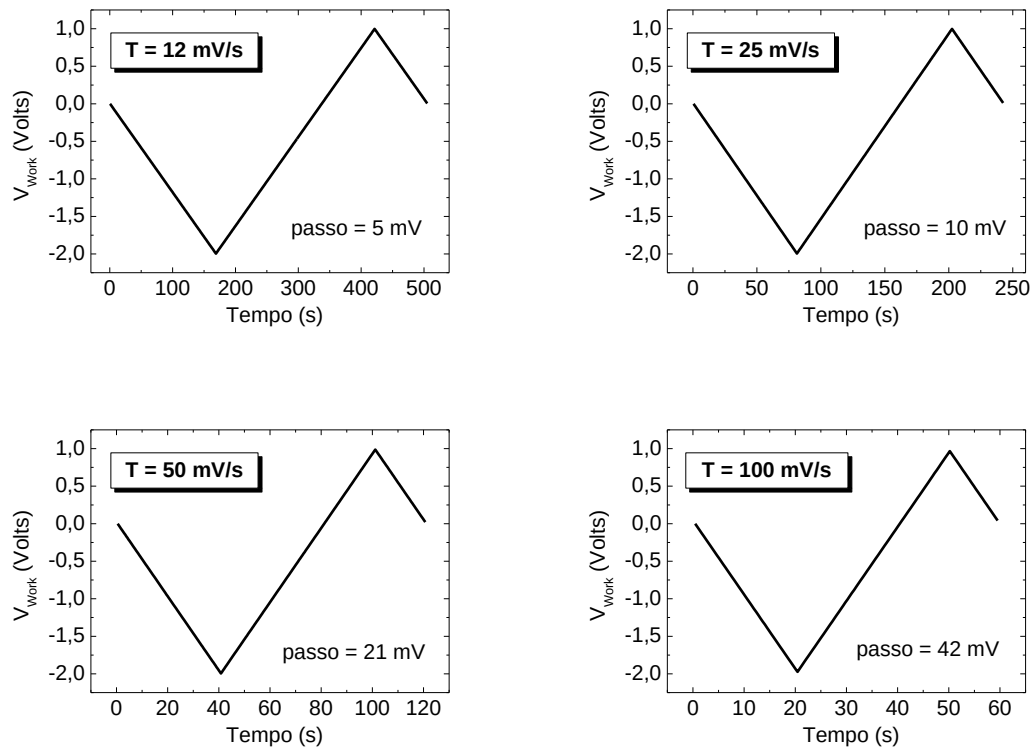


**Figura 3.11:** Medida do tempo necessário para obter um ciclo da curva de voltametria para diferentes taxas em função da variação da tensão aplicada ao eletrodo de trabalho considerando  $M = 10$  e  $T = 1020$ .

Nota-se que, para cada curva o potenciostato ajusta  $V_{\text{passo}}$  de modo a garantir a taxa considerando  $M = 10$  e  $T = 1020$ . Entretanto, em todos os casos, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho parte de 0V em direção a 2V, e em seguida retorna para a parte positiva até alcançar o valor de 1V. Finalmente, retorna em direção à origem.

Além disso, como a taxa para cada uma das curvas é diferente o tempo total para fazer todo esse percurso diminui com o aumento da taxa. O segundo ponto importante para o funcionamento do potenciostato é a capacidade de ele manter a tensão no eletrodo de trabalho, de acordo com o especificado, para obter a curva de voltametria também durante o processo de eletrodeposição.

A figura 3.12 apresenta a monitoração desta grandeza utilizando o multímetro digital 34450A. Porém, como foi adicionado mais um equipamento para realizar a medida, o tempo total para a excursão completa da tensão ao longo da curva não corresponde a taxa selecionada.

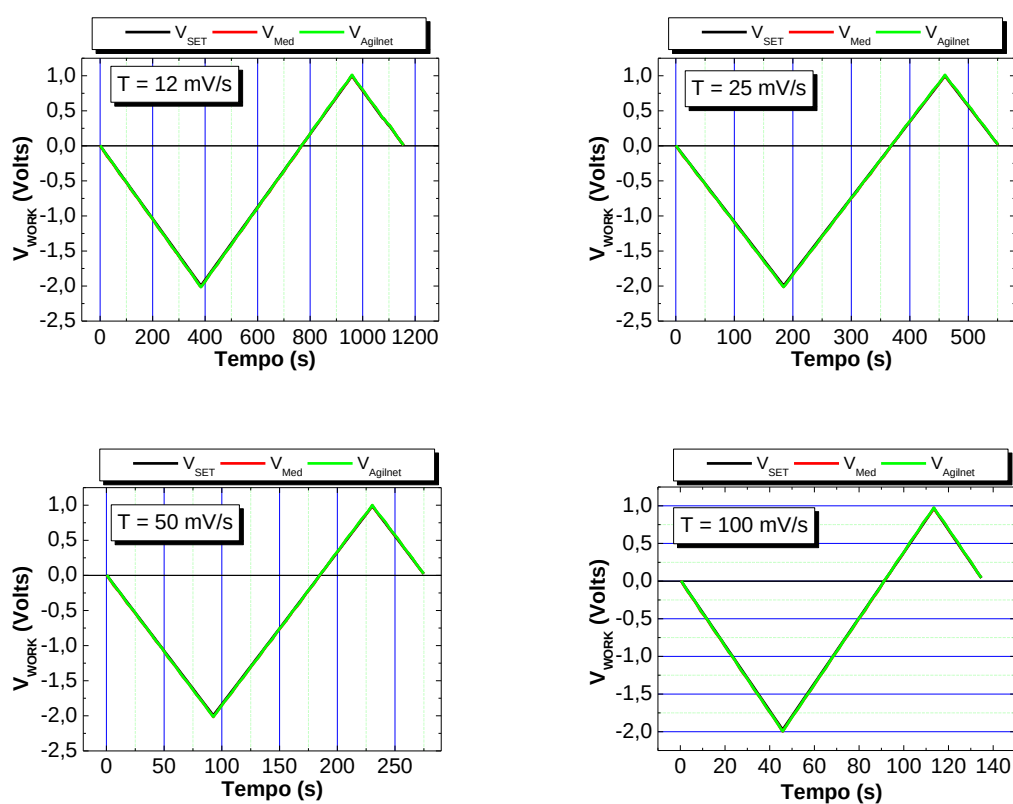


**Figura 3.12:** Monitoração da tensão aplicada ao eletrodo de trabalho utilizando o multímetro digital 34450 A.

Em outras palavras, para que o multímetro digital seja configurado para uma precisão de  $1\text{E-}6 \text{ V}$  necessita-se de um tempo de quase o dobro para a leitura dos dados. Entretanto, nessa análise estamos interessados apenas em verificar se a tensão aplicada ao eletrodo de trabalho corresponde ao valor especificado pelo programa.

Temos três grandezas para cada curva em diferentes taxas, são elas: (a) valor de tensão especificado ( $V_{SET}$ ), (b) valor de tensão medido pelo potenciostato ( $V_{MED}$ ) e, (c) valor de tensão medido pelo Agilent ( $V_{Agilent}$ ). No melhor dos casos, essas três grandezas seriam iguais em toda faixa de operação, entretanto, espera-se que ocorram pequenas variações.

Em princípio as curvas se sobrepõem ao longo do experimento. Entretanto, para melhor investigar esse comportamento a figura 3.13 apresenta o erro da medida realizada tanto pelo potenciostato como pelo multímetro digital em função do valor de tensão especificado.

A partir dos resultados observa-se que o erro determinado para essas medidas são menores do que 5%, com exceção dos valores em que as tensões aplicadas estão próximas de zero. Além disso, o erro obtido para os dois equipamentos são semelhantes, indicando que a leitura dos dados realizada pelo potenciostato está adequada quando comparado com a do multímetro. Por outro lado, observamos que o potenciostato encontra dificuldades para configurar tensões pequenas, isto é, entre -100 mV e 100 mV.

Para finalizar os testes do potenciostato, a figura 3.14 apresenta a medida da tensão do eletrodo de trabalho em função do tempo para diferentes valores entre -2 e 2 V.

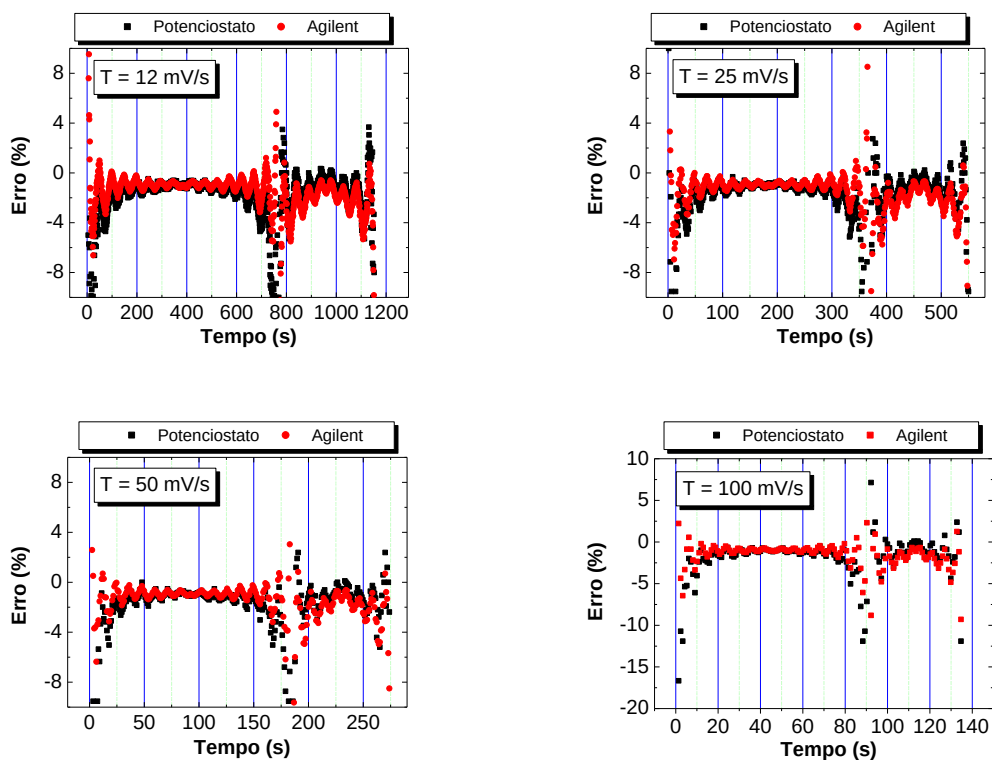


**Figura 3.13:** Erro da tensão aplicada ao eletrodo de trabalho em relação à tensão medida pelo potenciostato e pelo multímetro 34450A.

