

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA**

**DESENVOLVIMENTO DE NANOESTRUTURAS DE ZnO PARA
APLICAÇÃO EM UM BIOSENSOR DE GLICOSE**

ADRIANA RODRIGUES

Porto Alegre
2010

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

Desenvolvimento de Nanoestruturas de ZnO para Aplicação em um Biosensor de Glicose*

Adriana Rodrigues

Dissertação realizada sob a orientação dos Profs. Jonder Moraes e Maria do Carmo M. Alves e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS, em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Porto Alegre - 2010

*Trabalho financiado pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Aos meus pais
Antônia Regina Rodrigues e
Ari Alves Rodrigues

Agradecimentos

Primeiramente quero agradecer a Deus, por ter me dado saúde e força de vontade para vencer todos os meus obstáculos.

Ao Prof. Jonder Moraes pela orientação, dedicação e incentivo ao longo deste período. Agradeço pela paciência em ensinar e pela amizade construída.

A Prof.(a) Maria do Carmo Alves pela orientação e o empenho no desenvolvimento do trabalho.

Ao laboratório de Espectroscopia de Elétrons, ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME), ao Instituto de Química e Física pelo apoio no decorrer deste trabalho.

Ao Dr. Gerhard H. Fecher e Dr. Hryhoriydo Stryhanyuk, do Instituto de Química Analítica e Inorgânica da Universidade Johannes Gutenberg (UNI-Mainz) – Alemanha, pelas medidas de XPS.

Aos colegas do laboratório, em especial o Fabiano Bernardi pelas discussões e paciência em esclarecer as dúvidas. A Talita Ströher Bürger por me auxiliar no preparo das primeiras amostras.

Aos meus pais, Antônia Regina Rodrigues e Ari Alves Rodrigues, pela educação e o amor ao me criarem. Aos meus irmãos Sidnei, Claudinei, Rudinei e Andréa pelo apoio, incentivo e carinho.

A minha grande amiga, que considero como minha irmã Josoela Cenci Guedes pelas longas conversas, amizades e amparo nos momentos difíceis.

A minha amiga e companheira de casa Mara Fernanda Parisoto pela compreensão e suportar os momentos que fiquei em silêncio.

A todos os professores que me ensinaram ao longo destes anos. A todos os amigos e colegas que, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo suporte financeiro.

Índice

CAPÍTULO 1	12
Introdução	12
CAPÍTULO 2	15
O Óxido de Zinco	15
2.1 Propriedades Físicas e Químicas	15
2.2 Aplicações	17
2.3 A Glicose Oxidase	19
2.4 Métodos de Preparação de Filmes Nanoestruturados de ZnO.....	21
CAPÍTULO 3	28
Técnicas Experimentais e Metodologias de Preparação e Caracterização de Amostras	28
3.1 Difração de Raios X (DRX)	28
3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	37
3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS)	41
3.4 Voltametria Cíclica (VC).....	47
3.5 Metodologias de Preparação e Caracterização das Amostras	49
CAPÍTULO 4	53
Resultados e Discussões	53
4.1 Difração de Raios X (DRX)	53
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	56
4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS)	62
4.4 Voltametria Cíclica (VC).....	68
CAPÍTULO 5	71
Conclusões.....	71
6 Referências Bibliográficas.....	72

Relação das Figuras

Figura 1. Representação esquemática das bandas de energia para um semiconductor.....16.

Figura 2. Estrutura cristalina do ZnO hexagonal ou wurtzita. As esferas em amarelo representam os átomos de Zinco, e na cor cinza são os átomos de Oxigênio [8].....17.

Figura 3. Representação da estrutura molecular da GOx. O cofator FAD é mostrado em vermelho, e o asterisco amarelo indica o sítio ativo onde ocorrem as reações com a molécula de glicose [21].....20.

Figura 4. Desenho ilustrativo de uma câmara de CVD: (1) exaustor, (2) substrato, (3) fonte de ZnO, (4) tubo de quartzo, (5) entrada de gases e (6) forno.....22.

Figura 5. Esquema ilustrativo do interior da câmara de PLD. Temos o substrato, o alvo ZnO, o laser e a evaporação de ZnO formada durante o processo [27].....24.

Figura 6. Foto ilustrativa da câmara de deposição MBE [30].....25.

Figura 7. Esquema representativo da produção de raios X por freamento. Os elétrons são emitidos termicamente do cátodo C e acelerados em direção ao anodo A (alvo) pela diferença de potencial V. Os raios X são emitidos do alvo quando os elétrons são bruscamente desacelerados ao atingi-lo [6].....29.

Figura 8. Espectro de emissão de raios X com comprimentos de ondas característicos para as radiações $K\alpha$ e $K\beta$ [37].....30.

Figura 9. Os níveis de energia dos átomos do alvo e as linhas espectrais.....31.

Figura 10. Representação das redes de Bravais [38].....32.

Figura 11. Esquema representativo da difração de raios X através da Lei de Bragg33.

Figura 12. Representação dos índices de Miller: (a) Eixos x, y e z com as intersecções a, b e c, (b) Plano cristalino referente aos índices de Miller (111) [38].....35.

- Figura 13.** Representação de um difratômetro de raios X [39].....36.
- Figura 14.** Desenho esquemático dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura [40].....38.
- Figura 15.** Diagrama esquemático do processo de fotoemissão, mostrando a fotoionização de um átomo pela absorção de um fóton, e a emissão de um fotoelétron [44].....42.
- Figura 16.** Gráfico do caminho livre médio inelástico de um elétron em função da energia cinética. Em tracejado temos a chamada de curva “universal”, devido ao comportamento do λ para vários sólidos [46].....44.
- Figura 17.** Diagrama básico de um equipamento para análise em XPS: (1) amostra, (2) fonte de raios X, (3) fotoelétrons, (4) analisador de elétrons, (5) detector de elétrons, (6) espectro medido de Zn 2p [48].....45.
- Figura 18.** Esquema ilustrativo do analisador de elétrons hemisférico utilizado em XPS [43].....46.
- Figura 19.** Espectro de XPS da região do Zn 2p da amostra de ZnO padrão utilizando uma fonte de Al K α47.
- Figura 20.** Desenho de uma célula eletroquímica com três eletrodos, o (EA) eletrodo auxiliar, o (ET) eletrodo de trabalho e o (ER) eletrodo de referência.....49.
- Figura 21.** Difratogramas da amostra de ZnO comercial (a), amostra de ZnO/Si (b) e em (c) está apresentada uma amplificação do difratograma de ZnO/Si. Entre parênteses estão os índices de Miller.....54.
- Figura 22.** Estrutura hexagonal wurtzita de ZnO indicando a orientação cristalina no plano (002).....56.
- Figura 23.** Micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de vidro: (a) vista superior e (b) vista lateral.....57.
- Figura 24.** Histograma da micrografia da amostra de ZnO depositada sobre vidro.....58.
- Figura 25.** Micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de sílicio (111): (a)

vista superior e (b) vista lateral.....59.

Figura 26. Histograma da micrografia da amostra de ZnO depositada sobre silício (111).....59.

Figura 27. Micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o aço inoxidável: (a) vista superior e (b) vista lateral.....60.

Figura 28. Histograma da micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de aço inoxidável.....61.

Figura 29. Varredura longa da amostra de ZnO comercial.....62.

Figura 30. Varredura longa da amostra de ZnO depositada sobre o aço inoxidável.....63.

Figura 31. Espectro de XPS da região do Zn 2p: (a) amostra ZnO comercial e (b) amostra de ZnO/aço. Com os valores de ajuste para $2p_{3/2}$64.

Figura 32. Espectro de XPS da região do O 1s: (a) amostra ZnO comercial e (b) amostra de ZnO/aço.....65.

Figura 33. Espectro de XPS da região do Zn 2p: (a) ZnO comercial, (b) ZnO/aço e em c) ZnO/aço após desbaste iônico.....66.

Figura 34. Espectro de XPS da região do O 1s: (a) amostra de ZnO comercial, (b) ZnO/aço e em (c) ZnO/aço após o desbaste iônico.....67.

Figura 35. Voltamogramas dados pela corrente elétrica μA versus o potencial em Volts, para (a) aço/ZnO/GOx em solução com 3 mM de glicose, e (b) aço/ZnO/GOx em solução tampão. As medidas foram feitas com velocidade de 20 mV/s. Em (c) voltamogramas nas velocidades 20, 40, 50, 80 e 100 mV/s da amostra de aço/ZnO/GOx em solução com 3 mM de glicose.....68.

Figura 36. Voltamogramas do eletrodo de aço/ZnO/GOx medidos com a velocidade de 10 mV/s: (a) 3 mM de glicose, e (b) 0,1 mM de glicose.....69.

Figura 37. Desenho esquemático das nanocolunas de ZnO crescidas sobre o substrato de aço inoxidável, com a GOx imobilizada pelas nanocolunas de ZnO.....70.

Relação das Tabelas

Tabela 1. Tabela com as intensidades relativas, ângulos e índices de Miller para a amostra de ZnO comercial, calculados do difratograma de raios-X.....54.

Tabela 2. Tabela com as intensidades relativas, ângulos e índices de Miller para a amostra de ZnO sobre Si.....55.

Resumo

O objetivo deste trabalho é desenvolver e caracterizar filmes de ZnO nanoestruturados com o propósito de se construir um biosensor de glicose. Os filmes foram preparados sobre substratos diferentes (vidro, silício e aço inox), utilizando o método hidrotérmico. A síntese hidrotérmica é um processo relativamente simples e de baixo custo, que uma vez otimizado, é capaz de produzir nanoestruturas de ZnO de alta qualidade. A DRX (Difração de Raios X) foi usada para fornecer a estrutura cristalina dos filmes enquanto que MEV (Microscopia Eletrônica de Varredura) foi empregado para avaliar a morfologia das nanoestruturas obtidas. O XPS (Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X) permitiu sondar o ambiente químico dos elementos presentes na superfície das amostras. Finalmente foi construído um biosensor de glicose utilizando um filme de ZnO (depositado em aço), sobre o qual foi imobilizada a proteína glicose oxidase (GOx). Os resultados das medidas de voltametria cíclica (VC) mostraram que a GOx aderiu na superfície do filme, e que o sensor desenvolvido foi capaz de detectar a presença de glicose numa solução aquosa.

Abstract

The purpose of this work is to develop and characterize ZnO nanostructured films in order to build a glucose biosensor. The films were prepared using the hydrothermal method and deposited onto different substrates (glass, silicon and stainless steel). The hydrothermal synthesis is a simple and relatively low cost method, which once optimized, provides high quality nanostructured ZnO. The XRD (X-Ray Diffraction) was used to provide the crystalline structural of the films while SEM (Scanning Electron Microscopy) was applied to evaluate the morphology of the resulting nanostructures. The XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) allowed to probe the chemical environment of the elements present at the samples' surface. Finally, a glucose sensor was made by using the well characterized ZnO film (deposited on steel) on top of which the protein glucose oxidase (GOx) was immobilized. The cyclic voltammetry (CV) results showed that the GOx was indeed fixed at the film, and that the developed biosensor was capable of detecting the presence of glucose in aqueous solution.

