

Desenvolvimento de um sistema de eletrodeposição de filmes finos de ZnO para EGFET como sensor de pH

Development of an electrodeposition system of ZnO thin films to EGFET as pH sensor

Edgar Monteiro da Silva
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas -
Rua Dr. Xavier Sigaud,
150 - Urca - Rio de Janeiro - RJ - Brasil - CEP:22290-180 e
Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca
Av. Maracanã, 229 - Maracanã, Rio de Janeiro - RJ - Brasil, CEP: 20271-110

Pablo Diniz Batista*
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas -
Rua Dr. Xavier Sigaud,
150 - Urca - Rio de Janeiro - RJ - Brasil - CEP:22290-180
Submetido: 02/03/2016 Aceito: 13/04/2017†

Resumo: A partir de 2004 aumentou o interesse da pesquisa científica em sensores de pH baseados em filme fino de óxido de zinco utilizando transistores de efeito de campo. A produção e caracterização destes sensores normalmente são feitas a partir de equipamentos comerciais, que nem sempre estão disponíveis para todos os pesquisadores. Dentro dessa perspectiva e com o objetivo de colaborar com a pesquisa nesta área, este trabalho propõe a construção de um sistema de eletrodeposição com baixo custo para facilitar a produção, a caracterização e a investigação do filme de ZnO como sensor de pH. Este projeto está baseado no paradigma *open source hardware*.

Palavras chave: sensor de pH, ZnO, EGFET, eletrodeposição, potenciostato.

Abstract: From 2004 we have observed an increase on the scientific research in the pH sensor based on ZNO thin film using field-effect transistor. In general, the production and characterization of these sensors are based on commercial equipment and therefore they are not always available for all researchers around the world. In this perspective and with the objective of collaborating with the research in this area, this work proposes the development of low cost electrodeposition system in order to facilitate the production, the characterization and the investigation of ZnO as pH sensor. This project is based on the open source hardware paradigm.

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

1. INTRODUÇÃO

Com o avanço na área de semicondutores a partir de 1950 era esperado que os dispositivos semicondutores fossem aplicados no desenvolvimento tecnológico de sensores de pH [1–3]. Nesse sentido podemos destacar o surgimento do ISFET (acrônimo de ion-sensitive field-effect transistor) como sendo o primeiro sensor químico com dimensões reduzidas e que utiliza um semicondutor de efeito de campo [4–6]. Após essa proposta inicial, diversos artigos foram publicados sobre o ISFET assim como EnzimasFETs, ImunoFETs etc [7–13].

Pode-se pensar o ISFET como um MOSFET (acrônimo de Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor) cujo gate é conectado por uma membrana seletiva a íons. Esta simples visualização nos leva à proposta para o desenvolvimento do EGFET (acrônimo de extended gate field-effect transistor), ou seja, nada mais nada menos do que uma

membrana seletiva depositada em forma de filme fino sobre um substrato e interligada a um MOSFET comercial como mostra a figura 1. É uma ideia simples que possibilita a pesquisa e o desenvolvimento tecnológico de sensores de pH e biossensores sem a necessidade da fabricação do MOSFET [14–18].

Uma das principais vantagens encontradas no desenvolvimento desse dispositivo é que o sensor utilizará um MOSFET comercial e, portanto, ao contrário do ISFET, pode ser fabricado com um baixo custo uma vez que as etapas relacionadas ao desenvolvimento do MOSFET não são necessárias. Essas características fazem desse dispositivo uma alternativa à fabricação do ISFET [19–21]. Além disso, pode 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 [22, 23].

*Electronic address: batista@cbpf.br

†URL: <http://batistapd.com>; URL: <http://cbpf.br>

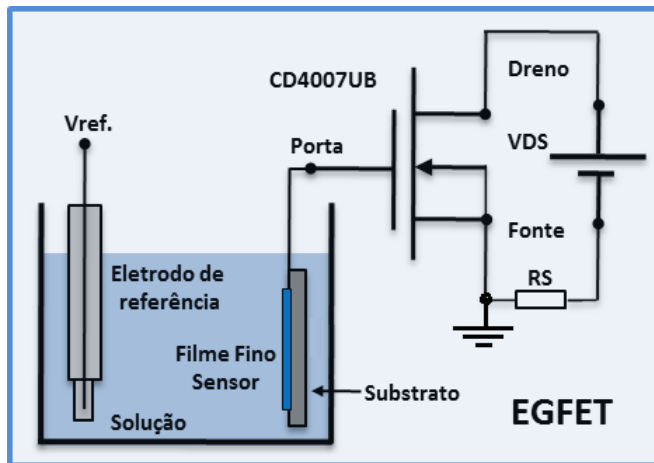


Figura 1: Representação da estrutura do EGFET e do sistema de medida contendo uma membrana seletiva a íons de hidrogênio conectados a um MOSFET comercial.