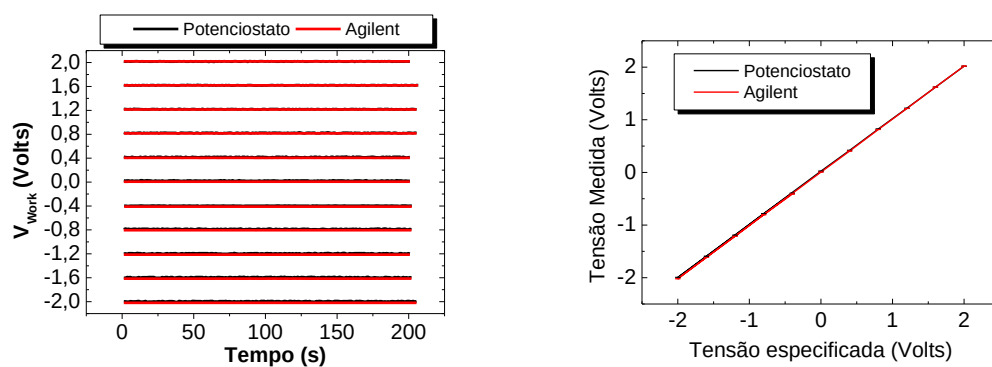


**Figura 3.14:** Medida da tensão do eletrodo de trabalho pelo multímetro digital em função do tempo para diferentes valores.

É fundamental que essa tensão permaneça constante ao longo do tempo durante o processo de deposição. Os resultados apresentados na Tabela 3.3 mostram que a tensão permanece constante ao longo do tempo tendo apenas um pequeno “*offset*” que pode ser subtraído por “*software*”.

| <b>V<sub>Work</sub><br/>(Volts)</b> | <b>Potenciostato<br/>(Volts)</b> | <b>erro</b> | <b>Agilent<br/>(Volts)</b> | <b>erro</b> |
|-------------------------------------|----------------------------------|-------------|----------------------------|-------------|
| <b>-0,4</b>                         | -0,396                           | 0,002       | -0,4105                    | 7,93E-05    |
| <b>-0,8</b>                         | -0,785                           | 0,004       | -0,80499                   | 9,12E-05    |
| <b>-1,2</b>                         | -1,193                           | 0,005       | -1,21359                   | 8,61E-05    |
| <b>-1,6</b>                         | -1,592                           | 0,005       | -1,61503                   | 1,17E-04    |
| <b>-2,0</b>                         | -1,995                           | 0,005       | -2,01974                   | 1,06E-04    |
| <b>0,0</b>                          | 0,023                            | 0,004       | 0,00603                    | 1,02E-04    |
| <b>0,4</b>                          | 0,418                            | 0,004       | 0,40494                    | 8,94E-05    |
| <b>0,8</b>                          | 0,823                            | 0,004       | 0,81511                    | 8,68E-05    |
| <b>1,2</b>                          | 1,219                            | 0,003       | 1,21471                    | 8,15E-05    |
| <b>1,6</b>                          | 1,619                            | 0,003       | 1,61988                    | 0,00342     |
| <b>2,0</b>                          | 2,018                            | 0,003       | 2,0201                     | 1,57E-04    |

**Tabela 3.3:** Cálculo do erro para a medida da tensão no eletrodo de trabalho.

Diante dessas análises, é possível concluir que o potenciostato está apto a obter as curvas de voltametria assim como realizar a deposição de filmes. Dentro dessa perspectiva, apresentaremos a seguir os resultados obtidos para a deposição de óxido de zinco em filmes de FTO. A figura 3.15 apresenta a configuração montada no laboratório para deposição do filme de ZnO. Na figura 3.16 temos a cuba de deposição em detalhe.

Os resultados obtidos durante a deposição de ZnO em substrato de FTO utilizando o protótipo do potenciostato serão discutidos a seguir. De acordo com a literatura, a solução para a eletrodeposição pode ser preparada a partir da dissolução de 3,4 g de Nitrato de Zinco  $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$  em 250 mL de água. Entretanto, em um primeiro momento, optamos por adicionar essa quantidade de Nitrato de Zinco em três etapas para investigar a curva de voltamograma na medida em que a substância é adicionada à solução [67-79].

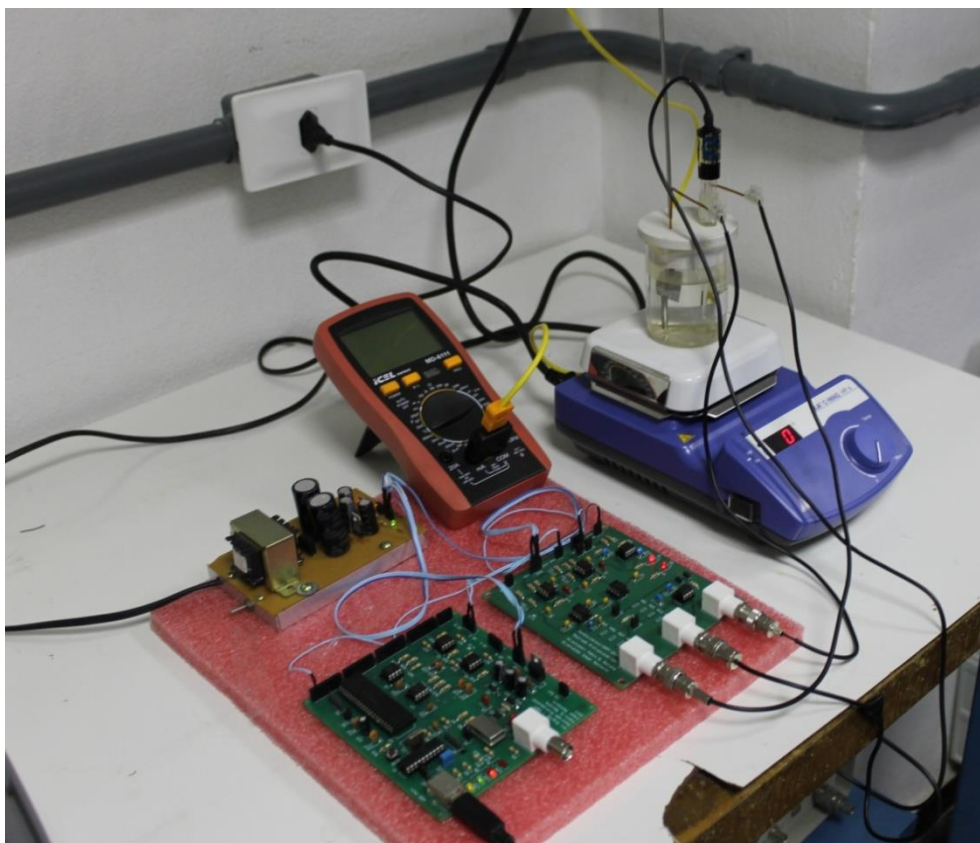


**Figura 3.15:** Configuração do equipamento para o processo de deposição.

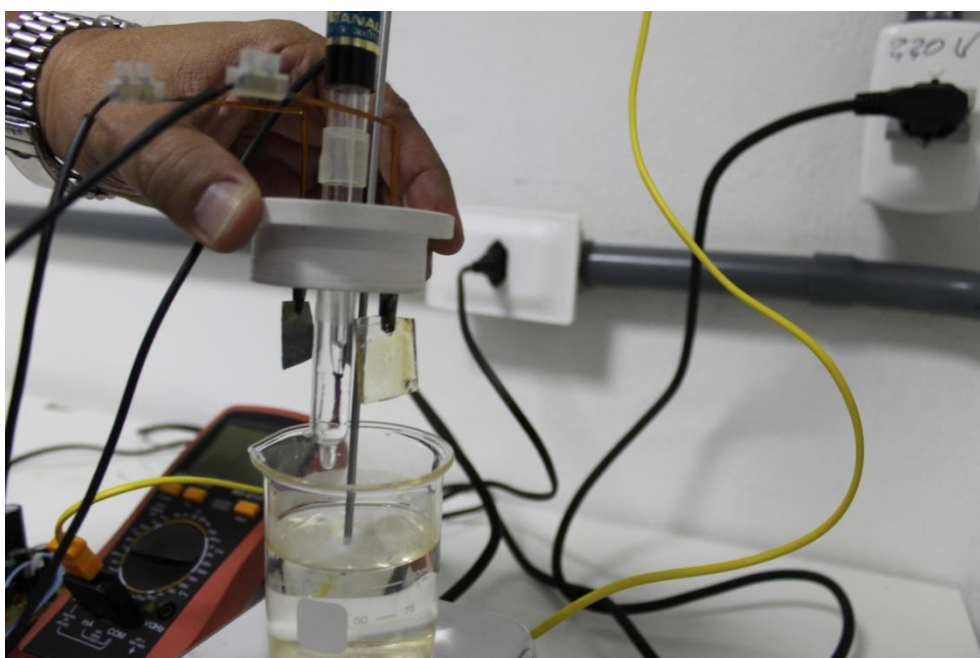


**Figura 3.16:** Cuba de deposição do ZnO em detalhe.

Para realizar a deposição de ZnO no filme de FTO a solução é aquecida a uma temperatura de 70°C [72,73]. A figura 3.17 apresenta a curva de voltametria nessa temperatura. Essa curva é bastante semelhante com a curva apresentada em diversos artigos científicos.

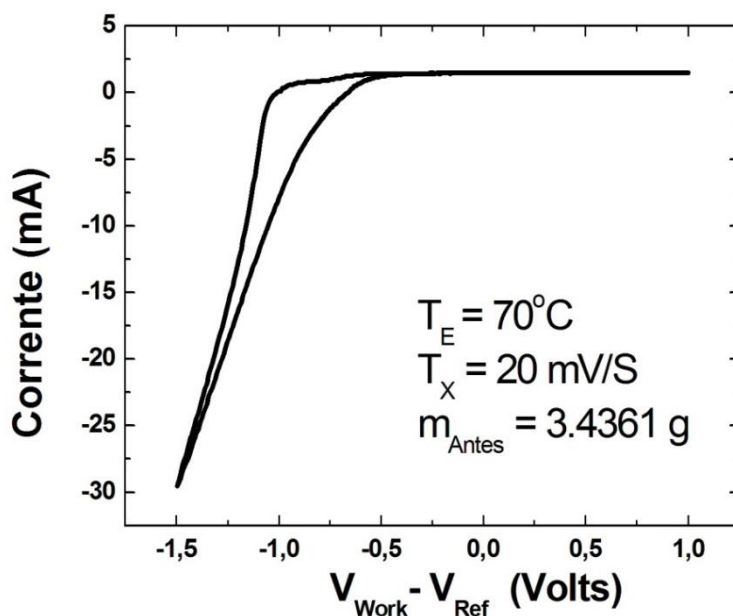


**Figura 3.17:** Curva obtida durante o processo de deposição de ZnO em FTO, considerando temperatura de 70°C da solução na cuba eletroquímica.