CAPÍTULO 1

Introdução

A Nanotecnologia é um campo científico multidisciplinar que engloba o desenvolvimento de todo tipo de material dentro da escala nanométrica, isto é, numa dimensão muito pequena, onde 1 nm corresponde a 10^{-9} m ou a bilionésima parte de um metro. Quando a dimensão dos materiais é reduzida, as leis da Física Clássica não são mais aplicáveis, passando a ser domínio da Física Quântica, conseqüentemente suas propriedades são diferentes dos materiais massivos. A descoberta e o avanço na produção de nanopartículas são de grande interesse em várias áreas de pesquisa, como a catálise, a microeletrônica, biosensores, indústria de cosméticos, medicina e no desenvolvimento de novos fármacos.

O desenvolvimento de materiais nanoestruturados tornou-se um tema de pesquisa muito amplo, no qual se tenta compreender e controlar os fenômenos físicos e químicos que influenciam a formação das diferentes morfologias. Esse avanço no desenvolvimento de nanomateriais é de fundamental importância pela interdisciplinaridade entre vários campos da ciência, e por permitir a obtenção de novos materiais com melhores propriedades, e aplicáveis em vários dispositivos modernos.

O interesse na obtenção de nanoestruturas de ZnO em uma dimensão (1D), tem aumentado nos últimos anos o que tem conduzido a avanços fundamentais na pesquisa nessa área. Considerando que a morfologia destes materiais [1] influencia suas principais propriedades físicas, têm-se produzido nanomateriais com dimensões e formas bem

controladas. Por exemplo, são obtidas estruturas de ZnO na forma de nanofios, nanotubos, nanocolunas, nanoflores, nanoesferas, etc. Estas nanoestruturas aplicadas em dispositivos, tais como lasers, sensores de gases e transistores, apresentam melhor desempenho se comparadas com aqueles feitos com o ZnO na forma massiva “bulk”.

ZnO nanoestruturado possui vantagens promissoras na sua aplicação em biosensores, por possuir alta área superficial, boa estabilidade química e rápida resposta eletroquímica. Dentre os biosensores, destacamos aqui um dos mais populares, o sensor de glicose, o qual tem sido muito investigado devido a sua importância em aplicações clínicas. Pesquisas comprovam que há um crescente número de pessoas convivendo com doenças relacionadas à Diabete Mellitus, e que necessitam monitorar os níveis de glicose no sangue constantemente.

Diferentes morfologias de ZnO nanoestruturado têm sido obtidas por vários métodos de produção de filmes finos. Entre eles destacam-se a deposição por vapor químico (CVD), deposição epitaxial por feixe molecular (MBE), deposição por laser pulsado (PLD) e na síntese química em meio aquoso [2].

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver filmes de ZnO nanoestruturados visando sua aplicação em um biosensor de glicose. As amostras foram obtidas realizando a síntese em meio aquoso, desenvolvida nesse trabalho, o que resultou em um filme de ZnO com características morfológicas bem controladas.

Após esta abordagem introdutória ao tema desta dissertação, descreveremos no capítulo 2 as propriedades físicas e químicas do ZnO, algumas aplicações das nanoestruturas de ZnO, e também alguns métodos de preparação de filmes nanoestruturados.

No capítulo 3 descreveremos as técnicas de análises utilizadas neste trabalho, a Difração de Raios X (DRX), a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e a Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS). Por último, foram feitos testes eletroquímicos, usando um filme de ZnO sobre o qual foi adsorvida a GOx e foi testado o

comportamento do sistema ZnO-GOx em uma solução de glicose.

No capítulo 4 apresentaremos os resultados obtidos e discussões. Por fim, no capítulo 5 apresentaremos as conclusões deste trabalho.

CAPÍTULO 2

O Óxido de Zinco

Neste capítulo abordaremos as propriedades físicas e químicas do ZnO, que de acordo com a literatura é um material promissor para muitas aplicações tecnológicas, principalmente na forma nanoestruturada. Também serão descritos alguns métodos utilizados na deposição de filmes de ZnO nanoestruturados.

2.1 Propriedades Físicas e Químicas

O Óxido de Zinco é um importante semicondutor classificado como membro do grupo II-IV da tabela periódica. Trata-se de um material com aplicações na área da óptica, na microeletrônica e em sensores, devido à sua estrutura favorável e por possuir excelentes propriedades ópticas e fotocatalíticas [3].

O ZnO possui uma banda proibida (gap) de 3,37 eV, isso o torna um material versátil e de considerável interesse em fotocatalise, como a degradação fotocatalítica de poluentes ambientais. O ZnO apresenta vantagens relevantes como a não-toxicidade, tem um baixo custo e apresenta um bom desempenho na degradação de moléculas orgânicas, tanto em meio ácido quanto em meio básico. Isso permite explorar as propriedades deste óxido em reações fotocatalíticas [4,5].

Um semicondutor é caracterizado por uma banda de valência e uma banda de

condução para os elétrons, separados por uma banda de energia proibida (gap). Em temperaturas próximas ao zero absoluto a banda de valência dos semicondutores está completamente preenchida por elétrons e a banda de condução está vazia, devido a tendência que os elétrons têm de ocuparem os estados de menor energia. Quando o sistema sofre um aumento da temperatura, os elétrons ficam termicamente excitados e passam da banda de valência para a banda de condução, por adquirirem energia suficiente para vencer o “gap” energético que os separa da banda de condução [6]. A figura 1 mostra uma representação esquemática das bandas de energia para um semicondutor.

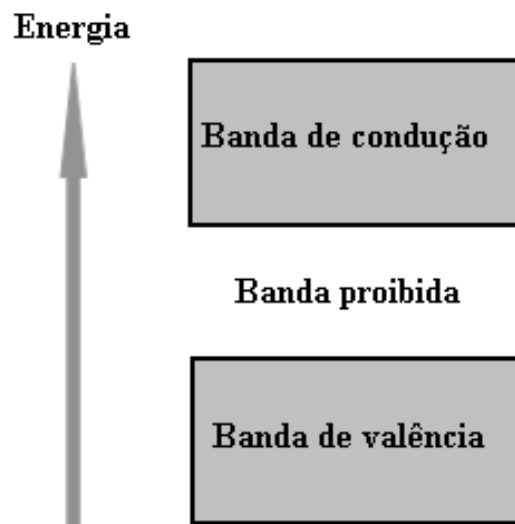


Figura 1. Representação esquemática das bandas de energia para um semicondutor.

O ZnO é encontrado na forma de um pó branco, e classifica-se no grupo dos óxidos anfóteros por ser solúvel em ácidos e bases, não sendo solúvel em água nem em álcool. Tem densidade de $5,6 \text{ g/cm}^3$ e possui estrutura cristalina do tipo wurtzita (ou hexagonal), com parâmetros de rede cristalina $a = 0,325 \text{ nm}$ e $c = 0,521 \text{ nm}$, o eixo c é paralelo ao plano z [7]. A figura 2 mostra a estrutura wurtzita do cristal de ZnO.

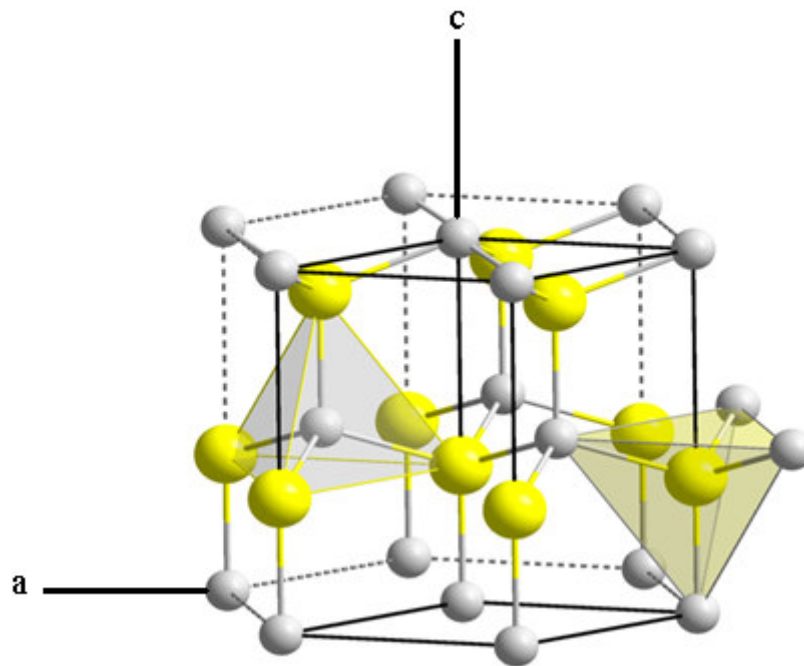


Figura 2. Estrutura cristalina do ZnO hexagonal ou wurtzita. As esferas em amarelo representam os átomos de Zinco, e na cor cinza são os átomos de Oxigênio [8].

2.2 Aplicações

Nanoestruturas de ZnO unidimensionais com morfologias bem definidas, como nanoanéis, nanofios, nanobastões, nanoesferas, nanotubos, nanoflores e nanofolhas [9], têm atraído considerável atenção em estudos fundamentais sobre o papel da dimensionalidade nas propriedades físicas, ou aplicações em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos [10].

As propriedades ópticas das nanoestruturas de ZnO são intensivamente pesquisadas para aplicação em dispositivos fotônicos. Estudos de fotoluminescência mostram que são materiais promissores em Fotônica, por emitirem luz em comprimento de onda da região do ultravioleta (UV) até a região azul do espectro, e por terem morfologia cilíndrica e um grande índice de refração (≈ 2.0) o que favorece a aplicação em guias de onda [11].

Nanoestruturas de ZnO também são bastante aplicadas em fotocatalise heterogênea, onde o catalisador se encontra em fase diferente da dos compostos a serem degradados. A fotocatalise teve sua origem na década de setenta, com as pesquisas para desenvolvimento de células fotoeletroquímicas para produzir combustíveis a partir de materiais baratos, via transformação da energia solar em química.

Os processos fotocatalíticos fazem parte de uma área da tecnologia promissora por terem várias aplicações ambientais, tais como purificadores de ambiente, descontaminação de poluentes da água, na degradação de resíduos químicos perigosos, tratamentos de efluentes e na decomposição de lixo [12].

O princípio da fotocatalise consiste na excitação de um sólido semiconductor pela ação da luz, solar ou artificial, proporcionando reações catalíticas. Isso mostra ser um aspecto interessante no uso da luz solar como um ativador para o semiconductor. Quando o semiconductor é irradiado pela luz, ele absorve uma quantidade de energia suficiente para mover elétrons da banda de valência para a banda de condução, superando assim a energia da banda proibida, deixando lacunas na banda de valência. Essas lacunas deixadas pelo elétron ejetado têm potenciais positivos e as moléculas de água adsorvidas na superfície do semiconductor formam os radicais hidroxila ($\bullet\text{OH}$) [13].

Na banda de condução, para onde o elétron foi promovido, ele vai reagir com o O_2 do ar e formar o peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Tanto os radicais hidroxila quanto o peróxido de hidrogênio são altamente reativos na degradação de uma grande variedade de compostos orgânicos.

Para se ter uma melhor eficiência no processo fotocatalítico é importante considerar a morfologia das nanoestruturas do catalisador, de modo a maximizar o contato entre as moléculas de água com a superfície do catalisador [14].