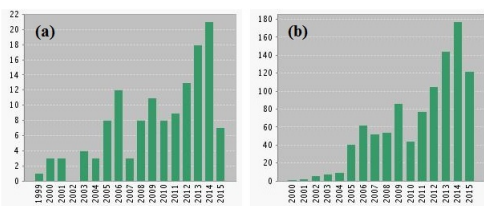


Figura 2: Análise cientométrica realizada utilizando a base de dados ISI Thomson Reuters a partir do Web of Science. (a) Número de documentos indexados ao longo do ano contendo a palavra EGFET em um de seus campos, (b) número de citações que esses mesmos artigos vêm recebendo ao longo do tempo.

2. ZNO COMO SENSOR DE PH

Como mostra a figura 2, a partir do ano 1999 têm sido propostos diferentes tipos de materiais para a produção e caracterização de EGFET como sensores de pH e biossensores. Entretanto, estamos interessados em desenvolver uma instrumentação que permita investigar o Óxido de Zinco (ZnO) como sensor de pH. 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 [24, 35].

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 um biossensor para a detecção de glicose e colesterol também foram apresentadas. Ademais dessas duas estruturas, o sensor de pH com ZnO também tem sido proposto a partir de dispositivos baseados em ondas acústicas de superfície [34]. A primeira proposta para a utilização do ZnO como sensor de pH consiste na deposição de nanobastões de ZnO em substrato de silício no qual o diferencial desse dispositivo é 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. Em seguida, nota-se que diversos outros trabalhos investigaram o desempenho desse material como sensor de pH assim como biossensores. 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 [24]. 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 até 55 mV/pH dependendo da técnica de deposição utilizada para a obtenção dos filmes de ZnO. 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 e 13 com uma sensibilidade de 55 mV/pH. Nesse caso, a dopagem com Tálho tem um papel importante para aumentar sua resistência à corrosão quando o sensor é imerso em solução ácida [35]. Além do EGFET, também encontramos artigos científicos propondo a utilização dos sensores de pH a partir do ZnO tendo como plataforma o ISFET [30].

3. ELETRODEPOSIÇÃO

Este trabalho tem como objetivo principal o desenvolvimento da instrumentação científica para a produção de filmes finos de óxido de zinco a partir da técnica de eletrodeposição. A eletrodeposição é um método bastante conhecido desde longa data e é muito utilizado para revestimento metálico espesso de peças de diversos tipos com finalidade de acabamento e proteção entre outras aplicações. 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. A figura 3 apresenta em diagrama em bloco os principais elementos de um potenciostato tradicional.

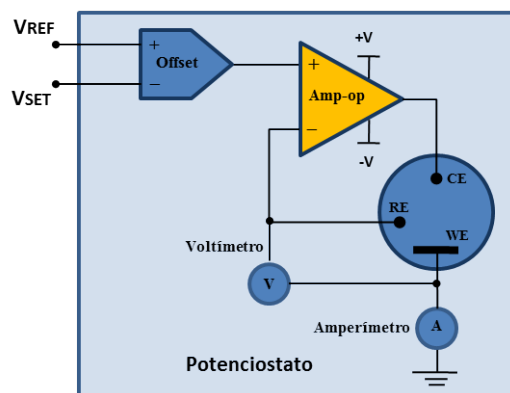


Figura 3: Diagrama em bloco de um potenciostato tradicional.

4. DESCRIÇÃO DO HARDWARE

Um total de duas placas eletrônicas foram desenvolvidas durante o projeto para compor o sistema eletrônico responsável pela deposição da membrana sensível a íons de hidrogênio pelo método de eletrodeposição visando à pesquisa e o desenvolvimento tecnológico do EGFET como sensor de pH.