A partir desses resultados, a deposição é realizada escolhendo uma tensão de -0,8 V como mostra a figura 3.18 [67-69]. Antes disso, o substrato apresentava um peso de 3.44361g, entretanto, após a deposição observa-se um aumento significativo no peso em função do filme de ZnO que se forma no substrato. Essa medida foi realizada utilizando uma balança de precisão. Verifica-se que a tensão do eletrodo de trabalho é mantida constante ao longo de toda a deposição.

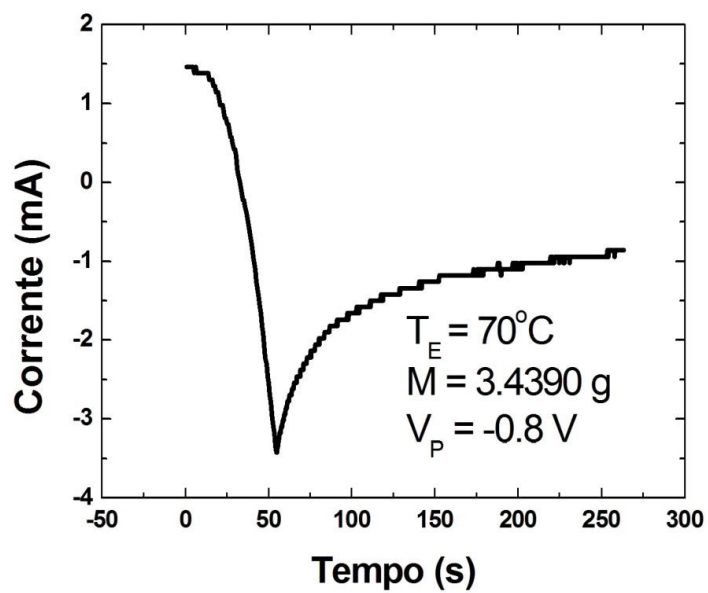


**Figura 3.18:** Corrente em função do tempo considerando um potencial de deposição de -0,8 V.

A figura 3.19 apresenta de alguns filmes depositados nessas condições. Além do filme é apresentado também o substrato utilizado antes da deposição.

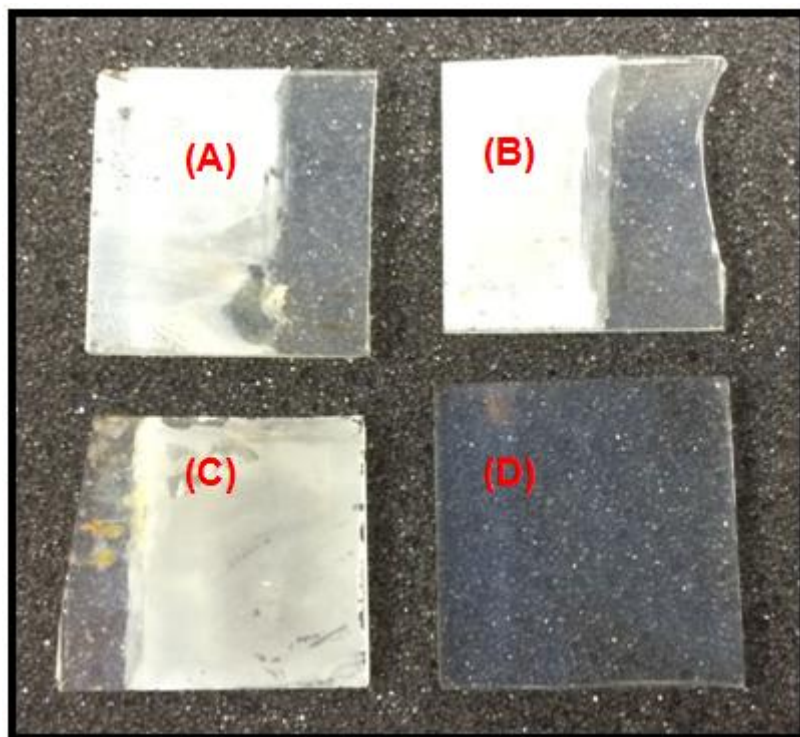


**Figura 3.19:** Em (a), (b) e (c) apresentamos as fotos dos filmes de ZnO depositados em substrato de FTO considerando uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$  e um potencial de -0,8 Volts. Em (d) apresentamos a foto do substrato de FTO em vidro.

Observamos também que esse filme pode ser removido aplicando uma tensão positiva durante o processo de eletrodeposição, como mostra a figura 3.20. Nesse caso, o peso do substrato praticamente retorna ao seu valor inicial.

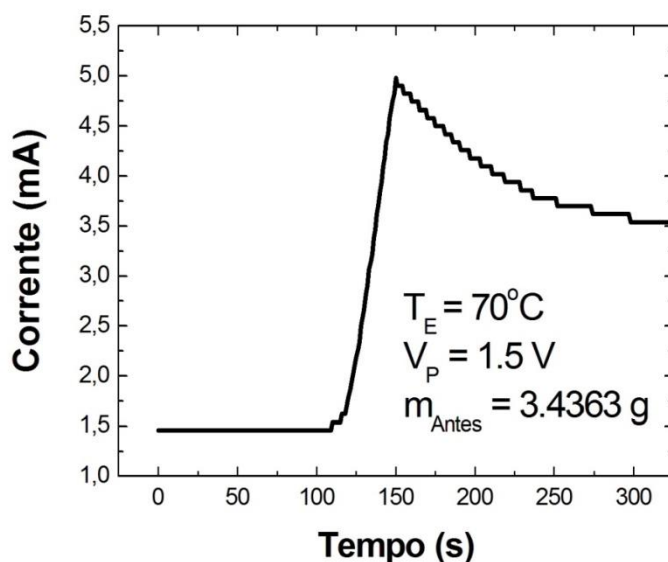


**Figura 3.20:** Medida da corrente em função do tempo considerando um potencial de deposição de 1,5 V depois que o filme de ZnO havia sido depositado no substrato de FTO.

A figura 3.21 apresenta a foto do filme depois que o ZnO é removido.

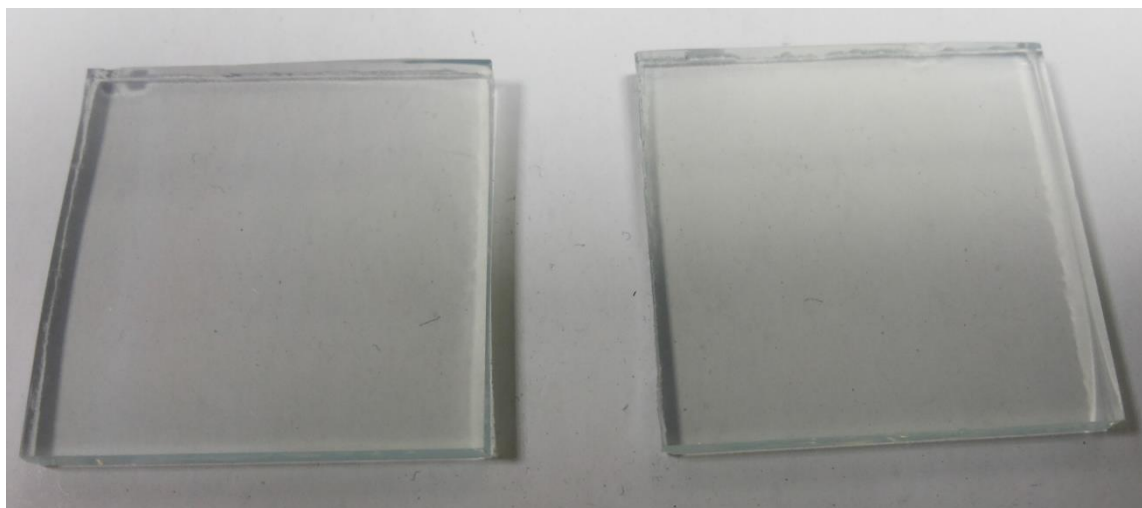


**Figura 3.21:** Na esquerda é apresentada a foto do filme após a remoção do filme de ZnO a  $70^\circ\text{C}$  com um potencial de 1,5 V. Na direita é apresentada a foto do substrato de FTO em vidro sem deposição.

Nota-se que o filme apresenta características semelhantes ao do substrato de FTO apresentado em (b) que não recebeu deposição de ZnO.

Para verificar se o filme de ZnO foi depositado no substrato de FTO pode-se obter um espectro de difração de Raio-X dos filmes como mostra a figura 3.22. Primeiramente, em (a), o filme de FTO é investigado para que possamos verificar o espectro de Raios-X do substrato antes do processo de deposição. Como mostrado em (b), após o processo de deposição, surgem novos picos referentes à forma policristalina do ZnO [14,17-20,72-73]. Finalmente, em (c) temos o resultado para um potencial de 1,5 V mostrando que o filme de ZnO é completamente removido do substrato uma vez que o espectro de Raios-X é semelhante ao do substrato de FTO.

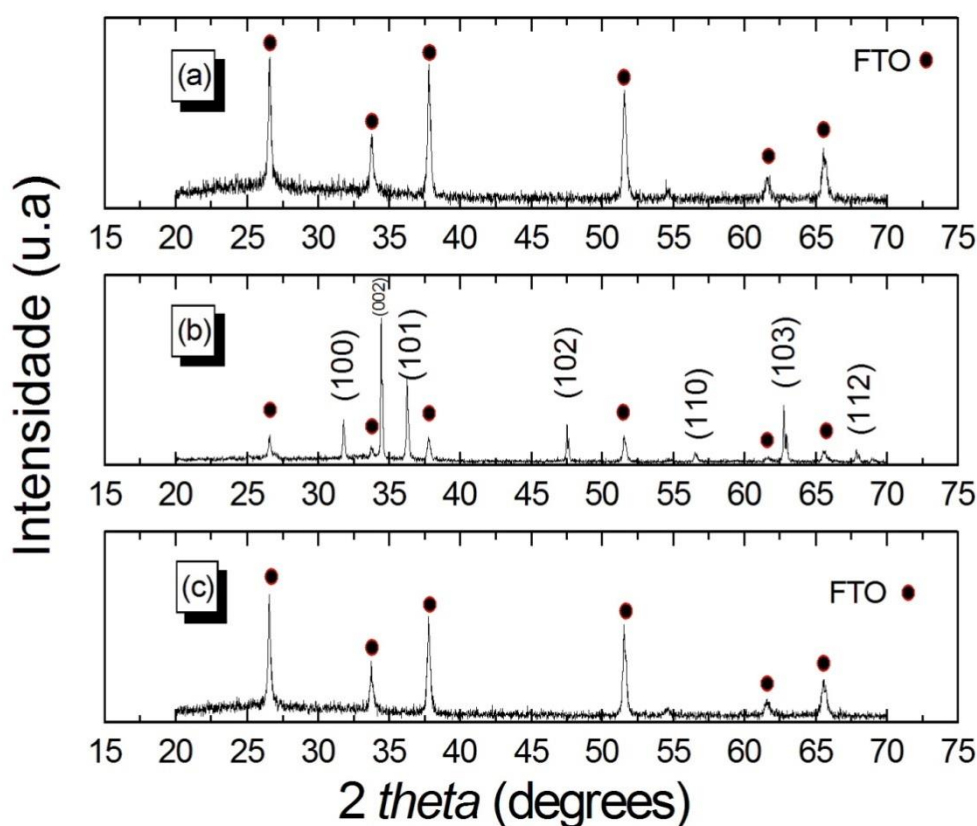


**Figura 3.22:** Espectro de difração de raios-X obtido para os filmes de ZnO depositados em substratos de FTO, em um potencial de -0,8 Volts a 70 °C. (a) Substrato de FTO em vidro. (b) Filme de ZnO depositado em substrato de FTO em vidro, (c) Remoção do Filme de ZnO, restando apenas o substrato de vidro em FTO.