O ZnO é um material adequado para adsorver proteínas com baixo ponto isoelétrico,

sendo que a imobilização da proteína em sua superfície é regida por interação eletrostática. As nanoestruturas de ZnO possuem grande área superficial, estabilidade química e atividade eletroquímica sendo muito promissora nesta aplicação prática [15].

Os biosensores têm alcançado um elevado grau de sofisticação, resultado de progressos na manipulação e controle da síntese em nanoestruturas, que têm criado nanomateriais com propriedades bem definidas. A interdisciplinaridade encontrada entre a Ciência dos Materiais, Biologia, Química e Física tem tornado um campo fértil para o desenvolvimento científico e tecnológico de biosensores [16].

Biosensores são dispositivos usados na detecção de um componente biológico com um componente químico. Entre eles podemos citar sensores de glicose, colesterol, ácido úrico, sensores de pH, sensores de gases, etc.

De acordo com a literatura, as nanoestruturas do tipo Nanocolunas (NCs) são as mais apropriadas para aplicações em sensores de glicose, pois apresentam maior área superficial, quando comparadas com as outras morfologias possíveis do ZnO [17]. E apresentam tamanho compatível com moléculas biológicas.

O sensor de glicose é um dos mais populares biosensores e que tem sido muito investigado devido à sua importância em análises clínicas, pois oferece a possibilidade de efetuar a medida da glicose sanguínea com um procedimento simples e rápido, sendo um indicador crucial em doenças, tais como diabetes e desordem metabólica [18,19].

2.3 A Glicose Oxidase

A GOx é uma proteína dimérica, ou seja, é composta de duas sub-unidades idênticas. Cada sub-unidade ou monômero, possui dois domínios, um que se liga à molécula de glicose

enquanto que o outro se liga não covalentemente ao cofator FAD (dinucleótido adenina flavina), que é um poderoso agente oxidante. Este cofator é um componente importante em reações biológicas de óxido-redução, também chamadas de reações redox onde uma molécula ganha ou perde elétrons.

Na figura 3 é representada a estrutura molecular desta proteína. Nesta figura, o cofator FAD é indicado na figura e está representado na cor vermelha. O sítio ativo da GOx é conhecido e indicado como um asterisco amarelo na figura 3, e é a região onde ocorre a reação entre o cofator FAD e a molécula de glicose.

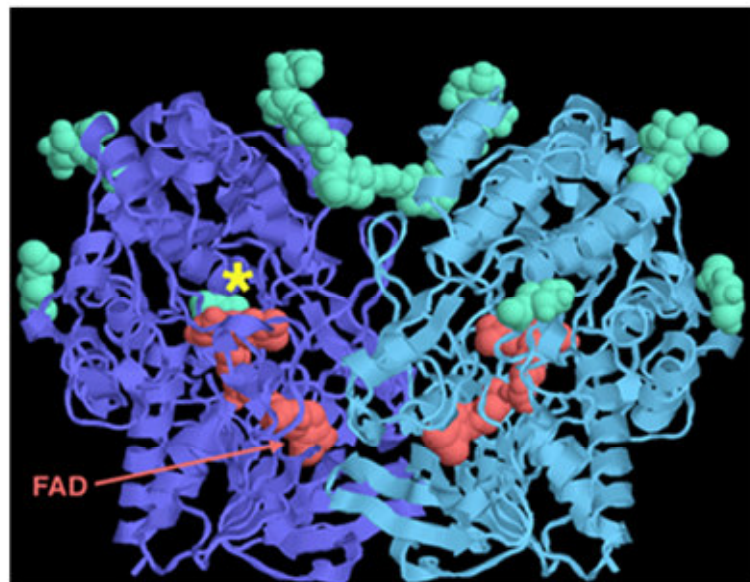
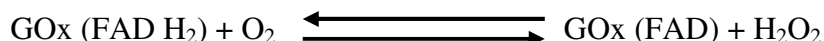
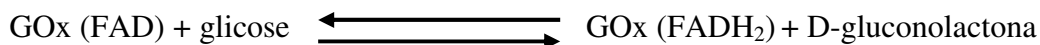


Figura 3. Representação da estrutura molecular da GOx. O cofator FAD é mostrado em vermelho, e o asterisco amarelo indica o sítio ativo onde ocorrem as reações com a molécula de glicose [21].

Na glucose oxidase, o cofator FAD age como um receptor de elétrons, ou seja, quando na presença da molécula de glicose provoca a oxidação da mesma e ele por sua vez se transforma na espécie reduzida (FADH_2). A espécie FADH_2 na presença de oxigênio molecular se oxida gerando a espécie FAD original. Nesta última reação o oxigênio molecular

se reduz a peróxido de hidrogênio (H_2O_2). Estas reações são equilíbrios químicos [22] que estão representados nas equações abaixo:



O ZnO é um material bio-compatível, com capacidade de imobilizar a proteína GOx através de interação eletrostática com a sua superfície. Esta interação se deve ao fato do ZnO possuir um alto ponto isoelétrico (IEP) de ($\approx 9,5$), o que favorece a adsorção de proteínas com baixo ponto isoelétrico como a Glicose Oxidase (IEP de $\approx 4,2$). O ponto isoelétrico é o pH no qual há equilíbrio entre as cargas positivas e negativas dos grupamentos iônicos de uma proteína [20]. Desta forma é bastante interessante desenvolver um biosensor utilizando ZnO como substrato para a imobilização da proteína GOx.

2.4 Métodos de Preparação de Filmes Nanoestruturados de ZnO

Após a descoberta de que os filmes nanoestruturados de ZnO têm propriedades tecnologicamente promissoras, houve um grande empenho no desenvolvimento e aprimoração de métodos utilizados na formação destes materiais. Dentre esses métodos podemos citar alguns mais usados, como, a deposição por vapor químico (CVD), a deposição por vapor líquido sólido (VLS), a deposição através de laser pulsado (PLD), a epitaxial por feixe molecular (MBE), a deposição por banho químico (CBD) ou reação de hidrólise [23].

O método CVD é uma técnica de deposição controlada de materiais, principalmente os semicondutores, na forma de filmes finos com espessura nanométrica. No processo, uma mistura de gases interage com a superfície de um substrato e com o material fonte (precursor), à temperaturas relativamente altas. Todos os compostos decompõem-se e formam-se filmes sólidos, morfologicamente nanoestruturados sobre o substrato.

O CVD necessita de uma câmara de reação para deposição, uma entrada de gases, (tipicamente o argônio e o oxigênio), um sistema de aquecimento, e uma fonte de ZnO (sólido) colocada próxima a um substrato.

A câmara de reação é aquecida, podendo chegar a 1000 °C, e o fluxo dos gases é monitorado por um fluxômetro. Os gases são aquecidos no tubo de quartzo, e reagem com a fonte formando um vapor químico que irá condensar as moléculas sobre o substrato. Os parâmetros importantes são o controle do fluxo dos gases, a temperatura e a pressão em que está ocorrendo a reação. Uma representação esquemática do sistema de CVD é mostrada na figura 4.

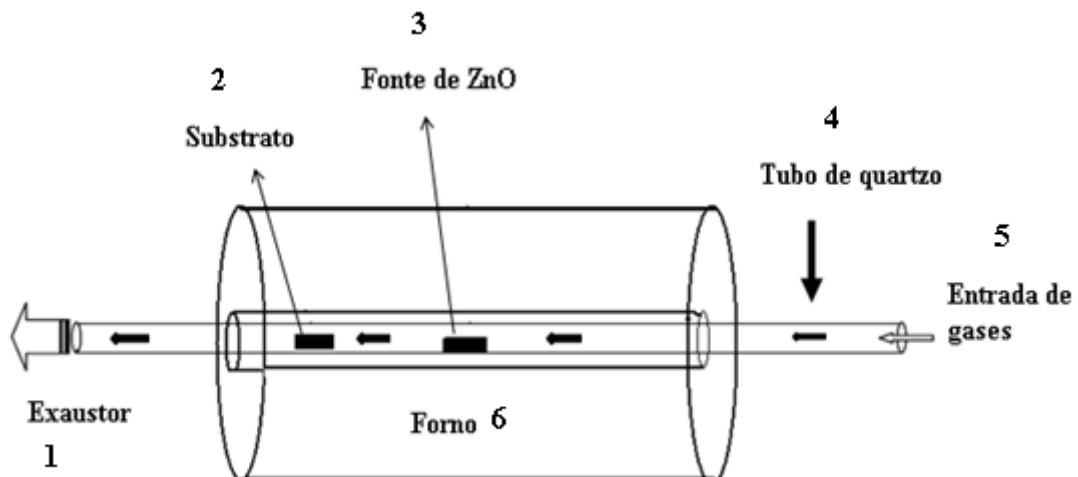


Figura 4. Desenho ilustrativo de uma câmara de CVD: (1) exaustor, (2) substrato, (3) fonte de ZnO, (4) tubo de quartzo, (5) entrada de gases e (6) forno.

O método CVD também inclui a Deposição Química por Vapores Organometálicos (MOCVD). O MOCVD tem os mesmos princípios de funcionamento do CVD, porém são utilizadas como precursores compostos organometálicos, que se decompõem, formando multicamadas no filme nanoestruturado. Este é um método muito usado para aplicações em microeletrônica.

Podem ser depositados por CVD uma grande variedade de metais, ligas, cerâmicas e compostos orgânicos em camadas nanoestruturadas [24, 25].

A deposição pelo método VLS é muito semelhante ao CVD, porém é depositado um metal catalisador (Au, por exemplo) sobre o substrato, antes da deposição do ZnO. Este catalisador induz a produção de uma liga com o substrato na forma de pequenas gotas, as quais induzem a formação do ZnO na fase vapor. A função do catalisador é ativar o crescimento do ZnO e absorver os vapores em níveis de supersaturação [26]. Desta forma se obtém estruturas unidimensionais, tais como nanofios, que crescem sob as gotas no sentido perpendicular à superfície do substrato.

A deposição por laser pulsado ou ablação por laser – PLD (Pulsed Laser Deposition) necessita de um aparato experimental com uma câmara de deposição, uma entrada de gases com controladores de fluxo, um sistema a vácuo e vários elementos ópticos (lentes, espelhos, aberturas, janelas de entrada e divisores de laser). Os elementos ópticos têm a finalidade de orientar e focar o feixe do laser em um alvo.

O processo do PLD acontece pela irradiação do alvo sólido de ZnO através de um laser pulsado. O alvo fica próximo do substrato que também é aquecido. O laser possui um determinado comprimento de onda, com tamanho de pulso e intensidade que podem ser ajustados. Quando o laser irradia o alvo, ocorre aquecimento do material e o mesmo é evaporado e condensado sobre o substrato, formando um filme fino nanoestruturado. A figura 5 ilustra o método PLD.