4.1. Sistema de aquisição de dados e controle

A figura 4 mostra em diagrama em blocos a concepção da nossa primeira proposta para a placa de controle e aquisição de dados tendo o microcontrolador PIC18F45K20 (Microchip) como um componente capaz de acessar e controlar todos os periféricos desse circuito além das outras placas adicionais. Além disso, estabelece uma comunicação com o computador pessoal através da porta USB. É importante ressaltar que esse projeto tem como ponto de partida um trabalho realizado em 2013, e a partir dessa primeira experiência algumas modificações são propostas buscando aperfeiçoar o desempenho deste módulo eletrônico ampliando a instrumentação científica dentro da área de sensores de pH a partir de dispositivos semicondutores [49].

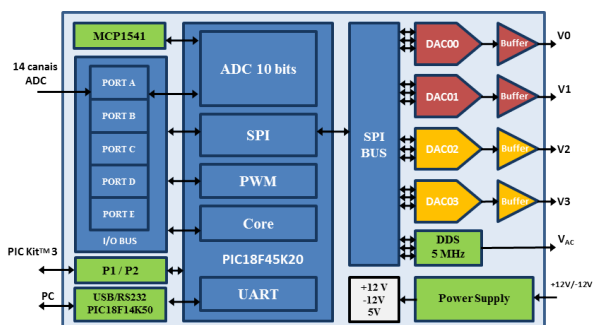


Figura 4: Diagrama em blocos da placa de controle e aquisição de dados tendo o microcontrolador PIC18F45K20. Fornece quatro saídas de tensão analógica a partir do MCP4822 de 12 bits. O L272 garante uma saída analógica com limite de corrente de 100 mA.

Existem dois circuitos DACs do modelo MCP4822 tendo cada um, duas saídas de tensões acopladas a quatro amplificadores operacionais de potência modelo L272. Ao contrário do projeto anterior que estava limitado a uma corrente máxima de saída de 20 mA este amplificador operacional permite agora que todas as saídas de tensões forneçam correntes na ordem de 500 mA, embora nesta placa exista o limite de 100 mA por saída em função da limitação da fonte de alimentação construída para o projeto. Essa característica abre a possibilidade para que este módulo eletrônico seja 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 a partir do AD9835 (Analog Devices) com saída disponível a partir do conector *FOUT* e *FRout*. Os conectores *PORT A* até *PORT E* permitem conexão com

todas as portas do microcontrolador. Todos os periféricos da placa principal se comunicam por meio de uma interface serial do tipo SPI (Serial Peripheral Interface). Um sistema de aquisição de dados com quatorze entradas é implementado pelo ADC interno de 10 bits do PIC18F45K20 tendo uma resolução 4 mV devido à tensão de referência de 4.096 V fornecida pelo MCP1541. Para a alimentação das placas foi desenvolvida uma fonte de alimentação linear que fornece a tensão simétrica de +/- 12 volts. A placa de controle ainda possui um circuito regulador de tensão interno que fornece a tensão de +5 volts para os circuitos integrados digitais.

Entretanto, a placa também pode ser alimentada diretamente pela interface USB quando em aplicações nas quais não são usadas as tensões das saídas dos DACs. Finalmente, como pode ser observado o sistema de controle e de aquisição de dados possui um microcontrolador PIC18F14K50 (Microchip) responsável por estabelecer uma conversão entre os padrões USB e RS-232 disponibilizando uma comunicação eficiente e atual com um computador através de uma porta padrão USB 2.0. O firmware dos microcontroladores podem ser gravados no próprio circuito, sem a necessidade de remoção dos mesmos da placa, através dos conectores P1 e P2 utilizando o gravador Pickit3 da Microchip.

4.2. Potenciostato

O diagrama em blocos do potenciostato é apresentado na figura 5. Essa primeira proposta pode ser discutida de modo mais claro a partir da segmentação do instrumento em três pequenos blocos. O primeiro é construído a partir do circuito tradicional de potenciostato apresentado na figura 3. É 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.

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 *VSET* e *VREF* permitindo assim aplicar no contra eletrodo tensões tanto negativas como positivas necessárias à técnica de eletrodeposição.

Finalmente, os dois últimos blocos são compostos por um voltímetro e um amperímetro construídos a partir do INA121 (Texas Instruments) seguidos de um circuito de *offset* que permite que tanto a corrente como a tensão possam ter ambas as polaridades. Esses dois circuitos são utilizados para investigar a corrente e a tensão durante o processo de eletrodeposição resultando nas curvas tradicionais de voltametria. Essa placa do potenciostato também pode ser utilizada 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.