O tempo de deposição, assim como outros parâmetros, determinam a espessura e a morfologia do filme de ZnO. Essas características serão investigadas em breve. Antes de testar esses filmes como sensores de pH, diferentes otimizações ainda precisam ser realizadas. Por exemplo, é fundamental investigar a condutividade do filme a partir da

dopagem com alumínio e também realizar a eletrodeposição ao mesmo tempo em que é injetado oxigênio na solução.

## Capítulo 4 – Conclusão

Considerando que no início desta pesquisa ainda não havia a instrumentação necessária para a fabricação de filmes finos pela técnica de eletrodeposição no laboratório de pesquisa, esse trabalho se inicia pelo projeto de um módulo eletrônico que pudesse desempenhar o controle dos diversos circuitos eletrônicos necessários ao desenvolvimento desta técnica.

Neste sentido foi projetada primeiramente a placa de controle e aquisição de dados capaz de gerar quatro tensões de saída programáveis a partir de um DAC, receber tensões de entrada em um ADC de até quatorze canais, gerar sinal senoidal com frequência de até 5MHz, disponibilizar todas as portas de comunicação do microcontrolador através de conectores de fácil acesso, permitir a gravação do firmware no próprio circuito e possuir comunicação com um computador através de uma porta de comunicação USB. Com estas características a placa de controle e aquisição é capaz de controlar outros circuitos eletrônicos para o experimento. Devido a sua flexibilidade esta placa está sendo utilizada em diversos projetos científicos do grupo de pesquisa.

A partir da placa de aquisição de dados e controle foram utilizadas duas tensões de saída, sendo uma para referência e outra para a tensão de deposição, além de receber duas tensões provenientes da medida de corrente de deposição e tensão do eletrodo de referência. Os resultados apresentados no capítulo anterior avaliam de maneira satisfatória o funcionamento dos circuitos eletrônicos desenvolvidos. Finalmente, o esquemático completo do hardware está disponível nos anexos 1 e 2. Todos os componentes usados são comerciais e foram adquiridos no Brasil. Nesse caso, uma lista completa dos mesmos, com quantidade e custo unitário, está disponível no anexo 5.

Após a fabricação da placa de controle e aquisição de dados, foi projetada e fabricada uma placa para medir tensões e correntes durante o trabalho. Ela é baseada no amplificador de instrumentação INA121, e é constituída por um circuito voltímetro capaz de medir tensões na faixa de -4V a +4V convertendo o resultado para um canal do ADC do microcontrolador na faixa de zero a +4V além de um circuito amperímetro capaz de medir a corrente do MOSFET na faixa de zero a 5mA, através de um resistor “*shunt*” conectado a entrada do INA121. A tensão resultante desta medida é enviada a

um canal do ADC do microcontrolador. O protótipo do circuito de caracterização em conjunto com a placa de controle é apresentado na figura 4.1. Ele é utilizado para investigar duas técnicas de medidas. Isto é, a primeira consiste em obter as curvas tradicionais do MOSFET em função do pH, enquanto que, a segunda possibilita monitorar a resposta do sensor em função do tempo.



**Figura 4.1:** Protótipo para a caracterização elétrica do EGFET como sensor de pH.

Este módulo é capaz de aplicar tensões ao MOSFET e ao eletrodo de referência ao mesmo tempo em que a corrente entre o dreno e a fonte é monitorada. Os valores dessas tensões assim como as medidas de corrente são controlados remotamente de modo a permitir medidas automatizadas da corrente em função da tensão para diversas situações. Através dos resultados apresentados no capítulo anterior conclui-se que os circuitos desta placa podem ser usados para pesquisar sensores de pH construídos a partir de filmes finos sensíveis a  $H^+$ , formando um EGFET. Algumas das principais características esperadas deste módulo eletrônico são: baixo custo, flexibilidade, portabilidade, fonte de alimentação integrada ao módulo e comunicação com um computador pessoal. Atualmente estamos expandindo o módulo eletrônico para caracterização elétrica do EGFET em função da temperatura. Em seguida, esforços serão empreendidos para tornar esse protótipo o mais próximo possível de um produto

tecnológico visando a transferência de tecnologia para empresas e grupos de pesquisa. Nesse caso, uma segunda versão do hardware e do software encontra-se em desenvolvimento visando contribuir com grupos de pesquisa interessados na otimização de filmes finos para sensores de pH a partir de transistores de efeito de campo. Além disso, vislumbra-se que esse módulo poderá ser utilizado para a caracterização de dispositivos semicondutores não se restringindo apenas a sensores de pH. O esquemático completo do hardware assim como a lista completa de componentes com os custos de aquisição estão disponíveis no anexo3 e 6.

A **figura 4.2** apresenta o protótipo do sistema de eletrodeposição desenvolvido neste trabalho.



**Figura 4.2:** Protótipo para a deposição de ZnO utilizando a técnica de eletrodeposição.

A eletrodeposição é uma técnica de baixo custo, e que permite a produção de filmes de qualidade. É um processo muito utilizado na indústria para a obtenção de revestimentos metálicos para as mais diferentes aplicações assim como para deposição de filmes em substratos diversos em pesquisa científica. Durante este processo é importante controlar os parâmetros elétricos, pois eles determinam a eficiência de deposição. A espessura do revestimento e suas propriedades dependem da densidade de corrente aplicada, concentração da solução eletrolítica, temperatura do banho, presença de aditivos e

natureza do metal base (catodo). Em termos de instrumentação científica esse sistema de deposição pode ser facilmente desenvolvido e otimizado com tecnologia nacional dentro do próprio laboratório de pesquisa. Para tal, basta que uma diferença de potencial (ou uma corrente) externa seja aplicada aos eletrodos. Entretanto, o controle desses parâmetros é essencial para alcançar uma reprodutibilidade na deposição dos filmes. Com as placas produzidas durante a pesquisa, obtemos resultados satisfatórios quando comparados com os dados apresentados na literatura [80-91]. Os resultados preliminares para a deposição de ZnO em substrato de FTO foram apresentados. Diversos parâmetros ainda precisam ser otimizados para a deposição de ZnO. Além disso, outras técnicas para a caracterização estrutural e morfológica do filme serão utilizadas. O potenciostato é uma instrumentação que pode operar tanto no modo potenciostático como no modo galvanostático podendo ser empregado em outras pesquisas. A ultima versão do *firmware* desenvolvido para o microcontrolador PIC18F45K20 está disponível nos Anexos 8 e 9. Finalmente, esse desenvolvimento será em breve compartilhado a partir do paradigma de *open source hardware* [92-105]. Nesse sentido, todas as etapas para a produção dessas placas de circuito eletrônicos apresentados ao longo desse trabalho serão disponibilizadas em breve por meio da internet. O principal argumento apresentado dentro dessa concepção é que tornar a instrumentação científica disponível pode facilitar que a mesma possa ser modificada por outros grupos de pesquisas e dessa forma espera-se que com o tempo esse projeto de pesquisa possa ser aprimorado.

## Referências Bibliográficas

- [001] HARRIS, D. C. **Medida do pH com um eletrodo de vidro.** Análise Química Quantitativa. 6. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2005.
- [002] USBERCO, J.; Salvador, E. **Química.** 5 ed. São Paulo: Saraiva, 2002.
- [003] RUSSELL, J. B. **A Equação de Nernst.** Química Geral. 2. ed. São Paulo: Makron Books e Mcgraw Hill, 1994. v2. Cap 18, p. 905-908.
- [004] COVINGTON, A. K.; BATES, R. G.; DURST, R. A. **Definitions of pH scales, standard reference values, measurement of pH, and related terminology.** 1985. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). v57.nº3. p. 531–542.
- [005] BERGVELD, P. **Development of an ion-sensitive solid-state device for neuro physiological measurements.** IEEE Trans Biomet. Engineering, 1970, 17, 70.
- [006] 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) 1-20
- [007] SZE, S. M. **Semiconductor Sensors**, 1994 John Wiley & Sons, Inc.
- [008] GOPEL, W.; HESSE, J.; ZEMEL, J. N. **Sensors A Comprehensive Survey – Fundamentals and General Aspects**, Vol 01, pp 560 (1989).
- [009] HUGUNIN, A. **O Uso de Produtos de Soro em Iogurte e Produtos Lácteos Fermentados. Leite & Derivados.** São Paulo, v.5 n.49, p. 22 – 33, 1999.
- [010] PARK, Y. K; KOO, M. H.; CARVALHO, P. O. **Recentes progressos dos alimentos funcionais.** Boletim da Sociedade Brasileira de Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas, v. 5, n. 31, p. 200-206, 1997.
- [011] SILVA, Manuel O. S. A. **Análises Físico-Químicas para Controle das Estações de Tratamento de Esgotos**, CETESB, São Paulo, 1977.
- [012] SUWA, K. **pH Regulations System. Electrolyte Abnormality, Internal Medicine**, Mook. n27. ed. Shozo Koshikawa, 1985. p.116.
- [013] SCHÖNING, M. J., POGHOSSIAN A., **Recent advances in biologically sensitive field effect transistors**, Analyst 127 (2002) 1137-1151.
- [014] BATISTA, P. D.; MULATO, M. **ZnO extended-gate field-effect transistors as pH sensors.** Applied Physics Letters **87**, 143508 \_2005.
- [015] WILLANDER, M. Saffa Al-Hilli, **ZnO nanorods as an intracellular sensor**

