

## Eletr deposição de filmes finos de ZnO para o desenvolvimento de sensores de pH

*Electrodeposition of thin films of ZnO for the development of pH sensors*

Jose Antonio Fontes de Carvalho Ribeiro Rodrigues\*

*Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e*

*Centro Federal de Educação Tecnológica Celso Suckow da Fonseca*

Pablo Diniz Batista

*Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas e*

*Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Brasília*

*Submetido: 12/02/2019*

*Aceito: 24/04/2019*

**Resumo:** A medida de pH tem grande relevância em diversas áreas que vão desde a química analítica até a indústria farmacêutica. O desenvolvimento de dispositivos sensores de pH que possam substituir os eletrodos combinados de vidro tradicionais tem sido almejado por diversos grupos de pesquisa, principalmente após a proposta do MOSFET sensível a íons (ISFET), na década de 1970. Diante disso, o objetivo central deste trabalho é contribuir para o desenvolvimento nas pesquisas de sensores de pH baseados em transistores de efeito de campo com porta estendida - EGFET. Para tal, este trabalho se divide em duas etapas: a fabricação de filmes finos de ZnO, em substrato de FTO, através da eletr deposição potencioestática, e a caracterização dos filmes como sensores de pH. Foi obtida, com a caracterização elétrica dos filmes, uma sensibilidade na ordem de 56,25 mV/pH com filmes de ZnO eletr depositados a 80°C, com faixa de medida do pH 2 ao pH 10. Serão abordadas também a caracterização morfológica e estrutural dos filmes, bem como a caracterização elétrica dos mesmos aplicados como sensores de pH.

**Palavras chave:** EGFET, eletr deposição, sensor de pH, ZnO.

**Abstract:** The pH measurement has great relevance in several areas ranging from analytical chemistry to the pharmaceutical industry. The development of pH-sensing devices that can replace the traditional combined glass electrodes has been pursued by several research groups, especially after the proposed ion-sensitive MOSFET (ISFET) in the 1970s. Therefore, the main objective of this work is to contribute to the development in the research of pH sensors based on extended gate field effect transistors - EGFET. For this, this work is divided in two stages: The ZnO thin films production, in FTO substrate, through potentiostatic electrodeposition, and the characterization of the films as pH sensors. With the electrical characterization of the films, a sensitivity on the order of 56.25 mV / pH was obtained with ZnO films electrodeposited at 80 °C, with measurement range of pH 2 at pH 10. The morphological and structural characterization of the films will be discussed, as well as the electrical characterization of the films applied as pH sensors.

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

### 1. INTRODUÇÃO

#### 1.1. Sensores de pH utilizando dispositivos semicondutores

O transistor de efeito de campo sensível a íons (ISFET – *Ion-sensitive Field Effect Transistor*) foi proposto por Bergveld no ano de 1970 [1]. O ISFET nada mais é do que um transistor de efeito de campo de óxido de metal semicondutor (MOSFET) modificado para realizar a detecção de íons, inicialmente íons  $H^+$ , e posteriormente surgiram aplicações em monitoramento ambiental, indústria alimentícia,

na agricultura, entre outras [2]. Na área médica existem aplicações para o ISFET na detecção de proteínas, ureia e glicose [3].

Após o surgimento do ISFET, foi apresentada por Spiegel uma nova proposta para o dispositivo sensível a íons, chamada de Transistor por Efeito de Campo com Porta Estendida (EGFET – *Extended Gate Field Effect Transistor*). A porta estendida nada mais é do que uma linha de transmissão coaxial, com um material sensível depositado em uma das extremidades, conectada diretamente a porta do MOSFET [4].

A utilização de uma porta estendida propõe solucionar uma das grandes desvantagens do ISFET. Pelo fato da parte sensível a íons ser alocada no interior do MOSFET pode ocorrer danos ao dispositivo ao ser exposto à solução química a ser testada, dessa maneira, o sensor com porta estendida preserva o dispositivo, já que a parte sensível e o transistor estão separados [5].

Com o passar dos anos e o desenvolvimento de pesquisas

\*Electronic address: joseantoniofontes@gmail.com

na área de dispositivos de detecção iônica baseados em semicondutores, num trabalho publicado no ano 2000, Li-Te Yin et al. apresentaram uma nova perspectiva para a fabricação do EGFET [6].