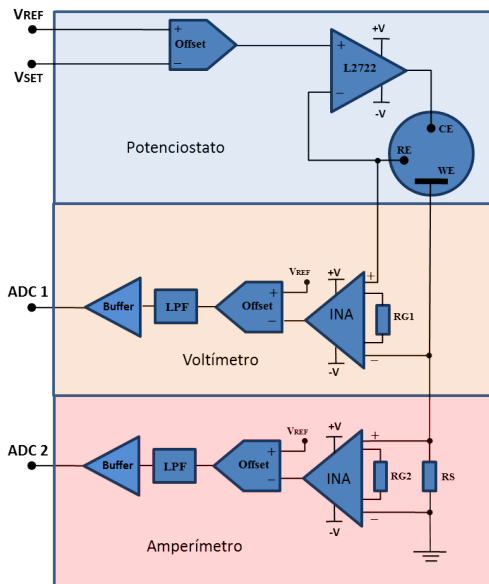


Figura 5: O diagrama em blocos da placa do potenciostato é composto por três circuitos eletrônicos. O primeiro é responsável pelo controle da tensão entre o eletrodo de trabalho e o de referência de acordo. Os dois outros circuitos eletrônicos são um voltímetro e um amperímetro projetados para monitorar tanto a tensão como a corrente. Ambos são desenvolvidos com o INA121.

5. RESULTADOS

A partir do esquemático de cada circuito eletrônico desenhamos o layout para as placas de circuito impresso. Em todas as placas os componentes são posicionados de maneira a facilitar o roteamento das trilhas utilizando duas camadas. A figura 6 apresenta o protótipo do sistema de eletrodeposição desenvolvido neste trabalho. Portanto, a partir da fabricação e montagem de todas as placas temos disponível um completo sistema de aquisição de dados e controle que pode ser utilizado em diferentes tipos de experimentos. Foram montadas e testadas três placas para cada um dos protótipos.



Figura 6: Protótipo para a deposição de ZnO utilizando a técnica de eletrodeposição.

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 aplicada ao eletrodo de trabalho seja configurada. Dentro dessa perspectiva, a figura

7 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. Em todos os casos, o potencial aplicado ao eletrodo de trabalho parte de 0 volt em direção a 2 volts, em seguida retorna para a parte positiva até alcançar o valor de 1 volt. 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 amplificador de

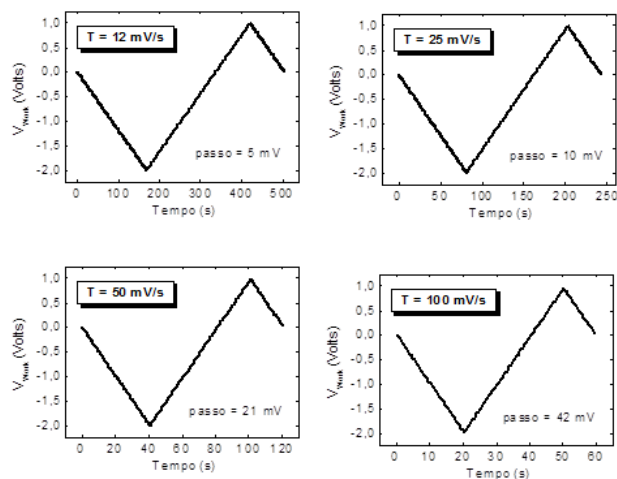


Figura 7: Medida do tempo necessário para obter um ciclo da curva de voltamograma para diferentes taxas para a variação da tensão aplicada ao eletrodo de trabalho.

instrumentação utilizado no amperímetro do potenciostato contém um resistor responsável por selecionar o ganho do circuito. Para testar esse circuito eletrônico diversos valores de resistores foram utilizados, porém, apresentaremos apenas os dados obtidos utilizando um resistor de 20 Ohms uma vez que esse apresentou o melhor resultado quando o potenciostato está operando em modo galvanostático (ver figura 9). Nesse caso, a tensão na carga é excursionada ao mesmo tempo em que a corrente é monitorada tanto pelo potenciostato como pelo multímetro digital da Agilent. Os resultados mostram que a melhor opção para o amperímetro é um ganho igual a 50 uma vez que o erro entre as medidas é praticamente constante ao longo de todos os pontos. Nesta configuração o circuito eletrônico permite um valor máximo para a corrente em ambos os sentidos de 40 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 Volts.