- for pH measurements**, Micro and Nano Technologies in Bioanalysis Methods in Molecular Biology. Vol: 544, 2009, pp 187-200.
- [016] Ying-Shuo Chiu;Ching-Ting Lee. **pH Sensor Investigation of Various-Length Photoelectrochemical Passivated ZnO Nanorod Arrays**- Journal of the Electrochemical Society, 2011.
- [017] SP Chang, CW Li, KJ Chen, SJ Chang, **ZnO-Nanowire-Based Extended-Gate Field-Effect-Transistor pH Sensors Prepared on Glass Substrate**, Science of Advanced Materials, 2012.
- [018] YS Chiu; CY Tseng; CT Lee, **Nanostructured EGFET pH Sensors With Surface-Passivated ZnO Thin-Film and Nanorod Array**, Sensors Journal, IEEE, 2012.
- [019] HH Li; CE Yang; CC Kei; CY Su; WS Dai; JK Tseng; **Coaxial-structured ZnO/silicon nanowires extended-gate field-effect transistor as pH sensor**, Thin Solid Films. Elsevier: 2013.
- [020] BR Huang; JC Lin; YK Yang; **ZnO/Silicon Nanowire Hybrids Extended-Gate Field-Effect Transistors as pH Sensors**. Journal of The Electrochemical Society, 2013.
- [021] CT Lee; YS Chiu; LR Lou; SC Ho, **Integrated pH Sensors and Performance Improvement Mechanism of ZnO-Based Ion-Sensitive Field-Effect Transistors**. Sensors Journal, 2014.
- [022] MAIOLO,L.et al.**Flexible pH sensors based on polysilicon thin film transistors and ZnO nanowalls**, Applied Physics Letters, 2014.
- [023] PY Yang; JL Wang; PC Chiu; JC Chou. **pH Sensing Characteristics of Extended-Gate Field-Effect Transistor Based on Al-Doped ZnO Nanostructures Hydrothermally Synthesized at Low Temperatures**, Device Letters, IEEE, 2011.
- [024] CT Lee; YS Chiu; SC Ho; YJ Lee. **Investigation of a Photo electrochemical Passivated ZnO-Based Glucose Biosensor**, Sensors 2011, 11, 4648-4655; doi: 10.3390/s110504648.
- [025] H Oh; KJ Lee; J Baek; SS Yang; K Lee. **Development of a high sensitive pH sensor based on shear horizontal surface acoustic wave with ZnO nanoparticles**, Microelectronic Engineering, Vol. 111, Elsevier: November 2013, Pages 154–159, 2013.

- [026] YS Chiu et al. **Wide linear sensing sensors using ZnO:Ta extended-gate field-effect-transistors**, Sensors and Actuators B. Elsevier: Chemical, vol 188, November 2013, pp 944-948.
- [027] LOWENHEIM, F. A. **Modern Electroplating**, Wiley Interscience 3 Ed, 1973.
- [028] PASA, A. A.;MUNFORD, M. L. **Electrodeposition**. Encyclopedia of Chemical Processing, v. 2, pp. 821-832. Taylor & Francis, 2006. DOI: 10.1081/E-ECHP-120037171.
- [29] MICROCHIP TECHNOLOGY, **PIC18F45K20 44-Pin Flash Microcontrollers with nanoWatt XLP Technology**, Data Sheet 2010.
- [030] FAGUNDES FILHO, L. R. F. **Módulos eletrônicos para a caracterização elétrica de EGFETs como sensores de pH**, CBPF 2012.
- [031] MICROCHIP TECHNOLOGY, **MCP4802/4812/4822, 8/10/12-Bit Dual Voltage Output Digital-to-Analog Converter with Internal VREF and SPI Interface**, Application Report 2010.
- [032] STMICROELECTRONICS, **L272M minidip Dual Power Operational Amplifiers**, Data Sheet 2003.
- [033] ANALOG DEVICES, **AD 9835 50MHZ Direct Digital Synthesizer, Waveform Generator**, Data Sheet 2011
- [034] MAZIDI, M. H.; MCKINLAY, R. D.; CAUSEY, D. **PIC Microcontroller and Embedded Systems Using Assembly and C for PIC18**, Pearson Education International, 2008.
- [035] AMADEU, V. **Comunicação SPI com PIC**, Clube dos Autores, 2012.
- [036] MICROCHIP TECHNOLOGY, **SPI Overview and Use of the PICmicro Serial Peripheral Interface**, 2011.
- [037] MIYADAIRA, Alberto Noburo. **Microcontroladores PIC18**. São Paulo: Editora Érica, 2009.
- [038] Microchip Technology, **MCP1525/41 –2.5V and 4.096V Voltage References**, DATA SHEET 2005
- [039] MICROCHIP TECHNOLOGY, **PIC14F/LF1xK50 - 20-Pin USB Flash Microcontrollers with nanoWatt XLP Technology**, Application Report 2010.
- [040] MICROCHIP TECHNOLOGY, **PICKIT™ 3 In-Circuit Debugger/Programmer User's Guide**, Data Sheet 2013.
- [041] BURR-BROWN, **INA121 FET-Input, Low Power Instrumentation**

- Amplifier**, Data Sheet 2009.
- [042] TEXAS INSTRUMENTS, **LM158-N, LM258-N, LM358-N, LM2904-N Low Power Dual Operational Amplifier**, Data Sheet March 2013.
  - [043] NATIONAL SEMICONDUCTOR, **CD4007M Dual Complementary Pair Plus Inverter**, Data Sheet February 1988.
  - [044] FAIRCHILD SEMICONDUCTOR, **CD4007C Dual Complementary Pair Plus Inverter**, Data Sheet January 1999.
  - [045] RACHADEL,P. L. **Selantes vitrocerâmicos para células a combustível de óxido sólido**, Universidade Federal de Santa Catarina, Março de 2010.
  - [046] FRANCO,Sergio. **Mosfet Characteristics and Applications**, San Francisco State University - ENGR 301 – Eletronics Lab, 2002.
  - [047] MAHALINGAM,T. et al. **Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films**, ELSEVIER, 2005.
  - [048] STMICROELECTRONICS, **L2720/2/4 Low Drop Dual Power Operational Amplifiers**, Data Sheet 2003.
  - [049] DORF, R. C.;BISHOP, R. H., **Modern Control Systems**, Addison-Wesley, 1995.
  - [050] FRANKLIN,G. F.;POWELL,J. D.; NAEINI, A. E. **Feedback Control of Dynamic Systems**, Addison-Wesley, 1986.
  - [051] MICROCHIP TECHNOLOGY, **Low Pin Count USB Development Kit User's Guide**, Data Sheet 2011.
  - [052] FAIRCHILD SEMICONDUCTOR CORPORATION, **LM78XX/LM78XXA 3-Terminal 1A Positive Voltage Regulator**, Data Sheet September 2014.
  - [053] KITANO, M.;NISHIMURA, A.;KAWAI S.;NISHI, K. **Analysis of package cracking during reflow soldering process**, Reliability Physics Symposium 1988. 26th Annual Proceedings, International
  - [054] SUGANUMA, K. **Advances in lead-free electronics soldering**, Current Opinion in Solid State & Materials Science, Elsevier, January 2001.
  - [055] NING-CHENG Lee, **Reflow Soldering Processes and Troubleshooting: SMT, BGA, CSP, and Flip Chip Technologies**, Newnes, 2002.
  - [056] FAIRCHILD SEMICONDUCTOR CORPORATION. **LM79XX/LM79XXA 3-Terminal 1A Negative Voltage Regulator**. Data Sheet September 2014.
  - [057] CARDOSO, F.J.A. **A Universal System for Laboratory Data Acquisition**

- and Control**, IEEE Transaction on Nuclear Science, Vol. 47, No. 2, April 2000.
- [058] HERCOG, D.; GERGIČ, B. **A Flexible Microcontroller-Based Data Acquisition Device**, Sensors 2014, 14, 9755-9775, doi:10.3390/s140609755.
  - [059] MUROVEC, B.; KOCIJANCIC, S. **A USB-based Data Acquisition System Designed for Education Purposes**, International Journal of Engineering, 2004, Ed. Vol. 20, No. 1, pp. 24-30
  - [060] POPAL, M.; MARCU, M.; POPA, A.S. **Electrical, Electronic and Computer**, 2004, A microcontroller Based Data Acquisition System With USB Interface, IEEE (2004).
  - [061] C.G. Ning; J.K. Deng; G.L. Su; H. Zhou. **A multiparameter data acquisition system based on universal serial bus interface for electron momentum spectrometer**. Review of Scientific Instruments 75, 3062 (2004), doi: 10.1063/1.1781384.
  - [062] HARRISON, R.G. **Inexpensive multichannel digital data acquisition system for a meteorological radiosonde**, Review of Scientific Instruments 76, 026103 (2005); doi: 10.1063/1.1841971.
  - [063] FANTI, V.; MARZEDDU, R.; PIREDDA, G. **A Portable Acquisition System Based on USB Standard for the Medipix2 X-Ray Detector**, IEEE Transactions On Nuclear Science, Vol. 53, No. 5, October 2006.
  - [064] X.H. Hu; W.Q. Yang; **Design of a data acquisition and function generation unit with USB**, Measurement Science and Technology. 17 (2006) N17-N233; doi: 10.1088/0957-0233/17/4/N03.
  - [065] CALABRIA, M.F.; DEZA, R.R. **Modular system for data acquisition and control of experiments with digital output**, Review of Scientific Instruments, 2010.
  - [066] JUCÁ, S.; CARVALHO, P.; Brito, F.T. **A Low Cost Concept for Data Acquisition Systems Applied to Decentralized Renewable Energy Plants**, Sensors, 2011, 11, 743-756; doi:10.3390/s110100743.
  - [067] M Izaki; T Omi. **Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction**, Applied Physics Letter, 68, 2439 (1996); doi: 10.1063/1.116160.
  - [068] DALCHIELE, E.A. et al. **Electrodeposition of ZnO thin films on n-Si (100)**, Solar Energy Materials & Solar Cells, 70, (2001), p: 245-254.