A proposta era utilizar uma pastilha de vidro, com um substrato depositado, como parte sensível a íons e um MOSFET comercial CD4007UB, interligados pela porta através de uma linha de transmissão [6]. Esta proposta dispensava a fabricação do transistor tornando mais viável a utilização do EGFET para medidas de atividade iônica.

Nessa configuração é proporcionada uma ampla região de detecção permitindo também a utilização de amostras maiores, sem que haja a limitação do tamanho do MOSFET [7].

A medida de pH está relacionada à variação no potencial de superfície devido à interação do eletrólito com a porta do transistor, produzindo assim um campo elétrico que afeta a condutância do canal FET [8]. Dessa maneira, ocorre uma variação na corrente que flui entre os terminais de dreno e fonte ( $I_{DS}$ ) do MOSFET, permitindo relacionar esta corrente com a concentração iônica da solução eletrolítica [7].

## 1.2. ZnO como sensor de pH

O óxido de Zinco (ZnO) é um semicondutor binário da família II-VI com amplo *band gap*, de 3,37eV, e alta energia de ligação de éxcitons (60 meV) [9], e tem sido utilizado em diversas áreas de pesquisa que vão desde a fabricação de biossensores [10] até a aplicação na produção de células solares [11]. Suas propriedades elétricas, ópticas e acústicas garantem também sua ampla empregabilidade nas áreas de eletrônica e optoeletrônica [12].

Diante de sua importância, diversas técnicas foram apresentadas na literatura para a fabricação de filmes finos de ZnO, como por exemplo: *RF magnetron sputtering*, deposição por laser pulsado, deposição por vaporização, eletrodeposição, entre outras [13].

Frente as características apresentadas, alguns trabalhos foram publicados utilizando o Óxido de Zinco, como elemento sensor de pH, ao ser conectado como porta estendida de um EGFET, obtendo sensibilidades da ordem de 51,2 mV/pH com a técnica de vaporização química [14], 49,35 mV/pH com a técnica de condensação por resfriamento de vapor [15] e 38 mV/pH com a técnica de Sol-Gel [16].

Dentre tantos métodos para a fabricação de filmes finos de ZnO, a eletrodeposição tem especial destaque devido à possibilidade de deposição a baixas temperaturas, de controle de morfologia e da espessura dos filmes, além de ser um processo relativamente barato [12], se comparado com os processos citados acima.

Uma das rotas para a produção de ZnO, através da eletrodeposição, é pela reação química via nitrato de Zinco hexahidratado ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ), que pode ser descrita por [17]:

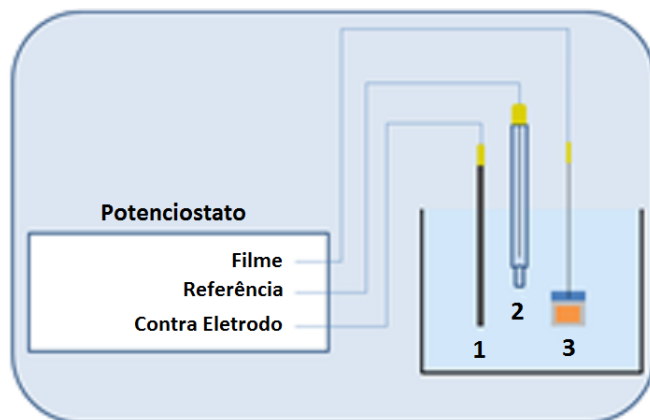
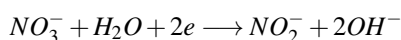
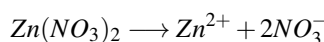
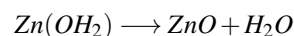
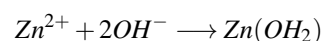


Figura 1: (a) Célula eletroquímica de três eletrodos (1– Contra eletrodo de Pt, 2– Eletrodo de referência, 3– Eletrodo de trabalho) conectada a um potenciostato.



Ao dissolver o nitrato de zinco em água são formados dois grupos aniônicos ( $NO_2^-$  e  $OH^-$ ). Em seguida, íons  $Zn^{2+}$  se combinam com os íons hidroxila para formar hidróxido de zinco, que sofre oxidação e gera o óxido de zinco (ZnO), isso ocorre rapidamente quando se tem temperaturas acima de 50°C [18].