O segundo ponto importante para o funcionamento do potenciostato é a capacidade em manter a tensão no eletrodo de trabalho de acordo com o especificado para obter a curva de voltamograma e também durante o processo de eletrodeposição. Para finalizar os testes do potenciostato a figura 9 apresenta a medida da tensão do eletrodo de trabalho em função do tempo para diferentes valores entre -2 e 2 Volts. É fundamental que essa tensão permaneça constante ao longo do tempo durante o processo de deposição. Os dados mostram que a tensão permanece constante ao longo do tempo tendo apenas um pequeno *offset* que pode ser retirado

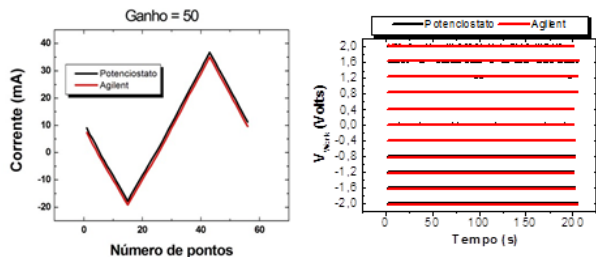


Figura 8: Medida da tensão do eletrodo de trabalho pelo multímetro digital em função do tempo para diferentes valores.

peelo programa.

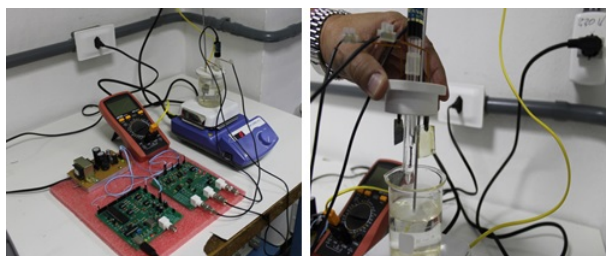


Figura 9: Aparato experimental desenvolvido para o processo de eletrodeposição de ZnO.

Os resultados obtidos durante a deposição de ZnO em substrato de FTO utilizando o protótipo do potenciostato serão discutidos a seguir.

5.1. Eletrodeposição de ZnO

De acordo com a literatura, a solução para a eletrodeposição pode ser preparada partir da dissolução de 3.4 g de Nitrato de Zinco $[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ em 250 mL de água [36, 39, 46]. Para realizar a deposição de ZnO no filme de FTO a solução é aquecida a uma temperatura de $70^\circ C$.

A figura 10-a apresenta a curva de voltamograma nessa temperatura. Essa curva é bastante semelhante com a curva apresentada em diversos artigos científicos. A partir desses resultados, a deposição é realizada escolhendo uma tensão de -0.8 volts como mostra a 10-b. 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.

Para verificar se o filme de ZnO foi depositado no substrato de FTO pode-se obter um espectro de difração de Raios-X dos filmes como mostra a figura 11. Em (a) primeiramente 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 [19]. Finalmente, em (c) temos o resultado

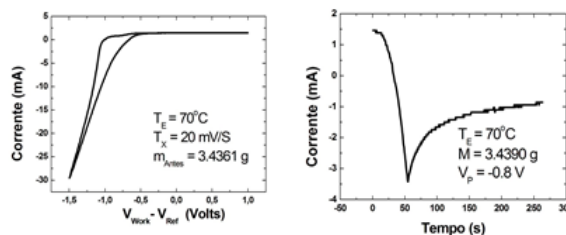


Figura 10: (a) Curva obtida durante o processo de deposição de ZnO em FTO, considerando temperatura de $70^\circ C$ da solução na cuba eletroquímica (b) Corrente em função do tempo considerando um potencial de deposição de -0.8 V.

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.

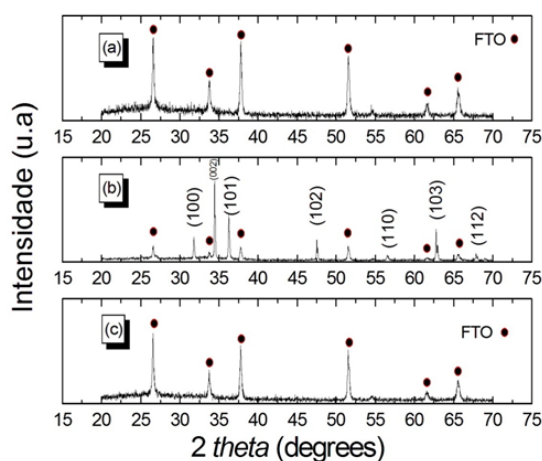


Figura 11: Espectro de difração de raios-X obtido para os filmes de ZnO depositados em substratos de FTO, em um potencial de -0.8 Volts a $70^\circ C$. (a) Substrato de FTO em vidro, (b) filme de ZnO depositado em substrato de FTO em vidro, (c) Substrato de FTO após remoção do filme de ZnO.