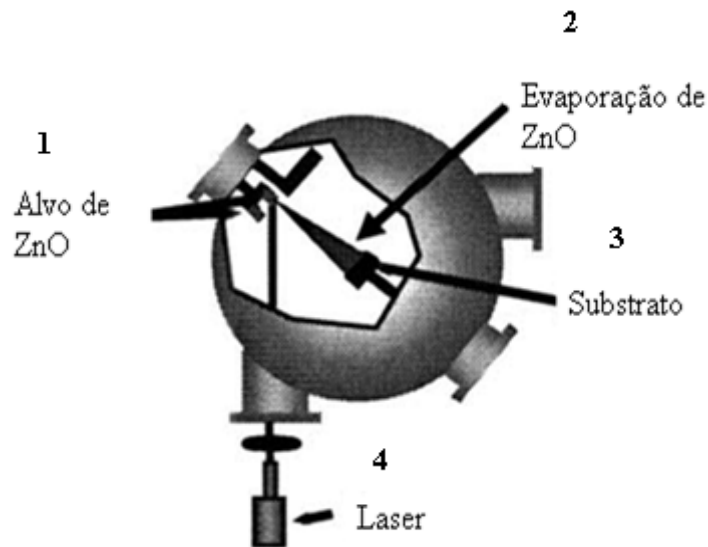


Figura 5. Esquema ilustrativo do interior da câmara de PLD. Temos o substrato, o alvo ZnO, o laser e a evaporação de ZnO formada durante o processo [27].

A temperatura de trabalho pode ser variada numa escala de 870 K a 1270 K, e medida através de um termopar. A distância do substrato até o alvo pode ser controlada, pois isso interfere na espessura dos filmes, porém a temperatura do substrato, a pressão e a intensidade do laser influenciam na qualidade e na taxa de deposição dessas nanoestruturas [28, 29].

O crescimento por feixe molecular (Molecular Beam Epitaxy - MBE) também é empregado na deposição de nanoestruturas de ZnO, porém com menor frequência se comparado com outros. Isso se deve por ser um método mais complexo e com um custo mais elevado.

O MBE é uma técnica usada no crescimento de nanoestruturas a partir da evaporação de um material puro, tais como Zn, Ga, Fe, As, e outros. É indispensável o uso de uma câmara de crescimento de ultra alto vácuo, a uma pressão na ordem de 10^{-10} Torr, para limitar os níveis de impurezas na amostra. Os elementos são evaporados lentamente dentro da câmara, através das células de efusão que fornecem o feixe do elemento desejado, que são depositados

na superfície do substrato (com temperatura controlada). A rotação do substrato também é ajustada para ter uma melhor uniformidade na deposição.

O sistema é refrigerado por nitrogênio líquido para manter a baixa pressão durante a deposição. Na figura 6 é ilustrada a câmara de MBE.

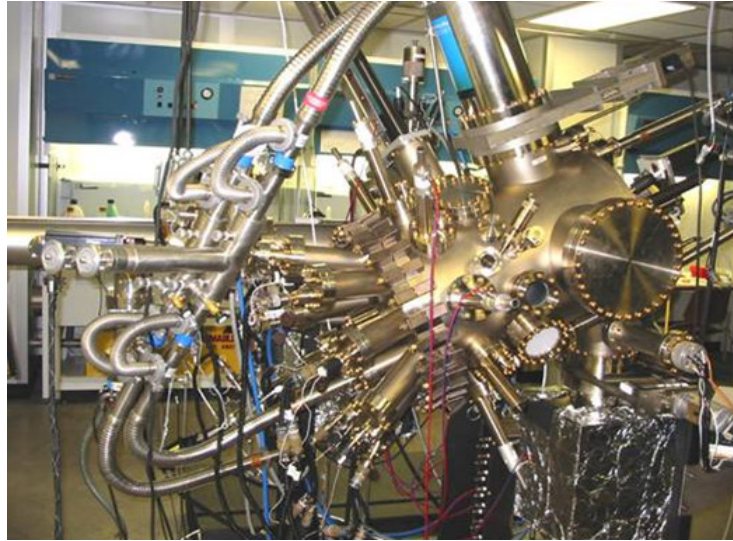


Figura 6. Foto ilustrativa da câmara de deposição MBE [30].

Esta técnica permite um bom controle na espessura das nanoestruturas depositadas, e ainda possibilita a dopagem desse material, isto é, a adição de uma pequena quantidade de outra substância que irá alterar as propriedades desse material. Este método oferece a capacidade de produzir camadas monocristalinas com precisão atômica de multicamadas semicondutoras, muito usadas na fabricação de modernos dispositivos microeletrônicos e optoeletrônicos [31, 32].

Outro método, muito utilizado é a síntese por decomposição hidrotérmica ou deposição por banho químico (CBD).

Na decomposição hidrotérmica, que são soluções aquosas contendo reagentes, que reagirão com o oxigênio presente na água e formarão o ZnO nanoestruturado, que pode ser

depositado sobre um substrato.

A concentração molar dos reagentes nas soluções pode ser variada, e após a sua preparação, as soluções são colocadas em garrafa autoclavável e aquecidas em banho térmico ou estufa por um tempo determinado.

Este método possibilita a formação de óxidos de metais de transição. Em alguns trabalhos, também é chamado de método por via química ou deposição por banho químico com baixa temperatura, por proporcionar a formação de ZnO em temperaturas relativamente baixas, entre 60 °C e 180 °C. É considerado um método atrativo por ser de baixo custo, utiliza uma baixa temperatura e a possibilidade de usar diferentes substratos, independente de serem cristalinos ou amorfos [33].

Para promover a deposição na forma de filmes finos, é necessário a inclusão de um substrato no meio reacional. Na ausência de substrato, coleta-se o ZnO precipitado na solução. Os substratos mais usados na deposição de ZnO são: silício, lamínulas de vidro, quartzo e safira. Estes substratos requerem uma limpeza adequada antes do uso, sendo feita através de ataque químico, para retirar as primeiras monocamadas da superfície, que contêm impurezas, que podem danificar morfologicamente as nanoestruturas.

No processo de crescimento de nanoestruturas, existem fatores importantes que influenciam na decomposição do material, dentre eles, o pH e o tempo de reação. O pH da solução é um fator crítico, pois alguns sais não são solúveis em água (sendo necessário adicionar componentes orgânicos ou inorgânicos para variar o pH), o tempo de reação interfere na morfologia. Estudos mostram que, numa escala de tempo de reação maior, as nanoestruturas apresentam uma melhor uniformidade [34, 35].

Neste trabalho utilizou-se o método hidrotérmico para a síntese do ZnO nanoestruturado e a seguir serão apresentados detalhes da função de cada um dos reagentes utilizados. A solução foi preparada usando acetato de zinco ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$),

hexametilenotetramina (HMT - $C_6H_{12}N_4$) e diaminopropano (DAP).

O acetato de zinco é um sal, que tem a função de fornecer os cátions Zn^{2+} para a reação e associação dos íons com o oxigênio, para a formação de ZnO.

O HMT é um composto orgânico sólido sem cor, com estrutura cristalina no formato de um dodecaedro rômico, solúvel em água e desempenha quatro possíveis funções na formação de NCs de ZnO [36]. Primeiramente a molécula de HMT pode atuar como um modelo para a nucleação das partículas de ZnO, ou seja, um nucleador para a formação inicial das NCs de ZnO. A estrutura cristalina da molécula de HMT possui certa similaridade com o cristal ZnO ao longo do plano cristalino (001).

O HMT pode também atuar como um surfactante, que estabiliza a superfície do ZnO limitando o crescimento das estruturas. O terceiro papel que HMT pode desempenhar é atuar como uma fonte de hidróxido de amônia, pela decomposição do HMT em água, e consumida na formação de hidróxido de zinco. E por último, HMT atua como um agente condensador, formando água e óxido de zinco a partir do hidróxido de zinco. O HMT ao decompor-se na água dá origem ao formaldeído e a amônia, que se dissocia para formar os cátions de amônia e os ânions do hidróxido. A amônia pode ser um agente primário na produção das NCs de ZnO.

Na fase de decomposição térmica, os íons Zn^{2+} produzidos da dissociação do acetato de zinco com os OH^- da água, durante o processo de nucleação inicial, geram primeiramente o $Zn(OH)_2$ e depois, com os cátions Zn^{2+} e os ânions O^{2-} , formam o ZnO.

O Diaminopropano pertence à família das diaminas, que são moléculas orgânicas presentes nas soluções que inibem ou promovem o crescimento de cristais. O papel que elas desempenham na reação é como um agente de crescimento de cristais. O DAP controla a solubilidade do Zn^{2+} na reação por ser um composto básico e conseqüentemente aumentar o pH da solução.

CAPÍTULO 3

Técnicas Experimentais e Metodologias de Preparação e Caracterização de Amostras

3.1 Difração de Raios X (DRX)

A descoberta dos raios X aconteceu a partir de experimentos com tubos de raios catódicos estudado pelo físico alemão Wilhelm Conrad Rontgen em 1895.

Os raios X são produzidos de diferentes maneiras, tais como a desaceleração de elétrons de alta energia, transições eletrônicas entre níveis atômicos internos de átomos, decaimento radioativo, ou pela aceleração de elétrons em órbitas circulares com velocidades próximos a velocidade da luz (radiação síncrotron).

A forma mais utilizada [6] na produção de raios X é quando um feixe de elétrons com alta energia é acelerado por uma diferença de potencial de milhares de volts em direção ao alvo, e ao atingi-lo é freado bruscamente. Essa desaceleração dos elétrons causa a emissão de um espectro de radiação eletromagnética chamado de raios X. Na figura 7, é demonstrada uma representação esquemática desse processo. O cátodo (C) consiste de um filamento, através do qual passa uma corrente elétrica, através do qual passa uma corrente elétrica, que fornece elétrons por emissão termiônica. A alta diferença de potencial (V) mantida entre o cátodo e o anodo (A), acelera os elétrons contra o alvo metálico (A), na forma de um filme. Geralmente se utiliza valores de V entre 30 a 60 kV, com uma corrente de emissão típica entre 10 a 50 mA.

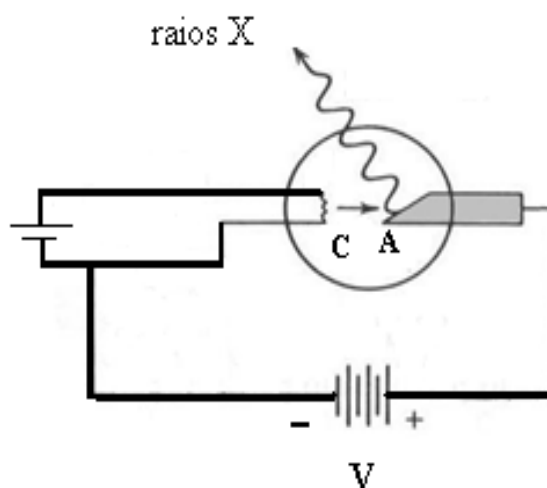


Figura 7. Esquema representativo da produção de raios X por freamento. Os elétrons são emitidos termicamente do cátodo C e acelerados em direção ao anodo A (alvo) pela diferença de potencial V. Os raios X são emitidos do alvo quando os elétrons são bruscamente desacelerados ao atingi-lo [6].

A radiação gerada por tubos de raios X não é monocromática, pois apresenta tanto a radiação característica do material empregado como alvo (linhas espectrais), como também um espectro contínuo [37], como mostrado na figura 8. As linhas espectrais são produzidas devido às transições eletrônicas induzidas. Quando um elétron com alta energia colide com o material do alvo, um elétron de um dos níveis profundos do átomo é ejetado. A vacância gerada pelo elétron ejetado será preenchida por um elétron vindo de um nível menos energético. Quando o elétron ejetado é do nível quântico K e o elétron que decai é do nível L, resulta em uma radiação $K\alpha$. Se a transição ocorre do nível M até o K, dizemos que a radiação é $K\beta$, conforme representado na figura 9.