- [069] MAROTTI,R.E.;GUERRA,D.N.;BELLO,C.;MACHADO,G. **Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential**, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82, (2004), p: 85-103.
- [070] MAHALINGAM,T. et al **Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films**, Solar Energy Materials & Solar Cells, 88, (2005), p: 227-235.
- [071] Y. Leprince-Wang; A. Yacoubi-Ouslim; G.Y. Wang, **Structure study of electrodeposited ZnO nanowires**. Microelectronics Journal, 36, 2005, p: 625-628.
- [072] GOUX,A.;PAUपोर्टÉ,T.;CHIVOT,J.; LINCOT,D. **Temperature effects on ZnO electrodeposition**, Electrochimica Acta, 50, (2005), p: 2239-2248.
- [073] MAROTTI,R. E.;GIORGI,P.;MACHADO,G. **Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited grown at different temperatures**, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, (2006), p: 2356-2361.
- [074] REN, T.; BAKER,H.R.; PODUSKA,K.M. **Optical absorption edge shifts in electrodeposited ZnO thin films**, Thin Solid Films, 515, (2007), p: 7976-7983.
- [075] WELLINGS,J.S. et al. **Growth and characterization of electrodeposited ZnO thin films**, Thin Solid Films, 516, (2008), p: 3893-3898.
- [076] CHATMAN,S.;PODUSKA,K.M. **The Effect of Synthesis Conditions and Humidity on Current-Voltage Relations in Electrodeposited ZnO-Based Schottky Junction**, Applied Materials & Interfaces, Vol. 1, (2009), No 3, p: 552-558.
- [077] H. Yang, R.G. Reddy, **Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2:1 urea/choline chloride ionic liquid**, Electrochimica Acta, 147, (2014), p: 513-519.
- [078] Y.H. Chen, Y.M. Shen, S.C. Wang, J.L. Huang, **Fabrication of one-dimensional ZnO nanotube and nanowire arrays with an anodic alumina oxide template via electrochemical deposition**, Thin Solid Films, 570, (2014), p: 303-309.
- [079] BERRUET,M. et al. **ZnO and copper indium chalcogenide hetero junction prepared by inexpensive methods**, Materials Chemistry and Physics, 148,

- (2014), p: 1071-1077.
- [080] KWAKYE,S.; BAEUMNER,A. **An embedded system for portable electrochemical detection**, Sensors and Actuators B, 123, (2007), p: 336–343.
  - [081] Y. Shi; H. Dou; A. Zhou; Y.Q. Chen; **Design and fabrication of a miniaturized electrochemical instrument and its preliminary evaluation**, Sensors and Actuators B, 131, 2008, p: 516–524.
  - [082] MARTÍNEZ-OLMOS, A.; BALLESTA-CLAVER,J.; PALMA,A.J. **A Portable Luminometer with a Disposable Electrochemiluminescent Biosensor for Lactate Determination**, Sensors, 2009, 9, 7694-7710; doi:10.3390/s91007694.
  - [083] FRIEDMAN,E.S.; ROSENBAUM,M.A.; LEE,A.W. **A cost-effective and field-ready potentiostat that poises subsurface electrodes to monitor bacterial respiration**, Biosensors and Bioelectronics, 32, 2012, pp. 309– 313.
  - [084] LONCARIC, C.A **USB-based electrochemical biosensor prototype for point-of-care diagnosis**, Sensors and Actuators, B,161, (2012), pp. 908– 913
  - [085] DEPARI,A.; FLAMMINI,A.; SISINNI, E.**Fast Versatile, and Low-Cost Interface Circuit for Electrochemical and Resistive Gas Sensor**, IEEE Sensors Journal, Vol. 14, No. 2, February 2014.
  - [086] YARNITZKY,C.N. **Part I. Design and construction of a potentiostat for a chemical, metal-walled reactor**, Journal of Electroanalytical Chemistry, 491, (2000), p: 154–159.
  - [087] ECONOMOU,A.; BOLIS,S.D.; EFSTATHIOU,C.E. **A “virtual” electroanalytical instrument for square wave voltammetry**, AnalyticaChimicaActa, 467, (2002), p: 179–188.
  - [088] STEINBERG,M.D.;LOWE,C.R. **A micropower amperometric potentiostat**, Sensors and Actuators B, 97, (2004), p: 284–289.
  - [089] AVDIKOS,E.M.; PRODROMIDIS,M.I.; EFSTATHIOU, C.E. **Construction and analytical applications of a palm-sized microcontroller-based amperometric analyzer**, Sensors and Actuators B, 107, (2005), p: 372–378.
  - [090] HUANG,C.Y. et al. **A portable potentiostat for the bilirubin-specific sensor prepared from molecular imprinting**, Biosensors and Bioelectronics, 22, 2007, pp. 1694–1699.
  - [091] SANIKOMMU,N.;WASEKAR,N.P.;JOSHI,A.S. **A virtual instrument for**

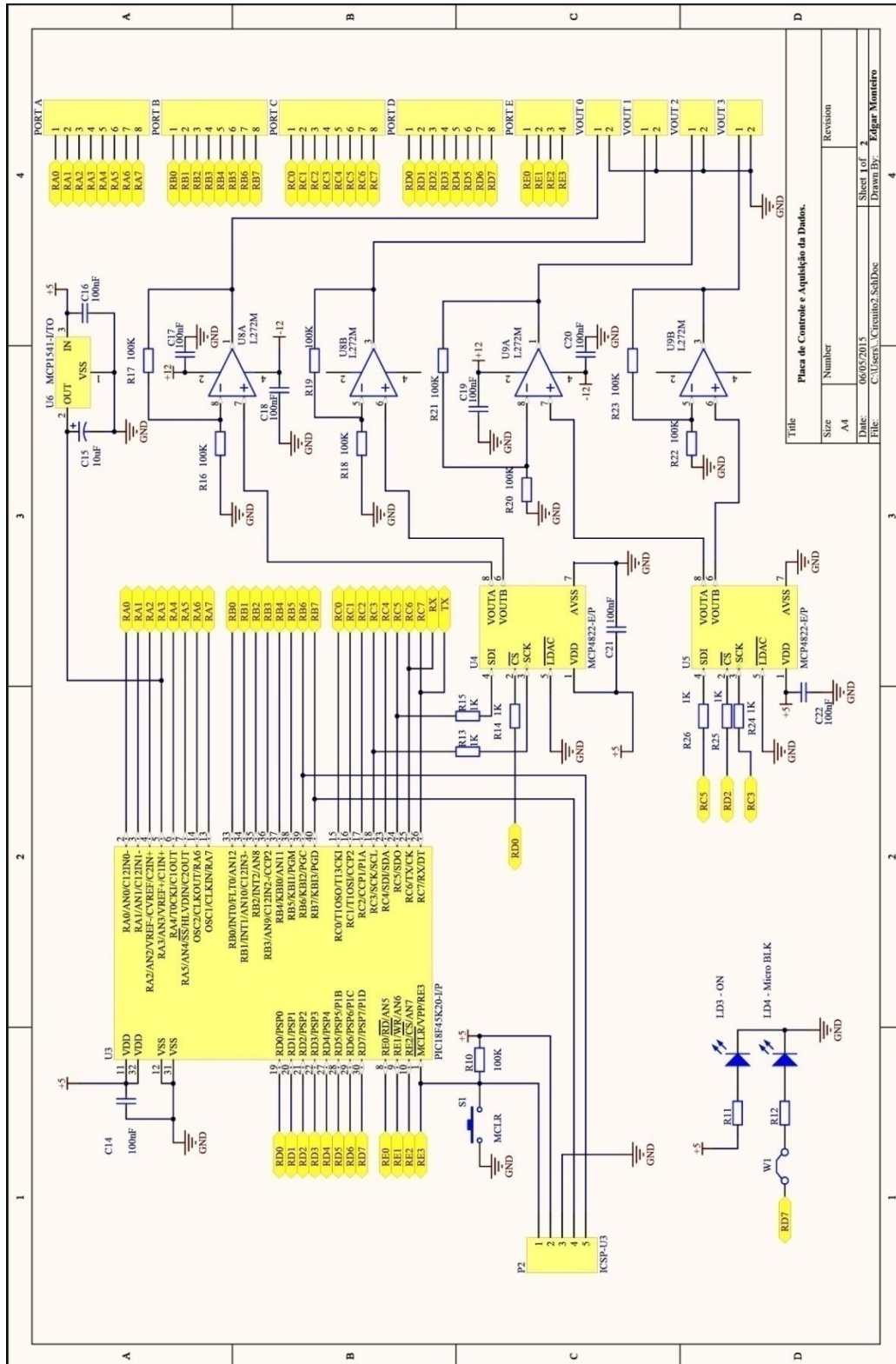
- pulsed electrodeposition: A novel technique for obtaining graded Coating**, Journal of Scientific & Industrial Research, Vol. 70, December 2011, pp. 1026-1028.
- [092] PEARCE,J.M. **Building Research Equipment with Free, Open-Source Hardware**, Science, Vol: 337, 14 September 2012.
- [093] FISHER, D.K.; GOULD, P.J. **Open-Source Hardware Is a Low-Cost Alternative for Scientific Instrumentation and Research**, Modern Instrumentation, 2012, 1, 8-20.
- [094] HARNETT,C. **Open Source Hardware for Instrumentation and Measurement**, IEEE, Instrumentation & Measurement Magazine, (2011).
- [095] PURDON,P.L. et al., **An open-source hardware and software system for acquisition and real-time processing of electrophysiology during high field MRI**, Journal of Neuroscience Methods, 175, 2008, pp. 165–186.
- [096] CHRISTIAN,W.; ESQUEMBRE,F.; BARBATO,L. **Open Source Physics**, Science, Vol: 334, 25 November 2011.
- [097] PEARCE,J.M. **Commentary: Open-source hardware for research and education**, Physics Today, 66, (11), 8, 2013, doi: 10.1063/PT.3.2160.
- [098] ANZALONE,G.C.; GLOVER,A.G.; PEARCE,J.M. **Open-Source Colorimeter**, Sensors, 2013, 13, 5338-5346.doi:10.3390/s130405338.
- [099] KELLEY,C.D. et al. **An Affordable Open-Source Turbidimeter**, Sensors, 2014, 14, 7142-7155; doi:10.3390/s140407142
- [100] KOENKA,I.J.; SÁIZ,J.; HAUSER,P.C. **Instrumentino: An open-source modular Python framework for controlling Arduino based experimental instruments**, Computer Physics Communications, 185, 2014, pp. 2724–2729
- [101] RORDEN,C.;HANAYIK, T. **StimSync: Open-source hardware for behavioral and MRI experiments**, Journal of Neuroscience Methods, 227, 2014, pp. 90–99.
- [102] URBAN,P.L. **Open-Source Electronics As a Technological Aid in Chemical Education**, J Chem. Educ. 2014, 91, pp. 751–752.
- [103] WIJNEN,B.;HUNT,E.J.;ANZALONE,G.C. **JM Pearce Open-Source Syringe Pump Library**, PLOS ONE, September 2014,v. 9,n. 9.
- [104] VAN DER BIJ,E. et al. **How to create successful Open Hardware projects**, Topical Workshop on Electronics for Particle Physics, 2013, 23–27 september

2013,perugia, Italy.

- [105] BONACCORSI, A.; ROSSI, C. **Why Open Source software can succeed**, Research Policy, 32, 2003, pp. 1243–1258.