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.

6. CONCLUSÃO

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 e também para deposição de filmes em substratos diversos em pesquisa científica. Durante o processo de eletrodeposição, 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 (cátodo). Nota-se que 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. Diversos parâmetros ainda

precisam ser otimizados para a deposição de ZnO tendo como objetivo o desenvolvimento de sensores de pH. Além disso, outras técnicas para a caracterização estrutural e morfológica do filme serão utilizadas.

Agradecimento

Os autores desse trabalho agradecem à FAPERJ (E-26/110.997/2009) e ao CNPq (486742/2013-0) pelo financiamento deste projeto de pesquisa.

-
- [1] Lukasiak, L. and et al., *History of Semiconductors*, Journal of Telecommunications and information technology 1/2010.
- [2] Robert, G. A., *The other transistor: early history of the metal-oxide-semiconduaoor fiell-effect transistor*, Engineering Science and Education Journal (1998). Part 1 Vol 02, pp 8.
- [3] Middelhoek, S., *Celebration of the tenth transducers conference: The past, present and future of transducer research and development*, Sensors and Actuators 82 (2000) 2-23.
- [4] Bergveld, P., *Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements*, IEEE Trans Biomet. Engineering, 1970, 17, 70.
- [5] Bergveld, P., *The future of Biosesnosr*, Sensors and Actuators A 56 (1996) 65-73
- [6] Bergggeld, P. *Thirty years of ISFETOLOGY What happened in the past 30 years and what may happen in the net 30 years*, Sensors and Actuators B (88) 1-20.
- [7] Chaubey A. et al., *Mediated Biosensors*, Biosensors & Bioelectronics 17 (2002) 441-456.
- [8] Thévenot, D. R. and et al., *Electrochemical biosensors: recommended definitions and calssifications*, Biosensors & Bioelectronics, 16 (2001) 121-131
- [9] Cunningham, A. J., *Introduction to Bionalytical Sensors*. pp 2006 (1998)
- [10] Cass, A.E.G , *Biosensors: A pratical approach*. pp 171 (1990).
- [11] Malhotra, B. D. and et al. *Biosensors for clinical diagnostics industry*, Sensors and Actuators B 6931 (2003).
- [12] Schoning, M. J. and et al., *Recent advances in biologically sensitive field-effect transistor*, Analyst 127 (2002) 1137-1151.
- [13] Yuqing, M and et al, *Ion sensitive field effect transducer based biosensors*, Biotechnology Advances 21 (2003) 527-534.
- [14] Spiegel, J Van Der and et al., *The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species microprobe*, Sensors and Actuators 4 (1983) 291-298.
- [15] Yin, L. and at el., *Separate structure extended gate H+ ion sensitive field effect transistor on a glass substrate*, Sensor and Actuators B 71 (2000) 106-111.
- [16] Chi, L. and at el., *Study on extended gate field effect transistor with tin oxide sensing membrane*, Materials Chemistry and Physics 63 (2000) 19-23.
- [17] Yin, L.T, and et al., *Study of indium tin oxide thin film for separative extended gate ISFET*, Materials Chemistry and Physics 70 (2001) 12-16.
- [18] Chou, J.C, and et al., *SnO₂ Sepratative Structure Extended Gte H+-Ion Sensitive Field Effect Transistor by Sol-Gel Technology and Readout Circuit Developed by Source Follower*. Journal Applied Physics Vol 42 (2003) pp 6790-6794.
- [19] Batista, P.D. and et al., *ZnO Extended-gate field-effect transistor as pH sensors*, Applied Physics Letter 87, 1435508 (2005)
- [20] Batista, P.D. and et al., *SnO₂ Extended Gate Field-Effect Transistor as pH sensor*, Brazilian Journal of Physics, vol 36, no 2A (2006).
- [21] Batista, P.D and et al., *Polycrystalline fluorine-doped tin oxide as sensing thin film in EGFET pH sensor*, Journal Material Science (2010) 45:5478-5481.
- [22] Chi, L.Land et al., *Study on separative structure of EnFet to detect acetylcholine*, Sensor and Actuators B 71 (2000) 68-72
- [23] Chen, J.C and et al., *Portable urea biosensor on the extended gate field effec transistor*, Sensors and Actuators B 91 (2003) 180-186.
- [24] Al-Hilli, S.A and et. al., *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.
- [25] Chiu, Y.S. and et al., *pH Sensor Investigation of Various-Length Photoelectrochemical Passivated ZnO Nanorod Arrays*, Journal of the Electrochemical Society, 2011.
- [26] Chang S.P. and et al., *ZnO-Nanowire-Based Extended-Gate Field-Effect-Transistor pH Sensors Prepared on Glass Substrate*, Science of Advanced Materials, 2012.
- [27] Chiu Y.S. and et al., *Nanostructured EGFET pH Sensors With Surface-Passivated ZnO Thin-Film and Nanorod Array*, Sensors Journal, IEEE, 2012.
- [28] Li, H.H and et al., *Coaxial-structured ZnO-silicon nanowires extended-gate field-effect transistor as pH sensor*, Thin Solid Films. Elsevier: 2013.
- [29] Huang, B.R. and et al., *ZnO-Silicon Nanowire Hybrids Extended-Gate Field-Effect Transistors as pH Sensors*, Journal of The Electrochemical Society, 2013.
- [30] Lee, C.T. and et al., *Integrated pH Sensors and Performance Improvement Mechanism of ZnO-Based Ion-Sensitive Field-Effect Transistors*, Sensors Journal, 2014.
- [31] Maiolo, L. et al., *Flexible pH sensors based on polysilicon thin film transistors and ZnO nanowalls*, Applied Physics Letters, 2014.
- [32] Yang, P.Y. and et al., *pH Sensing Characteristics of Extended-Gate Field-Effect Transistor Based on Al-Doped ZnO Nanostructures Hydrothermally Synthesized at Low Temperatures*, Device Letters, IEEE, 2011.
- [33] Lee, C.T. and et al., *Investigation of a Photo electrochemical Passivated ZnO-Based Glucose Biosensor*, Sensors 2011, 11, 4648-4655.
- [34] Oh, H. and et al., *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.