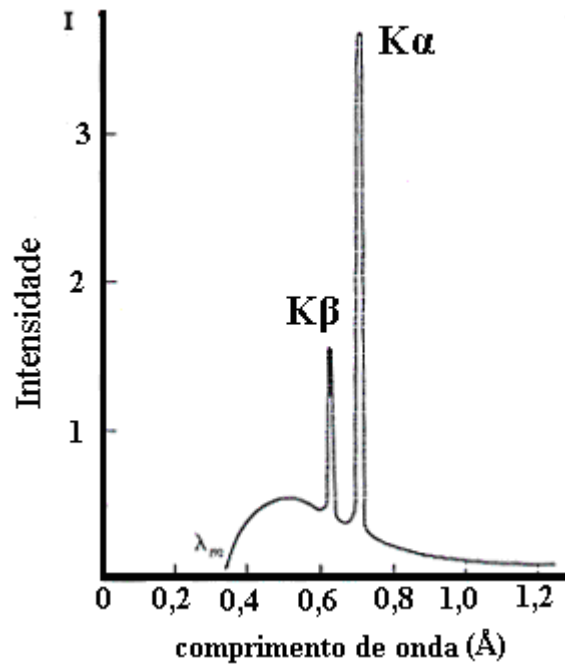


Figura 8. Espectro de emissão de raios X com comprimentos de ondas característicos para as radiações $K\alpha$ e $K\beta$ [37].

Na figura 8 é representado um espectro da emissão de raios X com os comprimentos de ondas para as radiações $K\alpha$ e $K\beta$. Esta radiação gerada não é monocromática, pois apresenta as radiações $K\alpha$ e $K\beta$, como também um espectro contínuo. Para remover a radiação referente à linha $K\beta$ e também parte do espectro contínuo emitido pelo tubo, é necessário utilizar filtros, cujas bandas de absorção de radiação permitem a passagem da radiação referente à linha $K\alpha$. Outra alternativa, é a utilização de um monocromador localizado na saída do feixe de raios X, localizado entre a amostra e o detector, que através da condição da lei de Bragg permite a passagem da radiação com comprimento de onda correspondente a linha $K\alpha$ [37].

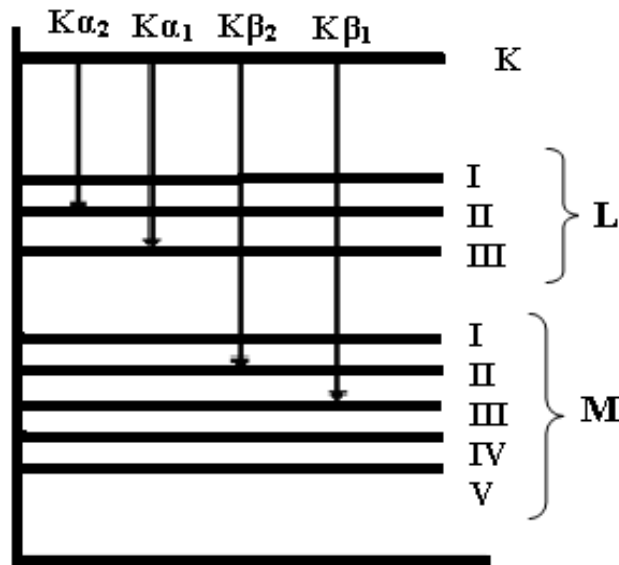


Figura 9. Os níveis de energia dos átomos do alvo e as linhas espectrais.

A parte contínua do espectro é gerada pela rápida desaceleração de elétrons, que ocorre de forma rápida e imprevisível. A distribuição dos comprimentos de onda depende da voltagem, mas não da natureza do material de que é feito o ânodo. A radiação contínua, também conhecida como Bremsstrahlung (radiação de freamento), é indesejável em difração de raios X. É possível calcular o menor comprimento emitido (λ_{sw}), a partir da equação:

$$\lambda_{sw} = \frac{1,240 \times 10^4}{V} \text{ \AA} \quad (1)$$

A difração de raios X foi descoberta por Max Von Laue em 1912, que propôs que um sólido cristalino pode ser considerado uma rede de difração ideal para os raios X. Através de um experimento feito com um feixe de raios X incidente em um cristal e uma chapa fotográfica, Laue observou que se formava um padrão de difração. Com isso ele demonstrou

o caráter ondulatório dos raios X, ou seja, uma radiação eletromagnética de curto comprimento de onda que vai de 0,5 a 2,5 Å.

Os materiais sólidos cristalinos são formados por átomos, que estão ordenados formando um arranjo atômico. Esse arranjo atômico é o que chamamos de rede cristalina, que é de grande importância para definir as propriedades químicas e físicas de um material. Os materiais sólidos cristalinos apresentam diferentes tipos de configurações na sua estrutura conhecida como rede de Bravais, que estão representadas na figura 10.

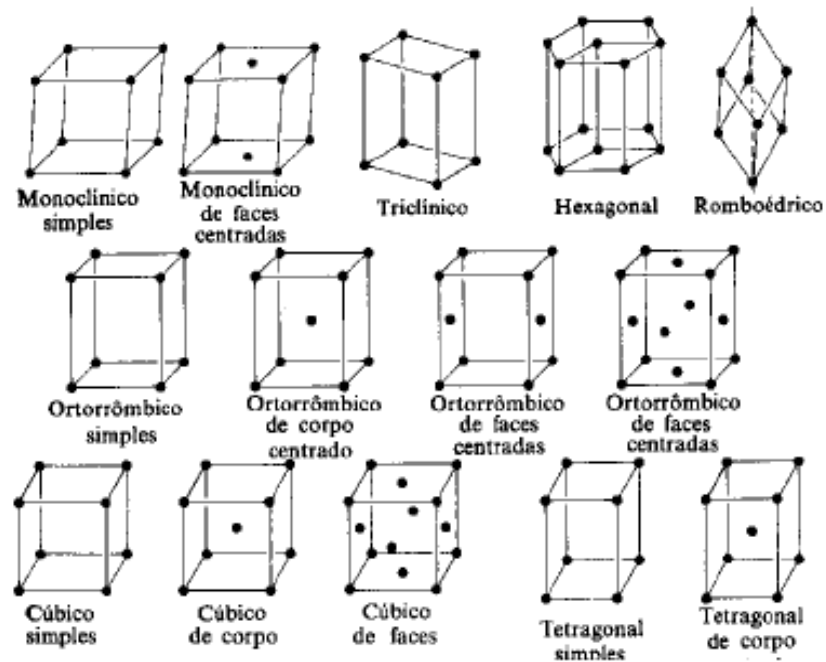


Figura 10. Representação das redes de Bravais [38].

Quando os raios X atingem um cristal, eles podem ser espalhados elasticamente, isto é, sem ter perdas de energias pelos elétrons de um átomo. Após a colisão dos raios X com os elétrons, ocorrem mudanças de sua trajetória, mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. O comprimento de onda da radiação incidente é da ordem de grandeza das distâncias interatômicas e por isso permitem estudar estruturas cristalinas.

A difração de raios X por um material cristalino envolve um processo de interferência construtiva ou destrutiva. Na interferência construtiva o ângulo de incidência e o ângulo de espalhamento do feixe difratado θ , devem satisfazer a lei de Bragg, representada pela seguinte equação: $n\lambda = 2d \sin\theta$, sendo que λ corresponde ao comprimento de onda do feixe de raios X incidente, e n é um número inteiro da ordem de difração, d é a distância interplanar para o conjunto de planos da estrutura cristalina, θ é o ângulo formado entre o feixe incidente e os planos cristalinos [38]. A figura 11 representa a incidência do feixe de raios X num material cristalino, e que difrata conforme a lei de Bragg.

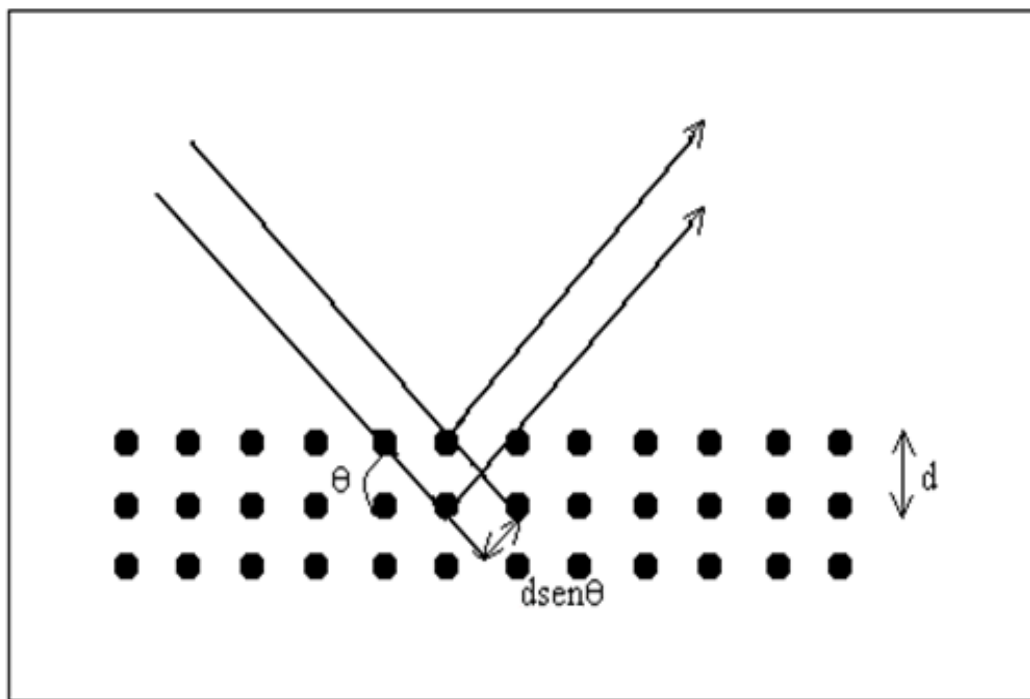


Figura 11. Esquema representativo da difração de raios X e da Lei de Bragg.

A estrutura dos cristais pode ser representada em termos de uma rede com um grupo de átomos ligados a cada ponto da rede, ao qual chamamos de base. Consideramos um cristal ideal quando ele é composto por uma combinação de átomos numa rede definido pelos

vetores **a**, **b** e **c**, de maneira que as configurações atômicas possam ser vistas tanto pelo observador, que está em **r**, como para aquele que está em **r'**. Estes vetores formam as três arestas adjacentes de um paralelepípedo, que é chamado de célula primitiva.

Esta representação é dada por:

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + u\mathbf{a} + v\mathbf{b} + w\mathbf{c}$$

Onde *u*, *v* e *w* são números inteiros, onde este conjunto define uma rede.

Podemos considerar uma amostra como um conjunto de planos cristalinos. Um plano cristalino é definido por três pontos de uma rede de Bravais que não sejam colineares. Assim, uma família de planos cristalinos é constituída por um conjunto de planos paralelos e com espaçamento iguais. Para identificar os planos cristalinos usam-se os índices de Miller que podem ser determinados utilizando-se algumas regras:

→ Acha-se a intersecção do plano cristalino com os eixos definidos pelos vetores que formam a rede: **a**, **b** e **c**.