## 2. METODOLOGIA

### 2.1. Eletrodeposição

Neste trabalho a técnica de eletrodeposição potenciostática foi utilizada para realizar a deposição de filmes finos de ZnO, utilizando uma célula eletroquímica de 3 eletrodos (Eletrodo de referência, contra eletrodo de platina e eletrodo de trabalho), conforme pode ser observado na Figura 1.

O eletrodo de trabalho consiste de uma pastilha de vidro com um substrato condutor de FTO (*fluorine tin oxide – dióxido de estanho dopado com flúor* ( $SnO_2 : F$ )) sobre o qual é depositado o ZnO e o contra eletrodo é feito de platina. O eletrodo de referência consiste de um fio condutor feito de Ag/AgCl imerso em solução saturada de 3 mol.L<sup>-1</sup> de NaOH.

O potenciostato utilizado nesse trabalho é composto por duas placas, são elas: a placa de controle e aquisição de dados e a placa de interface analógica [19]. A primeira placa é responsável por realizar o controle do sistema através do computador, fornecendo as tensões de referência, as tensões dos eletrodos, além de efetuar a aquisição de dados durante a eletrodeposição. Enquanto a placa de interface analógica faz a conexão entre a placa de controle e a célula eletroquímica.

A definição do potencial de deposição ( $V_{WORK} \times V_{REF}$ ) foi feita através da análise da curva de voltametria cíclica da solução precursora, para encontrar a faixa de tensão na qual

ocorre a deposição de ZnO [20, 21].

## 2.2. Preparação da solução precursora

A solução precursora para realizar a deposição de filmes de ZnO foi preparada com concentração de  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  de nitrato de Zinco.

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

## 2.3. Preparação do substrato para deposição

Antes de iniciar a eletrodeposição é necessário realizar alguns procedimentos de preparação do substrato para receber o filme, são eles: corte, limpeza, aplicação de máscara de deposição e banho em base forte.

A placa de vidro com FTO, fabricada pela Sigma-Aldrich ( $7 \Omega/\text{quadrado}$ ), possui área de  $100 \text{ cm}^2$  ( $10 \text{ cm} \times 10 \text{ cm}$ ). Para realizar a deposição são cortados substratos com  $14 \text{ mm} \times 20 \text{ mm}$  para que caibam na célula eletroquímica.

Após o procedimento de corte realiza-se a limpeza do substrato em uma cuba ultrassônica em quatro etapas de 15 minutos: a primeira em água com detergente neutro, a segunda em acetona, a terceira em álcool isopropílico e a quarta em água destilada. Entre cada etapa de limpeza é feita uma lavagem com água destilada para retirar resíduos que tenham restado na superfície do substrato.

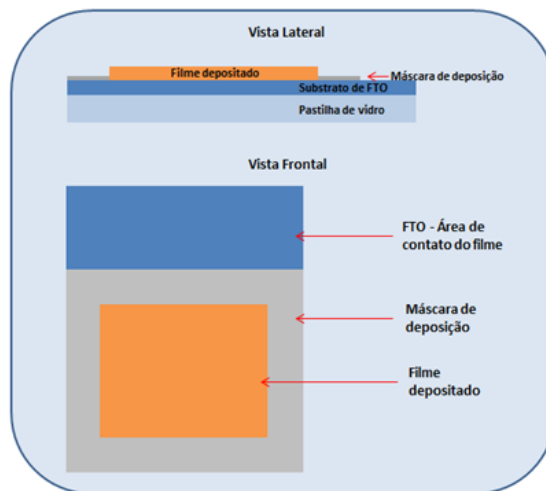
Em seguida, o substrato recebe uma máscara para delimitar tanto a região de deposição como o contato para o EGFET. Essa máscara é fabricada em laminado de policloroeteno (PVC) autoadesivo.

A máscara deixa exposto apenas um quadrado de  $9 \text{ mm}$  de lado, região sobre a qual ocorrerá a deposição do filme.