- [35] Chiu, Y.S. 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.
- [36] Izaki, M. and et al., *Transparent zinc oxide films prepared by electrochemical reaction*, Applied Physics Letter, 68, 2439 (1996);
- [37] Dalchile, E.A. and et al., *Electrodeposition of ZnO thin films on n-Si (100)*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 70, (2001), p: 245-254.
- [38] Marotti, R.E. and et al., *Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin films by thickness and electrodeposition potential*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 82, (2004), p: 85-103.
- [39] Mahalingam, T. and et al., *Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 88, (2005), p: 227-235.
- [40] Leprince-Wang, Y. and et al., *Structure study of electrodeposited ZnO nanowires*, Microelectronics Journal, 36, 2005, p: 625-628.
- [41] Goux, A. et al., *Temperature effects on ZnO electrodeposition*, Electrochimica Acta, 50, (2005), p: 2239-2248.
- [42] Marrotti, R. and et al., *Crystallite size dependence of band gap energy for electrodeposited grown at different temperatures*, Solar Energy Materials & Solar Cells, 90, (2006), p: 2356-2361.
- [43] Ren, T. and et al., *Optical absorption edge shifts in electrodeposited ZnO thin films*, Thin Solid Films, 515, (2007), p: 7976-7983.
- [44] Wellings, J.S. and et al., *Growth and characterization of electrodeposited ZnO thin films*, Thin Solid Films, 516, (2008), p: 3893-3898.
- [45] Chatman, S. and et al., *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.
- [46] Yang, H. and et al., *Electrochemical deposition of zinc from zinc oxide in 2:1 urea/choline chloride ionic liquid*, Electrochimica Acta, 147, (2014), p: 513-519.
- [47] Chen, Y.H. and et al., *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.
- [48] Berruet, M. and et al., *ZnO and copper indium chalcogenide hetero junction prepared by inexpensive methods*, Materials Chemistry and Physics, 148, (2014), p: 1071-1077.
- [49] Batista P.D., *An embedded measurement system for the electrical characterization of EGFET as a pH sensor*, Measurement Science and Technology 25 (2014) 027001 (6pp).