→ Toma-se o inverso (recíproco) destes números fracionários, reduzindo aos três menores inteiros que obedeçam a mesma proporcionalidade, denominados os índices de Miller *h*, *k* e *l*. Os índices de Miller (*hkl*) são os recíprocos das intersecções **a**, **b** e **c** como representado na figura 12, neste caso são os índices (111).

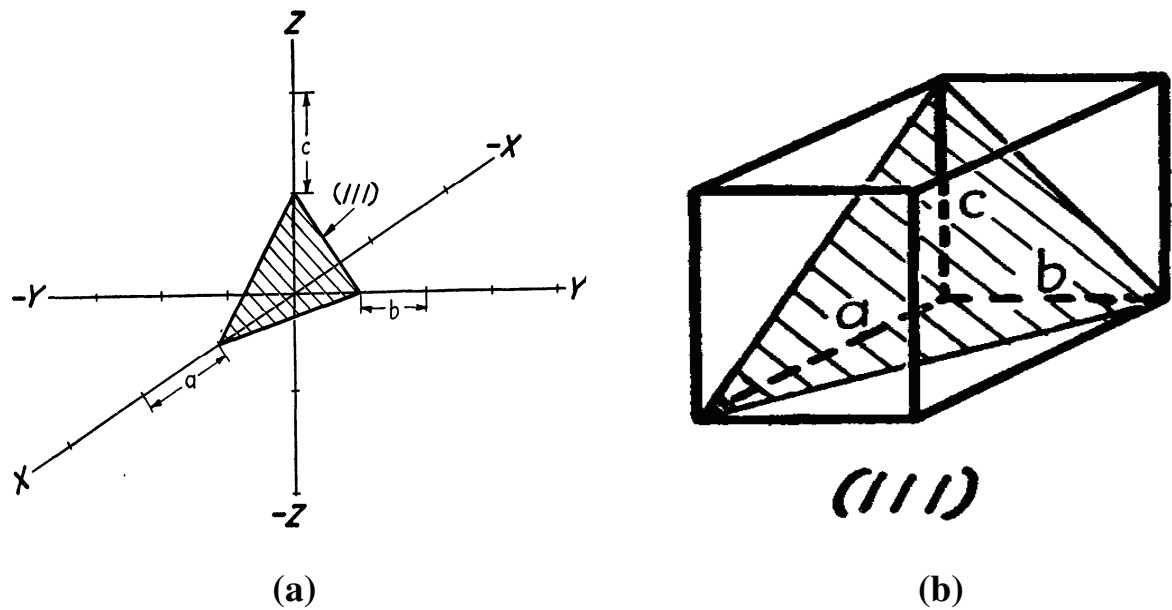


Figura 12. Representação dos índices de Miller: (a) Eixos x, y e z com as intersecções a, b e c, (b) Plano cristalino referente aos índices de Miller (111) [38].

Portanto, através da técnica de difração de raios X podemos determinar a estrutura de um material, visto que para cada conjunto de planos poderemos associar a um pico de espalhamento. O uso desta técnica apresenta vantagens significativas quando comparadas com outras técnicas na caracterização de materiais, por ser relativamente rápida e fornecer resultados confiáveis, visto que o padrão de difração obtido é característico para cada fase cristalina.

Nos experimentos usa-se um dispositivo que é chamado de difratômetro de raios X, como representado na figura 13.

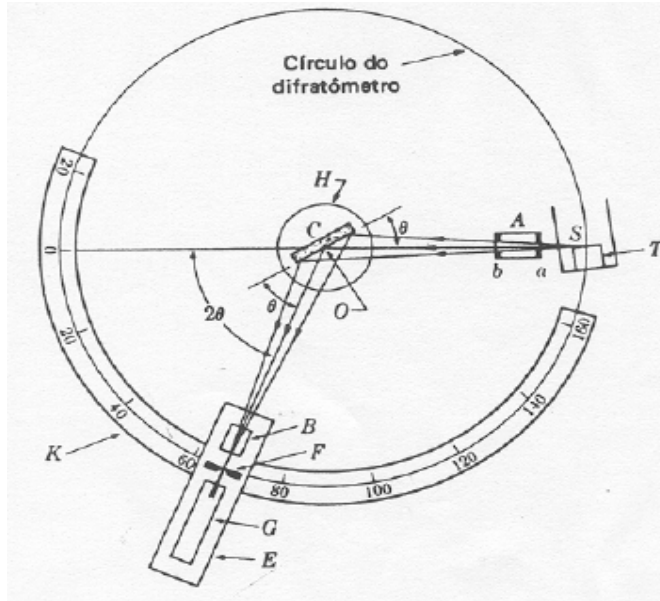


Figura 13. Representação de um difratômetro de raios X [39].

O feixe de raios X é gerado pela fonte S, passa pelo colimador em A, e depois para a amostra em C, estando essa sobre um suporte H. Então, a amostra é girada em torno do eixo O. Ao ser difratado, o feixe passa pelos colimadores B e F e incide no detector G que está suportado por E. Os suportes E e H são adaptados mecanicamente de forma que o movimento de 2θ do detector seja acompanhado pelo θ da amostra, e assim acontece uma varredura em ângulos [39].

Para identificar a estrutura formada é necessário analisar a posição dos picos do difratograma assim como sua intensidade relativa. Bases de dados disponíveis em arquivos JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), mantidas atualizadas pelo ICDD (International Center for Diffraction Data) com sede nos EUA, permitem determinar qual a estrutura cristalina associada ao padrão de difração obtido.

3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O conceito de MEV foi descrito pelo alemão Knoll em 1935, mas a construção do primeiro MEV foi feita por Zworykin em 1942, usando um detector de elétrons secundários. Ao longo dos anos, foram feitas novas modificações que proporcionaram melhoria nos detectores, introduzindo a conversão dos elétrons em sinal de luz através do cintilador.

Em 1965 a Cambridge Scientific Instrument, construiu o primeiro equipamento de MEV comercial, e a partir disso, muitos avanços no desempenho desta técnica foram obtidos. O sistema que era analógico passou a ser digital, que permite o armazenamento das imagens e o desenvolvimento de novos sistemas de microcomputadores e programas específicos de análises, contribuindo para o uso de MEV em pesquisas.

Um equipamento de MEV é versátil e fornece informações sobre a morfologia e a identificação de elementos químicos que compõem uma amostra sólida (equipamento com espectroscopia por energia dispersiva - EDS). É muito usado em pesquisas para a análise e observação das características morfológicas de uma superfície, pois permite ampliar em até 300.000 vezes o tamanho. O MEV fornece aparência tridimensional, permitindo examinar amostras com pequenos aumentos e com grande profundidade de campo através do ajuste do foco.

O MEV convencional é composto por uma coluna óptico-eletrônica, uma unidade de varredura, câmara de amostra, sistema de detectores e visualização da imagem, conforme esquema na figura 14.

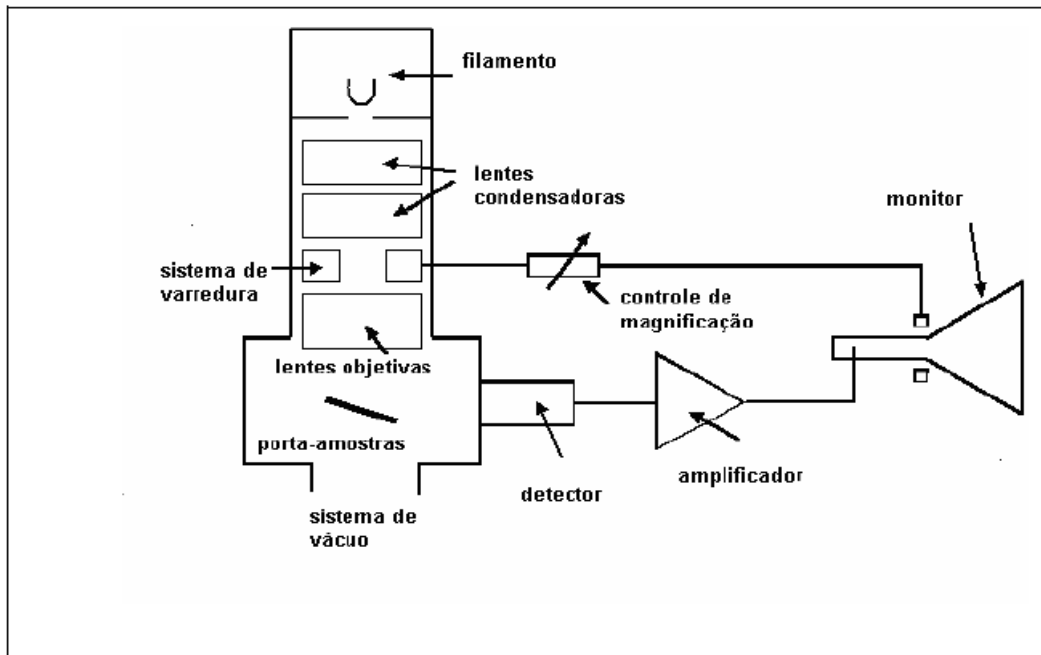


Figura 14. Desenho esquemático dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura [40].

Na coluna óptico-eletrônica está localizado o canhão de elétrons, que é o responsável por gerar elétrons primários, e as lentes condensadoras que colimam o feixe de elétrons primários. A câmara de amostras é mantida sob uma pressão de aproximadamente 10^{-6} Torr. Nos controles pode-se ajustar a posição da amostra no plano x, y e z, e a rotação da mesma.

Os elétrons são produzidos no canhão de elétrons numa quantidade suficiente para se ter uma boa intensidade, e manter o feixe estável ao atingir a amostra e produzir uma boa imagem. Existem vários tipos de canhão de elétrons, sendo que o modelo mais usado é formado por três componentes: filamento de tungstênio, o cilindro de Wehnelt e o ânodo. Ao redor do filamento está o cilindro de Wehnelt que funciona como um eletrodo de controle, polarizado negativamente por aproximadamente 500 V, com a função de focar os elétrons emitidos pelo filamento, e controlar a quantidade de elétrons emitidos [40].

A emissão termiônica dos elétrons pelo filamento ocorre quando é fornecido calor suficiente ao mesmo, e os elétrons podem ultrapassar a barreira de energia para escapar do material. Para reduzir o efeito de evaporação do filamento, que é comum a temperaturas elevadas, procura-se usar um material que precise de baixa energia para emitir elétrons. No caso do tungstênio é possível obter uma boa emissão de elétrons, ou seja, produzir um feixe eletrônico com alta densidade de corrente, em temperaturas bem abaixo da sua temperatura de fusão. A temperatura de emissão termiônica do tungstênio é de 2427 °C e a de fusão é de 3410 °C, ocasionando uma baixa evaporação deste filamento e conseqüentemente um maior tempo de vida.

Abaixo do filamento e o cilindro Wehnelt existe o ânodo, para onde se dirigem os elétrons acelerados termicamente pelo cátodo (o filamento aquecido). O sistema de lentes tem a função de reduzir o diâmetro do feixe de elétrons, isso é determinante para se ter uma boa resolução da imagem.