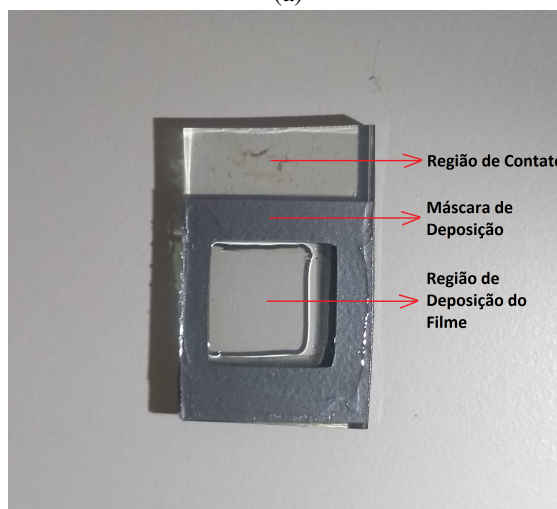
Com o substrato cortado e com a máscara aplicada, o último passo é leva-lo a um banho em uma solução de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de NaOH. Durante esse processo aplica-se uma corrente de  $10 \text{ mA}$ , por 60 segundos, nos filmes, para evitar a formação de bolhas durante o processo de deposição e aliviar as tensões na rede cristalina do substrato [22]. Após todos esses procedimentos de preparação o substrato está pronto para a eletrodeposição.

Na Figura 2(a) é apresentada uma ilustração da estrutura do filme, após a eletrodeposição, com as vistas lateral e frontal e todas as suas camadas, enquanto a Figura 2(b) apresenta a estrutura real do filme, evidenciando a região de contato, a máscara de deposição e a região sobre a qual o filme de ZnO é depositado.

Os parâmetros de deposição utilizados para a fabricação de filmes foram: tensão entre os eletrodos de trabalho e referência de  $-1\text{V}$  e temperatura da solução precursora de  $80^\circ\text{C}$ .



(a)



(b)

Figura 2: (a) Ilustração estrutural do filme com vista frontal e lateral e (b) imagem de um filme real com máscara de deposição aplicada e regiões de contato e de deposição.

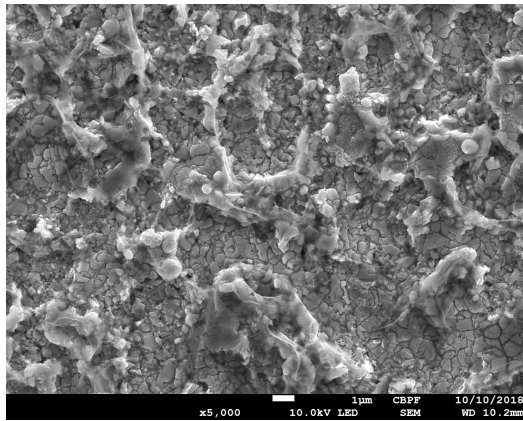
## 3. RESULTADOS

### 3.1. Caracterização composicional e morfológica do filme de ZnO

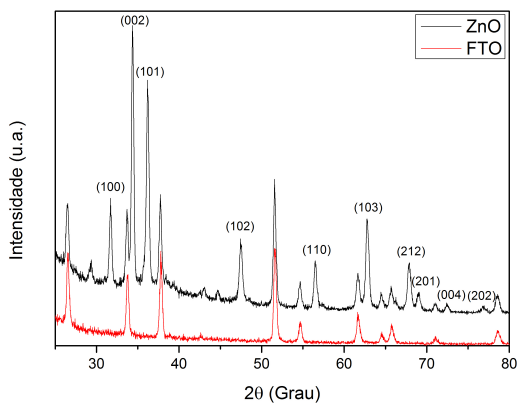
Nesta etapa foram realizadas medidas de difração de Raios X (DRX), para verificar a deposição de ZnO, análise da superfície do filme através da microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise composicional através da espectroscopia por energia dispersiva (EDS).

Na Figura 3(a) é apresentada micrografia com a estrutura cristalina obtida através da eletrodeposição de ZnO, feita por um MEV. É possível observar na micrografia que não há formação de poros na superfície do filme, além de evidenciar a disposição regular dos cristais na estrutura.