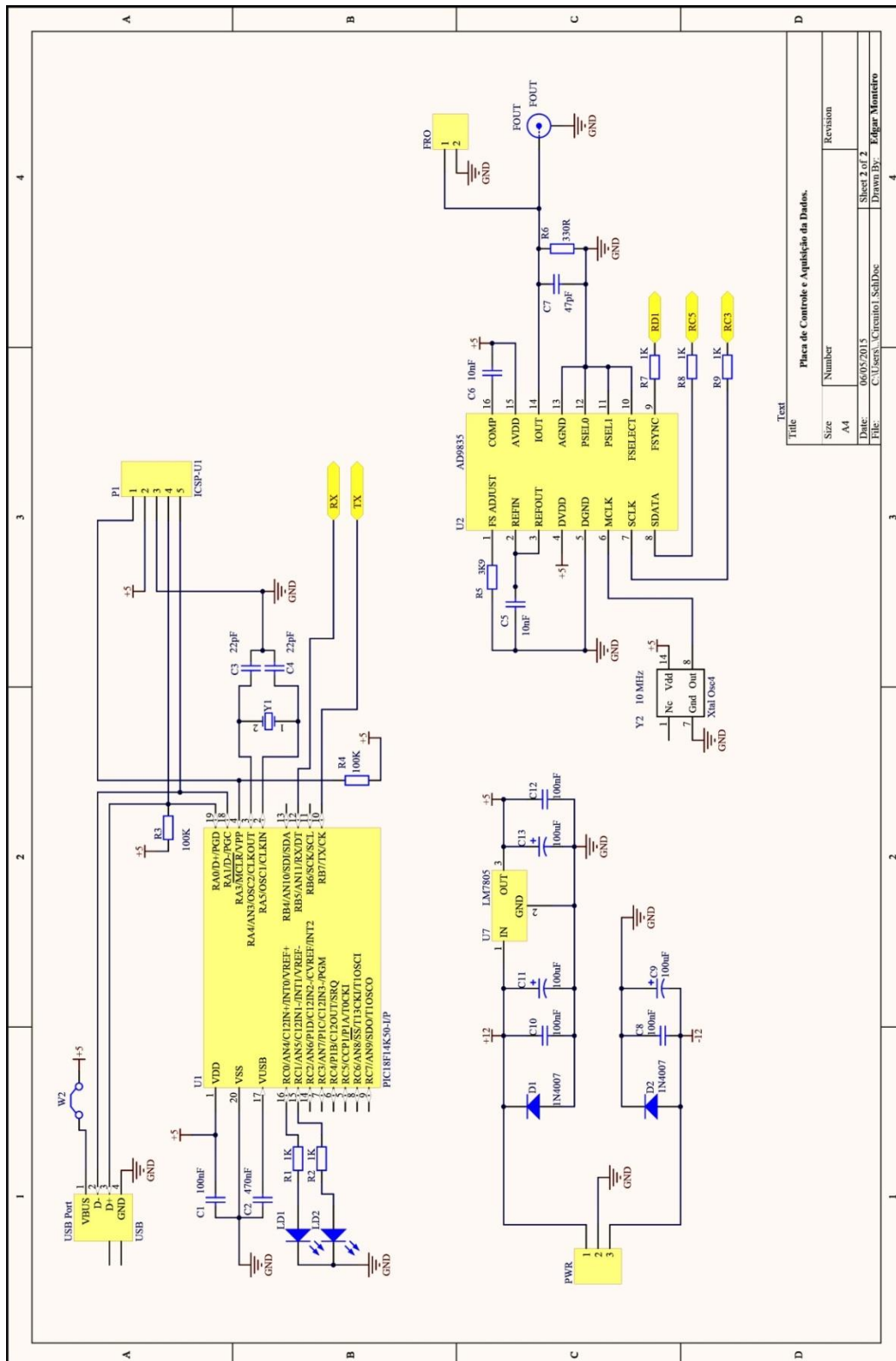
## Anexo 1:

Esquema da placa de controle e aquisição primeira parte.



## Anexo 2:

Esquema da placa de controle e aquisição segunda parte.

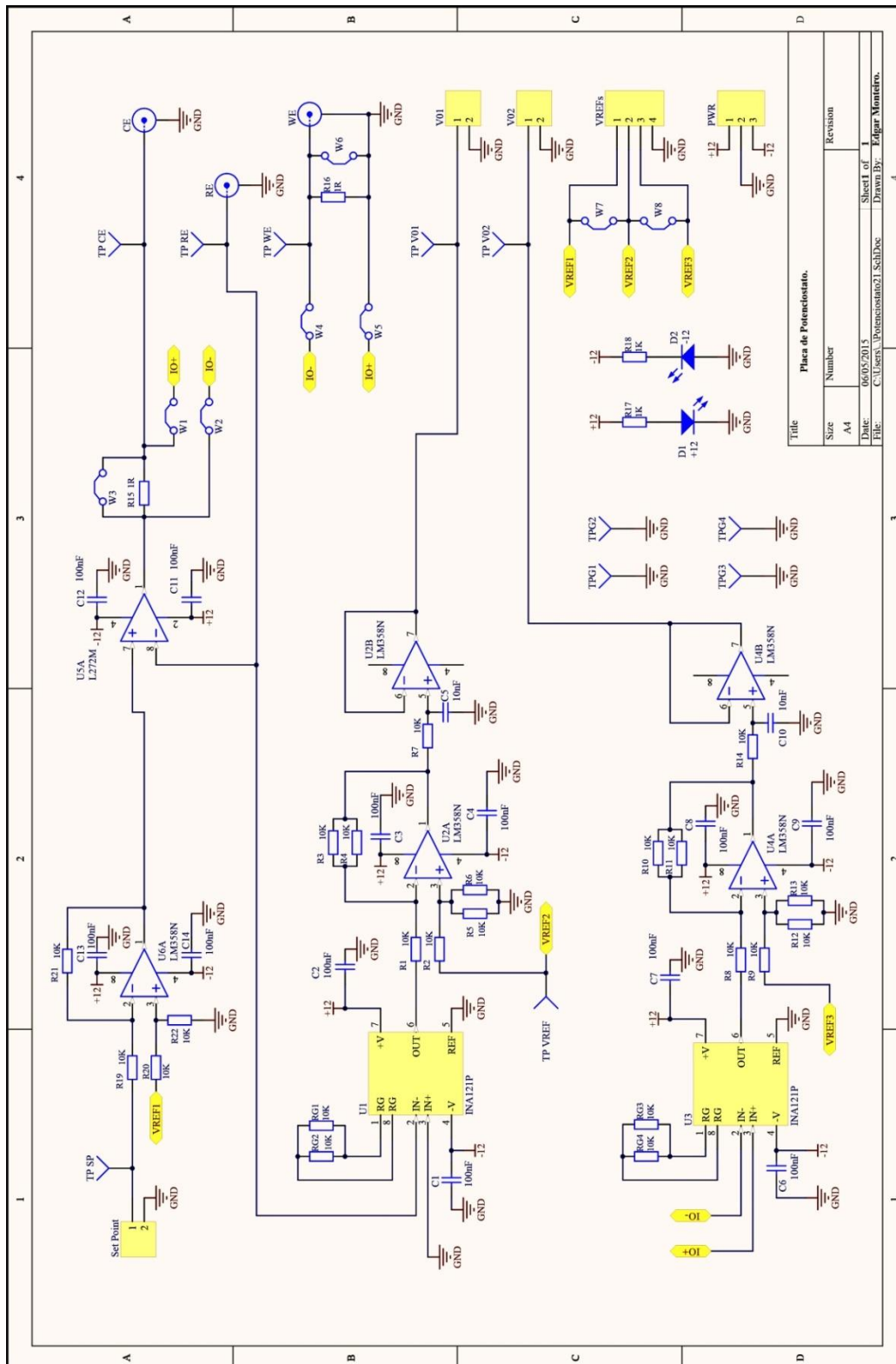


Esquema da placa de caracterização do MOSFET/EGFET (voltímetro e amperímetro).



## Anexo 4:

Esquema da placa do potenciostato.



## Anexo 5:

### Lista de Materiais e Custo (em dólar) - Placa de Controle e Aquisição

| Identificação                          | Item                                | Quant. | Unid. (\$) | Tot./Item (\$) |
|----------------------------------------|-------------------------------------|--------|------------|----------------|
| C1,C8,C10,C12,C14,C16 até C22          | Cap. Cer. 100nF/50V                 | 15     | \$0,05     | \$0,75         |
| C2                                     | Cap. Poliést. 470nF/50V             | 1      | \$0,15     | \$0,15         |
| C3 e C4                                | Cap. Plate 22pF/50V                 | 2      | \$0,15     | \$0,30         |
| C5 e C6                                | Cap. Cer. 10nF/50V                  | 2      | \$0,05     | \$0,10         |
| C7                                     | Cap. Cer. 47pF/50V                  | 1      | \$0,15     | \$0,15         |
| C9,C11 e C13                           | Cap. Eletrol. 100uF/25V             | 3      | \$0,20     | \$0,60         |
| C15                                    | Cap. Eletrol. 10uF/25V              | 1      | \$0,15     | \$0,15         |
| R1,R2,R7 a R9, R11 a R15,R24 a R26     | Res. Fil. Car. 1K $\Omega$ . 1/8W   | 12     | \$0,10     | \$1,20         |
| R3,R4,R10, R16 a R23                   | Res. Fil. Car. 100K $\Omega$ . 1/8W | 11     | \$0,10     | \$1,10         |
| R5                                     | Res. Fil. Car. 3K9 $\Omega$ . 1/8W  | 1      | \$0,10     | \$0,10         |
| R6                                     | Res. Fil. Car. 330 $\Omega$ . 1/8W  | 1      | \$0,10     | \$0,10         |
| D1 e D2                                | Diodo de Si 1N4007                  | 2      | \$0,05     | \$0,10         |
| FR Out, VO 0 a VO3, PWR, PortE (2 pin) | Barra Conector Fêmea                | 1      | \$1,40     | \$1,40         |
| Port A, Port B, Port C, Port D (8pin)  | Barra Conector Fêmea                | 2      | \$1,40     | \$2,80         |
| FOUT                                   | Conector BNC p/PCI                  | 1      | \$3,00     | \$3,00         |
| USB Port                               | Com. USB Fêmea PCI 4Vias            | 1      | \$1,05     | \$1,05         |
| Y1                                     | Cristal Osc. 2 pinos 12MHz          | 1      | \$0,60     | \$0,60         |
| Y2                                     | Cristal Osc. 4 pinos 10MHz          | 1      | \$4,00     | \$4,00         |
| S1 (MCLR)                              | Chave de toque                      | 1      | \$0,15     | \$0,15         |
| LD1, LD2, LD3, LD4                     | LED 3mm                             | 4      | \$0,08     | \$0,32         |
| U1                                     | PIC18F14K50                         | 1      | \$6,60     | \$6,60         |
| U2                                     | AD9835                              | 1      | \$23,00    | \$23,00        |
| U3                                     | PIC18F45K20                         | 1      | \$7,00     | \$7,00         |
| U4 e U5                                | MCP4822-E/P                         | 2      | \$6,80     | \$13,60        |
| U6                                     | MCP1541 -I/TO                       | 1      | \$1,40     | \$1,40         |
| U7                                     | LM7805H                             | 1      | \$0,70     | \$0,70         |
| U8 e U9                                | L272M                               | 2      | \$2,35     | \$4,70         |
| PCI                                    | Confecção da PCI                    | 1      | \$84,00    | \$84,00        |
|                                        |                                     |        |            |                |
| <b>Custo Total</b>                     |                                     |        |            | \$159,12       |