O princípio fundamental do MEV é utilizar um feixe de elétrons com pequeno diâmetro, que incide sobre uma amostra provocando interações com os átomos da superfície da amostra, e fazendo uma varredura na superfície. Nessas interações do feixe com a amostra, ocorrem algumas modificações na trajetória do elétron, as chamadas interações elásticas (quando o elétron não perde energia cinética) e as inelásticas (quando há transferência de energia para a amostra).

A imagem é obtida através da amplificação do sinal fornecido pela interação da amostra com o feixe eletrônico. Nesse processo de interação são produzidos os elétrons secundários de baixa energia cinética, entre 2 a 5 eV, localizados mais próximos da superfície e que têm maior probabilidade para sair do material.

Também existem os elétrons absorvidos, que são aqueles que perderam toda a sua energia na amostra e geram uma corrente elétrica entre a amostra e o porta-amostra. Por isso

o porta amostras deve ser aterrado para evitar interferências na imagem.

A composição de cada material influencia na profundidade com que o elétron irá penetrar na superfície, tanto para o espalhamento elástico como para o inelástico. O espalhamento inelástico é mais intenso para elementos com número atômico (Z) maior, do que os elementos com menor Z . Sendo que, apesar do espalhamento elástico aumentar para os materiais que tem um Z maior, a profundidade com que o elétron penetra no material é menor do que para os de baixo número atômico.

A formação da imagem no MEV é obtida basicamente pela detecção dos elétrons secundários. O detector mais usado em MEV é o detector do tipo Everhart-Thornley (ET). É formado pelo cintilador, o tubo de luz e a fotomultiplicadora. O detector é isolado eletricamente do resto do microscópio e possui na sua frente uma grade carregada positivamente. Os elétrons secundários, provenientes da amostra são atraídos por esta grade, que permite coletar os elétrons com muita eficiência. Todos os elétrons que penetram no detector são acelerados em direção ao cintilador por uma voltagem aplicada a um filme de alumínio, depositado sobre o cintilador. Esse potencial deve ser alto para permitir que os elétrons tenham energia suficiente para produzir fótons de luz quando atingirem o cintilador. Esses fótons, através de um guia de luz, são conduzidos a uma fotomultiplicadora onde são transformados num sinal elétrico. Uma janela ótica, montada na parede da câmara de amostras, permite que a luz gerada pelo cintilador seja captada pela fotomultiplicadora. A luz ao atingir a fotomultiplicadora cria uma cascata de elétrons gerando um sinal que é amplificado até 10^8 vezes. Este sistema cria uma grande amplificação do sinal, com pouco ruído e imagens com boa resolução.

Deve-se estar atento ao problema do carregamento elétrico das amostras, que normalmente ocorre em amostras não condutoras. Durante a obtenção da imagem, as regiões não condutoras da superfície vão gradualmente acumulando cargas negativas à medida que o

feixe varre a superfície. A grande quantidade de cargas negativas irá afetar a eficiência do detector, produzindo uma região escura em torno destas áreas. Uma forma eficiente e mais usada para evitar o carregamento da amostra é a deposição de uma fina camada de material condutor, como Au, Pd ou C sobre a amostra [41].

3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS)

Albert Einstein em 1905 propôs que, às vezes, a luz comporta-se como se a energia estivesse concentrada em pequenos pacotes, denominados quantas de luz ou fótons. Se admitirmos que a luz seja constituída por fótons, quando fizermos incidir um feixe de luz sobre uma superfície metálica, em condições experimentais convenientes, a luz induz a ejeção de elétrons dos átomos. Esse fenômeno é chamado de efeito fotoelétrico [42].

Desde a década de 1950, o efeito fotoelétrico tem sido usado como uma das ferramentas mais poderosas para o estudo da composição e estrutura eletrônica da matéria. Kai Siegbahn recebeu o Prêmio Nobel em 1981 pelo desenvolvimento da espectroscopia de fotoelétrons induzidos por raios X [43].

O XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) também chamado de ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) é uma importante técnica usada para explorar as propriedades dos átomos, moléculas, sólidos e superfícies, baseada no efeito fotoelétrico.

Esta técnica consiste em irradiar a superfície de uma amostra, em vácuo, com uma fonte de raios X monoenergética e analisar a energia cinética dos fotoelétrons emitidos. A figura 15 é uma representação esquemática do processo de fotoemissão para um átomo isolado, onde um fotoelétron da camada eletrônica K é emitido.

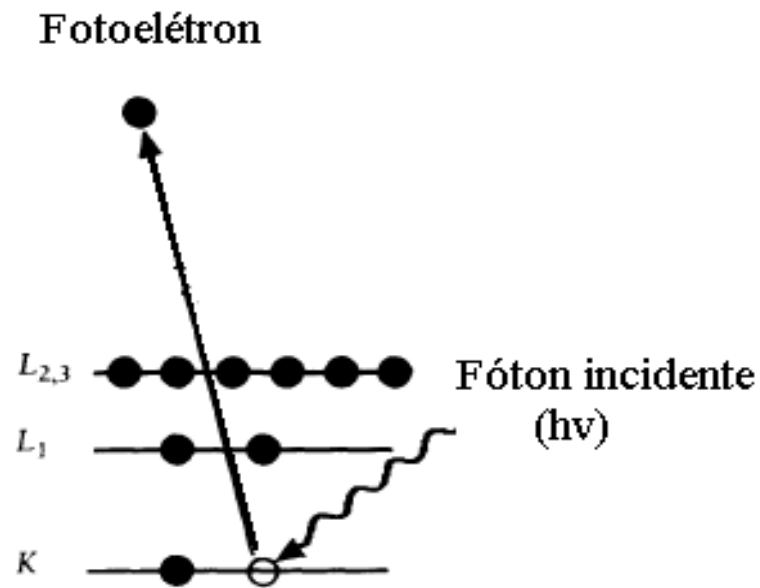


Figura 15. Diagrama esquemático do processo de fotoemissão, mostrando a fotoionização de um átomo pela absorção de um fóton, e a emissão de um fotoelétron [44].

Para ocorrer a fotoemissão é necessário que a energia do fóton seja suficiente para ejetar o fotoelétron do átomo. Desta forma, a conservação da energia é dada pela seguinte equação:

$$E_k = h\nu - E_b - \Phi \quad (2)$$

Onde:

E_k = energia cinética do fotoelétron emitido;

E_b = energia de ligação do elétron no átomo;

$h\nu$ = energia do fóton incidente;

Φ = função trabalho da amostra.

As camadas eletrônicas são representadas pelas letras K, L, M, N..., correspondentes

aos números quânticos $n = 1, 2, 3, 4, \dots$, sendo que $n = 1$ representa a camada mais interna do átomo. O elétron tem um momento angular orbital l (s, p, d, f) e um momento angular de spin s , com um momento angular total $j = l + s$. Cada nível j tem dois sub-níveis, pois pode ser $s = \pm 1/2$, conhecida como spin. Como exemplo, os elétrons do nível 2p ($l=1$) do Zn originam dois níveis eletrônicos: com $l = 1, j = 1 + 1/2$, temos $2p_{3/2}$ e com $l = 1, j = 1 - 1/2$, temos $2p_{1/2}$. Então, os fotoelétrons são identificados conforme o número quântico do nível de onde o elétron foi ejetado [45].

Através da técnica de XPS são obtidas informações como o estado químico (número de oxidação) e a estrutura eletrônica do átomo a ser estudado. Também podemos analisar a composição do material, através da posição e intensidade dos picos observados. Geralmente, as amostras analisadas por XPS são metálicas ou semicondutoras, e devem ser materiais compatíveis com ultra alto vácuo.

A técnica de XPS é sensível à superfície da amostra, pois os elétrons percorrem apenas alguns angstroms (Å) no interior do sólido, antes de sofrerem colisões inelásticas. Os elétrons com energia cinética entre 20 a 1000 eV são ideais ao estudo de superfícies, pois seus caminhos livres médios são de apenas algumas camadas atômicas.

Na figura 16 temos o gráfico do caminho livre médio inelástico (λ) em função da energia cinética dos elétrons (eV). São mostrados os valores experimentais de λ para vários elementos sólidos. A curva tracejada é chamada de curva universal de caminho livre médio em sólidos [46].

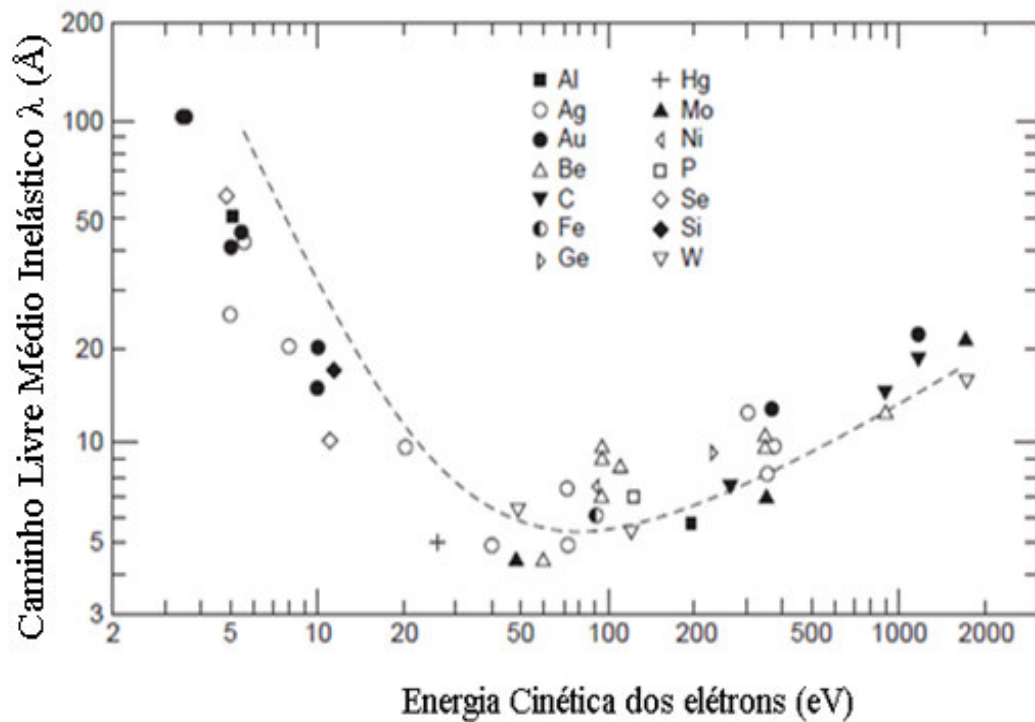


Figura 16. Gráfico do caminho livre médio inelástico de um elétron em função da energia cinética. Em tracejado temos a chamada de curva “universal”, devido ao comportamento do λ para vários sólidos [46].

Na prática, para realizar medidas de XPS são necessários os seguintes equipamentos básicos: fonte de raios X, manipulador de amostras e um analisador de elétrons com um detector, todos instalados em uma câmara de vácuo.

As medidas de XPS podem ser feitas em laboratórios, com fontes de raios X convencionais ou em laboratórios de luz síncroton [47].

As fontes de raios X convencionais são formadas por um ânodo de um determinado material, que é bombardeado por elétrons energéticos emitidos do cátodo. Geralmente são utilizadas as radiações $Mg K\alpha$, com energia de 1253,6 eV e largura total à meia altura (FWHM) de 0,7 eV, ou a $Al K\alpha$, com energia de 1486,3 eV e FWHM de 0,85 eV. Na figura 17 é ilustrado um diagrama básico de um equipamento para análise de XPS.