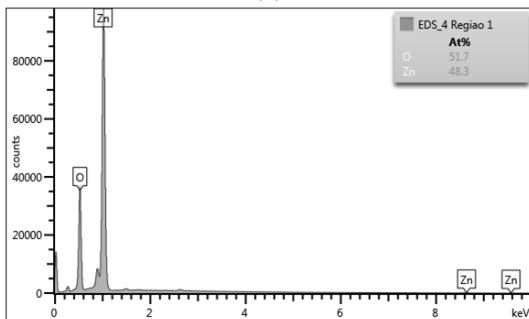
Na Figura 3(b) é apresentado o difratograma do filme de ZnO, com seus picos característicos, além de evidenciar os



(a)



(b)



(c)

Figura 3: Caracterização do filme de ZnO depositado em substrato de FTO - (a) Micrografia da superfície do filme, (b) Difratoograma com os picos relativos ao ZnO e ao substrato de FTO e (c) espectro de EDS.

picos que são relativos ao substrato de FTO. Todos os picos de difração presentes no difratograma da Figura 3(b) estão de acordo com a ficha catalográfica 36-1451, de padrões de difração de Raios X para o ZnO, da JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), com parâmetros de rede  $a = b = 3,242$  e  $c = 5,205$ , além de terem sido reportados por diversos trabalhos [23–26].

Na Figura 3(c) está disposto o espectro de EDS do filme de ZnO. Com essa técnica de espectroscopia é possível comprovar a presença de Zinco e Oxigênio no filme analisado,

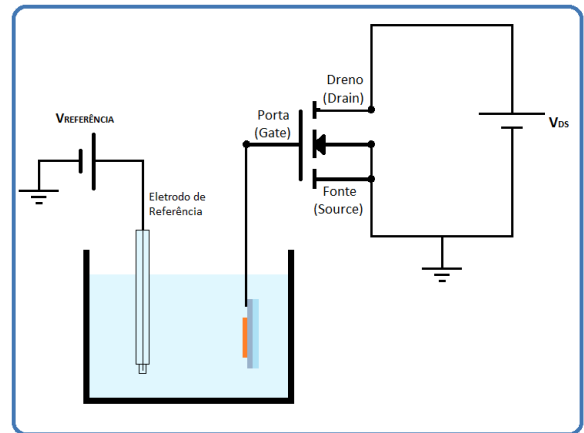


Figura 4: Esquema de conexão do filme sensor ao EGFET para realizar a caracterização elétrica.

além de evidenciar a estequiometria esperada, aproximadamente 1:1, entre Zn e O, conforme pode ser observado no destaque da Figura 3c, com percentuais atômicos de 51,7% de Oxigênio e 48,3% de Zinco.

### 3.2. Caracterização elétrica

A caracterização elétrica é realizada utilizando um MOSFET comercial CD4007UB, um filme de ZnO (sensor) conectado a porta do transistor e um eletrodo de referência, conforme mostra a Figura 4. Dessa maneira é possível obter as curvas características do MOSFET ( $I_{DS} \times V_{GS}$  - Curvas de *Threshold* e  $I_{DS} \times V_{DS}$  - Curvas de Saturação) para cada valor de pH.

As curvas apresentadas na Figura 5(a) foram obtidas ao monitorarmos o valor de corrente entre o dreno e a fonte ( $I_{DS}$ ) do EGFET, variando-se o potencial entre porta e fonte ( $V_{GS}$ ) de 0 a 4V e mantendo a tensão entre o dreno e a fonte ( $V_{DS}$ ) fixo em 0,7V. Foram realizadas medidas para quatro valores de pH (2, 4, 7 e 10), com o intuito de verificar o deslocamento ocasionado na curva devido à concentração de íons  $H^+$  presentes na solução em teste. A faixa de medida é do pH 2 ao pH 10, visto que com valores de pH abaixo de 2 e acima de 10 observou-se a ocorrência de degradação do filme.

Na Figura 5(b) são apresentadas as curvas de saturação obtidas através da caracterização elétrica do filme de ZnO. Tais curvas são obtidas ao monitorarmos a corrente entre o dreno e a fonte ( $I_{DS}$ ), enquanto o potencial entre o dreno e a fonte ( $V_{DS}$ ) varia de 0 a 4V, mantendo o potencial entre a porta e a fonte ( $V_{GS}$ ) fixa em 3V. As curvas foram traçadas para os mesmos valores de pH das curvas de *Threshold* (2, 4, 7 e 10). Assim como na Figura 5(a) é possível observar o deslocamento ocasionado nas curvas em função do pH da solução de prova.