## Anexo 6:

### Lista de Materiais e Custo (em dólar) - Placa de Caracterização do EGFET

| Identificação               | Item                               | Quant. | Un. (\$) | Tot./Item (\$)  |
|-----------------------------|------------------------------------|--------|----------|-----------------|
| C1 a C4, C7 a C9, C12 a C13 | Cap. Cer. 100nF/50V                | 9      | \$0,05   | \$0,45          |
| C5 e C6, C10 e C11          | Cap. Cer. 10nF/50V                 | 4      | \$0,15   | \$0,60          |
| R1 a R8, R10 e R11          | Res. Fil. Car. 10K $\Omega$ . 1/8W | 10     | \$0,10   | \$1,00          |
| R9                          | Res. Fil. Car. 10 $\Omega$ . 1/8W  | 1      | \$0,10   | \$0,10          |
| R12 e R13                   | Res. Fil. Car. 1K $\Omega$ . 1/8W  | 2      | \$0,10   | \$0,20          |
| RG1 a RG8                   | Res. Fil. Car. 10K $\Omega$ . 1/8W | 8      | \$0,10   | \$0,80          |
| D1 e D2                     | LED 3mm                            | 2      | \$0,05   | \$0,10          |
| W1 (jumper)                 | Barra Conector Macho 20 pin.       | 1      | \$1,40   | \$1,40          |
| P1 e PWR                    | Barra Conector Fêmea 20 pin.       | 1      | \$1,40   | \$1,40          |
| Vi, Ref e Filme             | Conector BNC p/PCI                 | 3      | \$3,00   | \$9,00          |
| U1 e U4                     | INA 121P                           | 2      | \$15,00  | \$30,00         |
| U2 e U5                     | LM 358N                            | 2      | \$1,10   | \$2,20          |
| U3                          | CD4007UB                           | 1      | \$0,50   | \$0,50          |
| Placa de Circuito Impresso  | Confecção da PCI                   | 1      | \$82,00  | \$82,00         |
|                             |                                    |        |          |                 |
| <b>Custo Total</b>          |                                    |        |          | <b>\$129,75</b> |

## Anexo 7:

### Lista de Materiais e Custo (em dólar) - Placa do Potenciostato

| Identificação                     | Item                               | Quant. | Un. (\$) | Tot./Item (\$) |
|-----------------------------------|------------------------------------|--------|----------|----------------|
| C1 a C4, C6 a C9, C11 a C14       | Cap. Cer. 100nF/50V                | 12     | \$0,05   | \$0,60         |
| C5 e C10                          | Cap. Cer. 10nF/50V                 | 2      | \$0,15   | \$0,30         |
| R1 a R14, R19 a R22               | Res. Fil. Car. 10K $\Omega$ . 1/8W | 18     | \$0,10   | \$1,80         |
| R15 e R16                         | Res. Fil. Car. 1 $\Omega$ . 1/8W   | 2      | \$0,10   | \$0,20         |
| R5                                | Res. Fil. Car. 3K9 $\Omega$ . 1/8W | 1      | \$0,10   | \$0,10         |
| R17 e R18                         | Res. Fil. Car. 1K $\Omega$ . 1/8W  | 2      | \$0,10   | \$0,20         |
| RG1 a RG8                         | Res. Fil. Car. 10K $\Omega$ . 1/8W | 8      | \$0,10   | \$0,80         |
| D1 e D2                           | LED 3mm                            | 2      | \$0,05   | \$0,10         |
| W1 a W6 (jumpers)                 | Barra Conector Macho 20 pin.       | 1      | \$1,40   | \$1,40         |
| Set point, VO 1 e VO2, PWR, Vrefs | Barra Conector Fêmea 20 pin.       | 1      | \$1,40   | \$1,40         |
| CE, WE e RE                       | Conector BNC p/PCI                 | 3      | \$3,00   | \$9,00         |
| U1 e U3                           | INA 121P                           | 2      | \$15,00  | \$30,00        |
| U2, U4 e U6                       | LM 358N                            | 3      | \$1,10   | \$3,30         |
| U5                                | L272M                              | 1      | \$2,35   | \$2,35         |
| Placa de Circuito Impresso        | Confecção da PCI                   | 1      | \$88,00  | \$88,00        |
|                                   |                                    |        |          |                |
| <b>Custo Total</b>                |                                    |        |          | \$139,55       |

## Anexo 8:

### Firmware – Driver para periféricos

```
00 #include "driver.h"
01 #include "p18f46k20.h"
02
03 unsignedGain_DAC_A=0x30;
04 unsignedGain_DAC_B=0xB0;
05
06 voidSet_SPI(void)
07 {
08     SSPSTAT =0x40;
09     SSPCON1=0x22;
10
11     TRISC=0;
12     TRISCbits.TRISC4 =1;
13     TRISCbits.TRISC7 =1;
14 }
15
16
17 unsignedchar SPI(unsignedcharmyByte)
18 {
19     SSPBUF =myByte;
20     while(!SSPSTATbits.BF);
21     return SSPBUF;
22 }
23
24
25 voidConfig_Gain_Voltage(unsignedcharGainA,unsignedcharGainB)
26 {
27     Gain_DAC_A=0x30;
28     Gain_DAC_B=0xB0;
29
30     if(GainA)
31         Gain_DAC_A=0x10;
32     if(GainB)
33         Gain_DAC_B=0x90;
34 }
35
36
37 voidSet_Voltage(unsignedchara,unsignedcharb,unsignedcharoption,unsignedcharbloco)
38 {
39
40     unsignedchar temp,byte1,byte2;
41
42     if( option )
43         byte1 =Gain_DAC_A;
44     else
45         byte1 =Gain_DAC_B;
46
47     temp =0x0F& a;
48     byte1 = byte1 | temp;
49     byte2 = b;
50
51     if(bloco)
52         PORT_SPI_CS_DAC_A =0;
53     else
54         PORT_SPI_CS_DAC_B =0;
```

```

55
56     SPI(byte1);
57     SPI(byte2);
58
59     if(bloco)
60         PORT_SPI_CS_DAC_A =1;
61     else
62         PORT_SPI_CS_DAC_B =1;
63 }
64
65
66 voidADC_Init(void)
67 {
68     ANSEL =0;
69     ANSELH =0;
70     ANSELbits.ANS0 =1;
71
72     ADCON1 = 0b00010000;
73     ADCON2 = 0b10111110;
74
75     ADCON0 = 0b00000001;
76 }
77
78 unsignedintADC_Convert(void)
79 {
80     union
81     {
82         unsignedchar byte[2];
83         unsignedint word;
84     }temp;
85
86     ADCON0bits.GO_DONE =1;
87     while(ADCON0bits.GO_DONE ==1);
88
89     temp.byte[0]= ADRESH;
90     temp.byte[1]= ADRESL;
91     returntemp.word;
92 }

```

## Anexo 9:

### Firmware – programa principal

```
00  #include "p18f45k20.h"
01  #include "delays.h"
02  #include "driver.h"
03
04  #pragma code
05
06  void Run  (void);
07  void InitHardware(void);
08  void Process_RS232(void);
09  void Send_Byte_RS232  (unsignedchar byte);
10
11  int timer_out=0;
12  unsignedchar BUFFER_POS =0;
13  unsignedchar BUFFER_SERIAL[05];
14
15  void main (void)
16  {
17      InitHardware();
18      Run();
19  }
20
21  void Run(void)
22  {
23      inti,j;
24
25      Config_Gain_Voltage(1,1);
26
27      Set_Voltage(0,0,0,0);
28      Set_Voltage(0,0,1,0);
29
30      Set_Voltage(0,0x00,0,1);
31      Set_Voltage(0,0x00,1,1);
32
33      i=0;
34      j =0;
35
36      while(1)
37      {
38          if( PIR1bits.RCIF ==1)
39              Process_RS232();
40          if(i++>250)
41          {
42              i=0;
43              if( j++>=100)
44              {
45                  j =0;
46                  LATDbits.LATD7 =~LATDbits.LATD7;
47                  if(timer_out++>10)
48                  {
49                      timer_out=0;
50                      BUFFER_POS =0;
51                  }
52              }
53          }
54      }
```

```

55 }
56
57 void Send_Byte_RS232(unsignedchar byte)
58 {
59     while(PIR1bits.TXIF ==0);
60     TXREG = byte;
61 }
62
63 void Process_RS232(void)
64 {
65     unsignedchartemp,a,b,v,r;
66     unsignedchar byte1,byte2;
67
68     temp = RCREG;
69     BUFFER_SERIAL[BUFFER_POS++]= temp;
70     while(PIR1bits.TXIF ==0);
71     TXREG = temp;
72
73     timer_out=0;
74
75     if( BUFFER_POS ==4)
76     {
77         BUFFER_POS =0;
78         r =0xCC;
79         if( BUFFER_SERIAL[3]== '\n' )
80         {
81             v =0;
82             byte1 =(unsignedchar) BUFFER_SERIAL[1];
83             byte2 =(unsignedchar) BUFFER_SERIAL[2];
84             r =0xAA;
85             switch( BUFFER_SERIAL [0])
86             {
87                 case 'A':
88                     v =1; a =Option_DAC_A; b =Bloco_A;
89                 break;
90                 case 'B':
91                     v =1; a =Option_DAC_B; b =Bloco_A;
92                 break;
93                 case 'C':
94                     v =1; a =Option_DAC_A; b =Bloco_B;
95                 break;
96                 case 'D':
97                     v =1; a =Option_DAC_B; b =Bloco_B;
98                 break;
99                 case 'F':
100                     ADCON0 = 0b00000001;
101                     break;
102                 case 'G':
103                     ADCON0 = 0b00000101;
104                     break;
105                 case 'E':
106                     v =2;
107                     ADCON0bits.GO_DONE =1;
108                     while(ADCON0bits.GO_DONE ==1);
109                     BUFFER_SERIAL[1]= ADRESH;
110                     BUFFER_SERIAL[2]= ADRESL;
111                     break;
112                 default:
113                     r =0xCC;
114                     break;

```

```

115         }
116     }
117     while(PIR1bits.TXIF ==0);
118     TXREG = r ;
119     if( v ==1)
120     {
121         Set_Voltage(byte1, byte2 , a, b);
122     }
123     if( v ==2)
124     {
125         Send_Byte_RS232(BUFFER_SERIAL[1]);
126         Send_Byte_RS232(BUFFER_SERIAL[2]);
127     }
128 }
129 }
130
131 void InitHardware(void)
132 {
133     TRISB = 0b00000000;
134     TRISD = 0b00000000;
135     TRISC = 0b10000000;
136
137     OSCCON =0x70;
138     OSCTUNEbits.PLLEN=0;
139
140     RCSTA =0x90;
141     TXSTA =0x20;
142
143     SPBRG =25;
144
145     TXSTAbits.TXEN=1;
146     RCSTAbits.SPEN=1;
147
148     INTCONbits.PEIE=1;
149     INTCONbits.GIE=1;
150
151     Set_SPI();
152     ADC_Init();
153     ADCON0 = 0b00000101;
154 }

```