Já na Figura 6(a) é apresentado o gráfico da tensão de resposta do sensor em função do pH. Foi obtida com o filme de ZnO analisado uma sensibilidade de 56,25mV/pH e linearidade de 91%, com  $I_{DS}$  de 3,298 mA. Na Figura 6(b) é apresentada a linearização de  $\sqrt{I_{DS}}$  em função do pH, fixando o valor de  $V_{DS}$  em 3,120V, obtendo dessa forma uma sensibilidade de 40,32 $\sqrt{\mu A}/pH$  e linearidade de 93%.

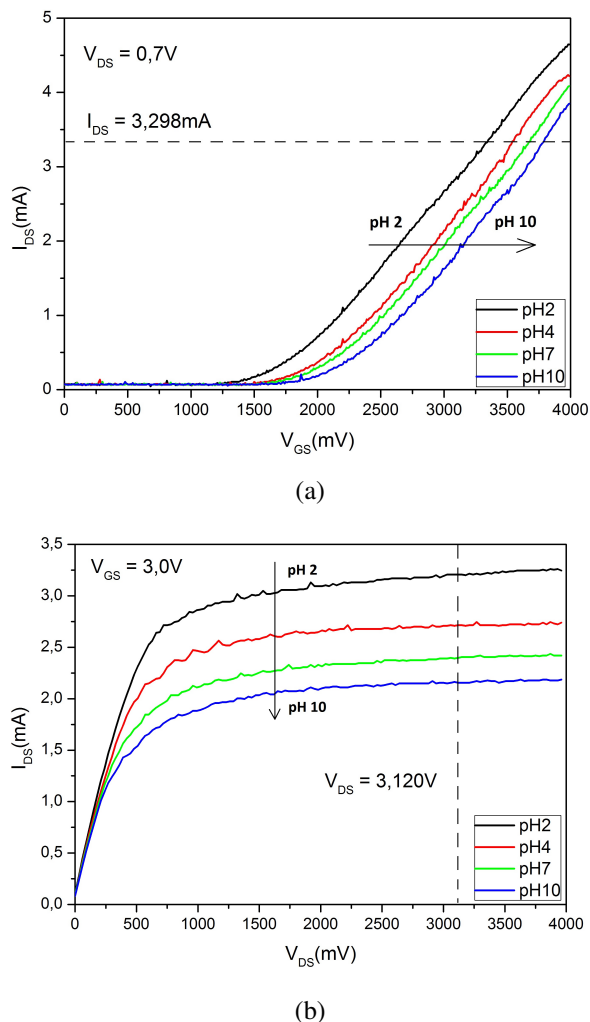


Figura 5: (a) Curvas de *Threshold* do EGFET para cada valor de pH e (b) Curvas de Saturação do EGFET para cada valor de pH.

#### 4. CONCLUSÃO

O presente trabalho teve por objetivo apresentar a fabricação e caracterização de filmes finos de ZnO para o desenvolvimento de sensores de pH, baseados em semicondutores do tipo EGFET.

A produção dos filmes finos de ZnO se deu através da técnica da eletrodeposição potenciostática, em substrato de FTO. As etapas de preparação do substrato (corte, limpeza e aplicação de máscara) foram descritas. A caracterização morfológica e estrutural do filme evidenciou a presença de óxido de Zinco bem como permitiu visualizar sua superfície

por meio de um microscópio eletrônico de varredura, evidenciando sua estrutura cristalina sem a presença de poros.

Com a caracterização elétrica do filme de ZnO, depositado a 80°C e com tensão entre os eletrodos de trabalho e referência de -1V, verificou-se uma sensibilidade de 56,25 mV/pH e linearidade de 91%, com faixa de medida do pH 2 ao 10. Para valores fora dessa faixa de pH ocorre a degradação do

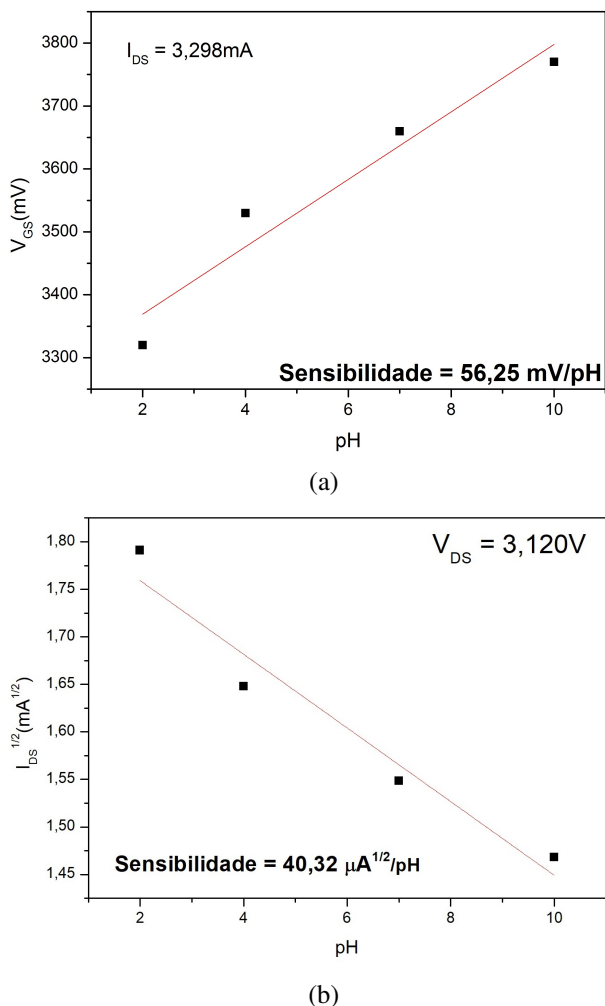


Figura 6: (a) Tensão de resposta do sensor ao pH e (b) linearização de  $\sqrt{I_{DS}}$  em função do pH.

filme, não permitindo concluir a caracterização elétrica do mesmo.

Como proposta ao prosseguimento deste trabalho, fica a investigação da dopagem dos filmes de ZnO com Alumínio, pois o processo de dopagem pode elevar a condutividade dos filmes e proporcionar uma maior sensibilidade ao pH.

[1] P. Bergveld, "Development of an ion-sensitive solid-state device for neurophysiological measurements," *IEEE Transactions on Biomedical Engineering*, no. 1, pp. 70–71, 1970.  
 [2] T. M. Abdolkader and A. G. Alahdal, "Performance optimiza-

tion of single-layer and double-layer high-k gate nanoscale ion-sensitive field-effect transistors," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 259, pp. 36–43, 2018.  
 [3] A. Surmalyan, "Surface potential behavior in ifset based bio-



- (chemical) sensor," *Armenian Journal of Physics*, vol. 5, no. 4, pp. 194–202, 2012.
- [4] I. Lauks, P. Chan, D. Babic, *et al.*, "The extended gate chemically sensitive field effect transistor as multi-species micro-probe," *Sensors and Actuators*, vol. 4, pp. 291–298, 1983.
- [5] W.-J. Cho and C.-M. Lim, "Sensing properties of separative paper-based extended-gate ion-sensitive field-effect transistor for cost effective pH sensor applications," *Solid-State Electronics*, vol. 140, pp. 96–99, 2018.
- [6] L.-T. Yin, J.-C. Chou, W.-Y. Chung, T.-P. Sun, and S.-K. Hsiung, "Separate structure extended gate  $h^+$ -ion sensitive field effect transistor on a glass substrate," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 71, no. 1-2, pp. 106–111, 2000.
- [7] N. M. Ahmed, E. Kabaa, M. Jaafar, and A. Omar, "Characteristics of extended-gate field-effect transistor (EGFET) based on porous n-type (111) silicon for use in pH sensors," *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, no. 10, pp. 5804–5813, 2017.
- [8] E. J. Guidelli, E. M. Guerra, and M. Mulato, "V2O5/WO3 mixed oxide films as pH-EGFET sensor: sequential re-usage and fabrication volume analysis," *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, vol. 1, no. 3, pp. N39–N44, 2012.
- [9] M. C. Newton and P. A. Warburton, "ZnO tetrapod nanocrystals," *Materials Today*, vol. 10, no. 5, pp. 50–54, 2007.
- [10] N. R. Shanmugam, S. Muthukumar, and S. Prasad, "A review on ZnO-based electrical biosensors for cardiac biomarker detection," *Future science OA*, vol. 3, no. 4, p. FSO196, 2017.
- [11] J. Huang, Z. Yin, and Q. Zheng, "Applications of ZnO in organic and hybrid solar cells," *Energy & Environmental Science*, vol. 4, no. 10, pp. 3861–3877, 2011.
- [12] D. Gal, G. Hodes, D. Lincot, and H.-W. Schock, "Electrochemical deposition of zinc oxide films from non-aqueous solution: a new buffer/window process for thin film solar cells," *Thin solid films*, vol. 361, pp. 79–83, 2000.
- [13] P. Van Thanh, H. H. Mai, N. V. Tuyen, S. C. Doanh, N. C. Viet, *et al.*, "Zinc oxide nanorods grown on printed circuit board for extended-gate field-effect transistor pH sensor," *Journal of Electronic Materials*, vol. 46, no. 6, pp. 3732–3737, 2017.
- [14] A. Rosli, S. Shariffudin, Z. Awang, and S. Herman, "Deposition temperature dependence of ZnO nanostructures growth using TCVD for EGFET pH sensor," in *Micro and Nanoelectronics (RSM), 2017 IEEE Regional Symposium on*, pp. 175–178, IEEE, 2017.
- [15] Y.-S. Chiu, C.-Y. Tseng, C.-T. Lee, *et al.*, "Nanostructured EGFET pH sensors with surface-passivated ZnO thin-film and nanorod array," *IEEE Sensors Journal*, vol. 12, no. 5, pp. 930–934, 2012.
- [16] P. Batista and M. Mulato, "ZnO extended-gate field-effect transistors as pH sensors," *Applied Physics Letters*, vol. 87, no. 14, p. 143508, 2005.
- [17] T. Mahalingam, V. John, M. Raja, Y.-K. Su, and P. Sebastian, "Electrodeposition and characterization of transparent ZnO thin films," *Solar energy materials and solar cells*, vol. 88, no. 2, pp. 227–235, 2005.
- [18] J. Lv, Y. Sun, M. Zhao, L. Cao, J. Xu, G. He, M. Zhang, and Z. Sun, "Rectifying properties of ZnO thin films deposited on FTO by electrodeposition technique," *Applied Surface Science*, vol. 366, pp. 348–352, 2016.
- [19] E. M. Silva, "Sistema eletrônico para a produção e caracterização de sensores de pH baseados em dispositivos semicondutores do tipo EGFET," mestrado em física, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Rio de Janeiro, 2015.
- [20] A. El Hichou, N. Stein, C. Boulanger, and L. Johann, "Structural and spectroscopic ellipsometry characterization for electrodeposited ZnO growth at different hydrogen peroxide concentration," *Thin Solid Films*, vol. 518, no. 15, pp. 4150–4155, 2010.
- [21] N. A. Ahmed, M. Eyraud, H. Hammache, F. Vacandio, S. Sam, N. Gabouze, P. Knauth, K. Pelzer, and T. Djenizian, "New insight into the mechanism of cathodic electrodeposition of zinc oxide thin films onto vitreous carbon," *Electrochimica Acta*, vol. 94, pp. 238–244, 2013.
- [22] A. C. Aragonès, A. Palacios-Padrós, F. Caballero-Briones, and F. Sanz, "Study and improvement of aluminium doped ZnO thin films: Limits and advantages," *Electrochimica Acta*, vol. 109, pp. 117–124, 2013.
- [23] A. K. Zak, R. Razali, W. A. Majid, and M. Darroudi, "Synthesis and characterization of a narrow size distribution of zinc oxide nanoparticles," *International journal of nanomedicine*, vol. 6, p. 1399, 2011.
- [24] M. Saliari, R. Jalal, and E. K. Goharshadi, "Effects of pH and temperature on antibacterial activity of zinc oxide nanofluid against escherichia coli O157: H7 and staphylococcus aureus," *Jundishapur journal of microbiology*, vol. 8, no. 2, 2015.
- [25] D. Ariosa, F. Elhordoy, E. Dalchiele, R. Marotti, and C. Stari, "Texture vs morphology in ZnO nano-rods: On the x-ray diffraction characterization of electrochemically grown samples," *Journal of Applied Physics*, vol. 110, no. 12, p. 124901, 2011.
- [26] N. F. Hamedani and F. Farzaneh, "Synthesis of ZnO nanocrystals with hexagonal (wurtzite) structure in water using microwave irradiation," *Journal of Sciences, Islamic Republic of Iran*, vol. 17, no. 3, pp. 231–234, 2006.