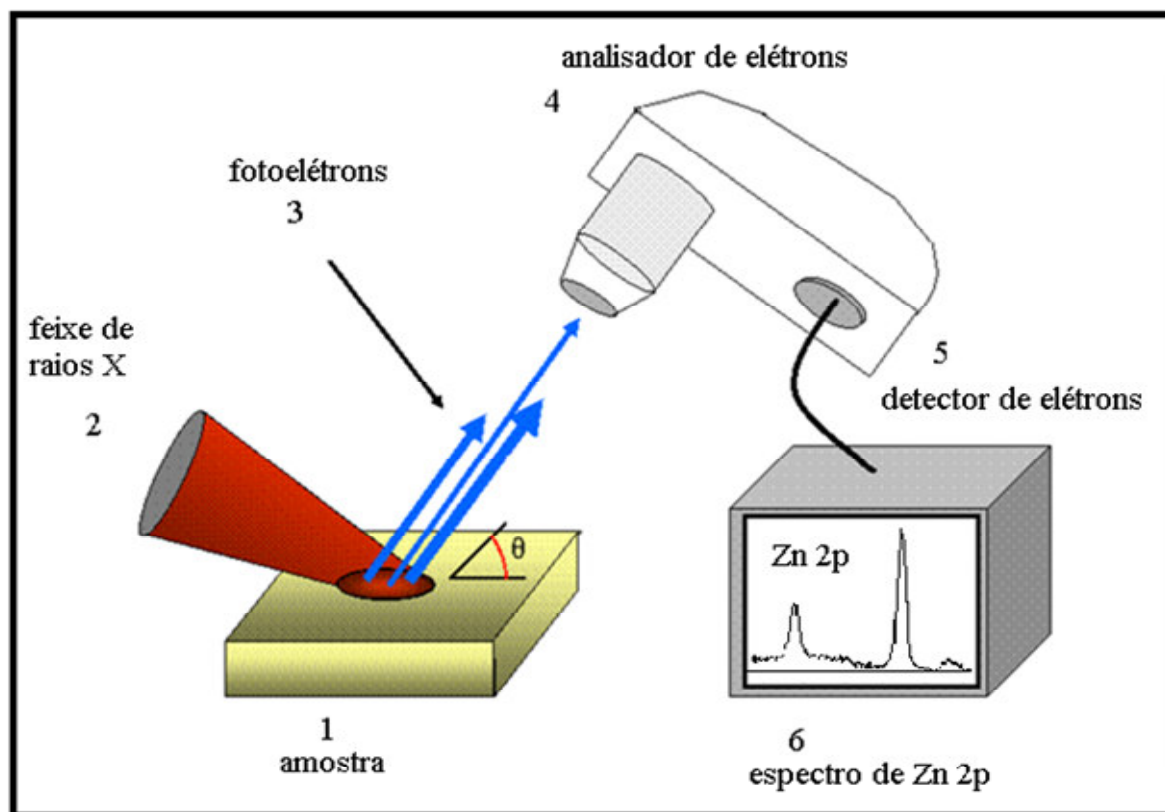


Figura 17. Diagrama básico de um equipamento para análise em XPS: (1) amostra, (2) fonte de raios X, (3) fotoelétrons, (4) analisador de elétrons, (5) detector de elétrons, (6) espectro medido de Zn 2p [48].

Para as análises de XPS, a câmara deve ser mantida em ultra alto vácuo, com pressão até $7,0 \times 10^{-11}$ Torr. As condições de vácuo são mantidas através de bombas mecânicas, iônicas e as turbos moleculares, o que evita a contaminação da superfície estudada com a adsorção de moléculas gasosas. Também, se as amostras não estiverem em vácuo, os elétrons emitidos sofrerão perda de energia ou serão espalhados no percurso até o analisador.

Os fotoelétrons ejetados do material são coletados pelas lentes do analisador de elétrons, que funciona como uma espécie de filtro de energia para os elétrons. O analisador do tipo hemisférico (mais usado) consiste de duas calotas esféricas metálicas. Entre as calotas

metálicas existe uma diferença de potencial, que cria um campo elétrico. O campo elétrico seleciona os fotoelétrons com determinada energia cinética, suficiente para atingir o detector de elétrons. Na figura 18 é ilustrado o analisador de elétrons do tipo hemisférico, posicionado na frente da amostra.

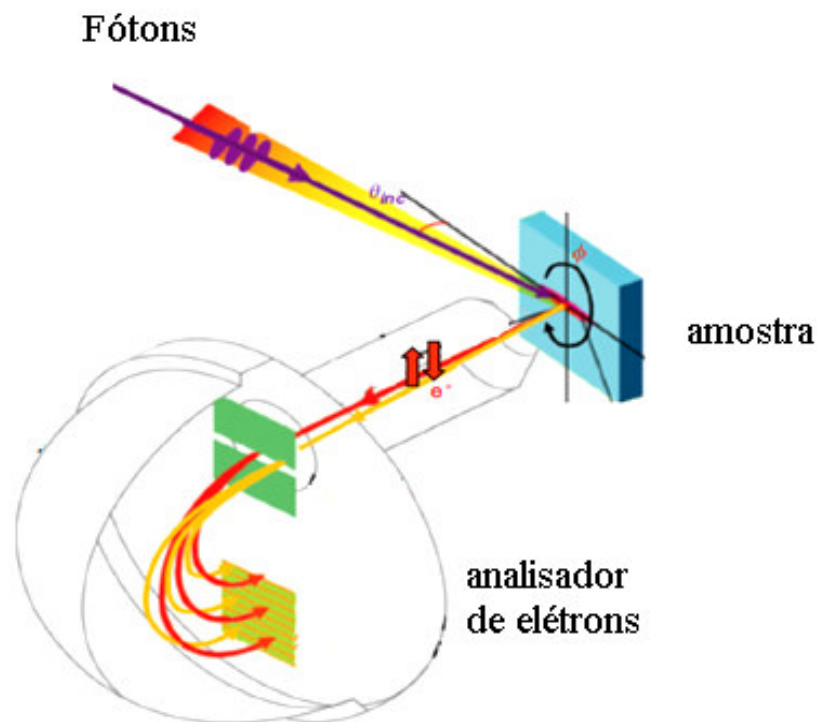


Figura 18. Esquema ilustrativo do analisador de elétrons hemisférico utilizado em XPS [43].

O detector de elétrons tem a função de contar o número de elétrons que saem da amostra com determinada energia cinética em um intervalo de tempo. O sinal produzido fornece um espectro de contagem de elétrons versus a energia cinética (ou de ligação se usarmos a equação 2). Para analisarmos os dados é necessário um ajuste utilizando um software, onde os picos de intensidade de fotoelétrons são considerados uma soma das funções Gaussiana + Lorentziana. Na figura 18 é ilustrado um espectro típico de XPS para a

região do Zn 2p da amostra de ZnO padrão, medido com a fonte de excitação Al K α . No espectro são observados os picos Zn 2p_{1/2} e 2p_{3/2} característicos de ZnO.

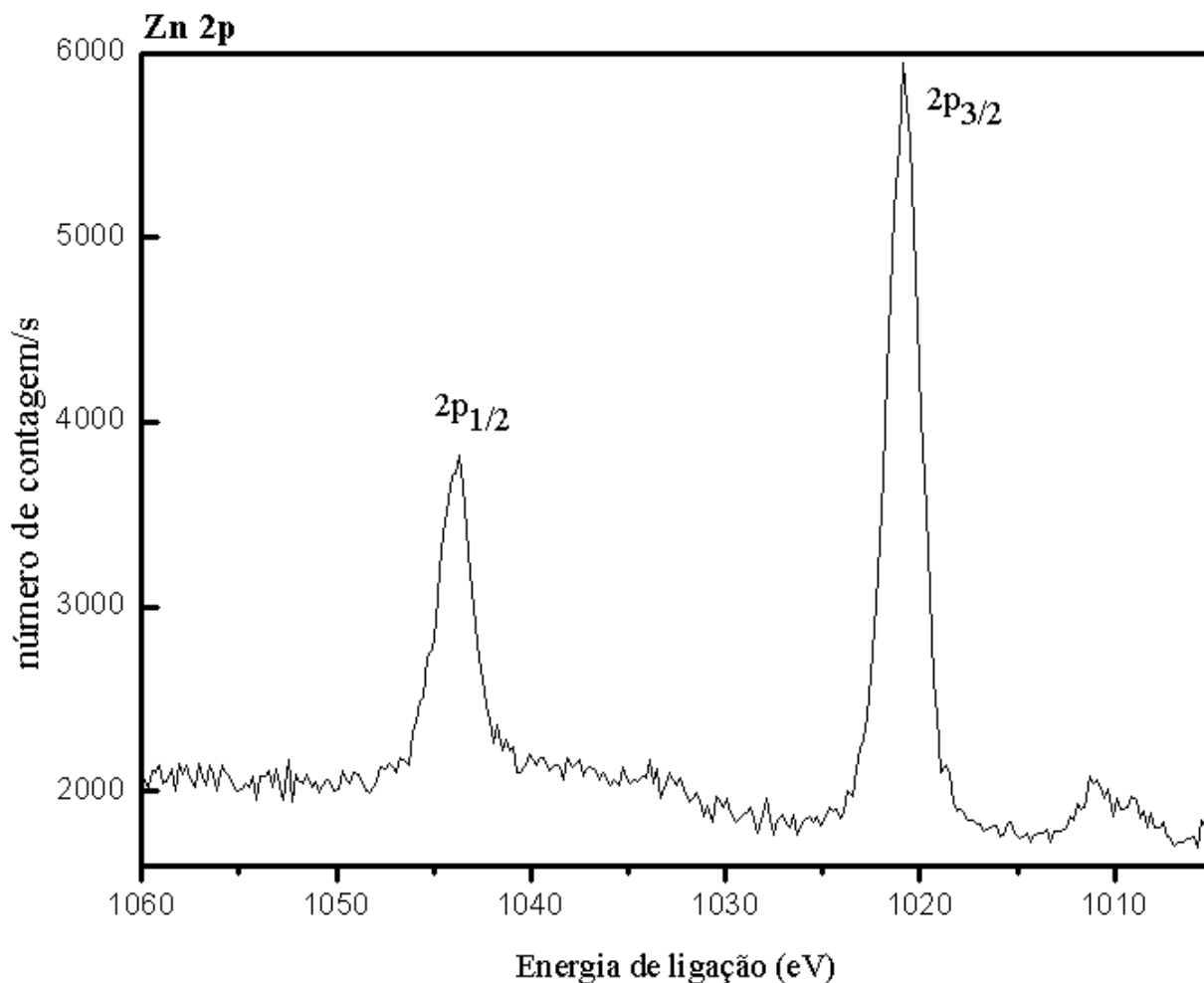


Figura 19. Espectro de XPS da região do Zn 2p da amostra de ZnO padrão utilizando uma fonte de Al K α .

3.4 Voltametria Cíclica

A Voltametria Cíclica (VC) é uma técnica eletroanalítica importante e amplamente utilizada para investigar as reações de oxi-redução que uma molécula é capaz de sofrer. Ela

fornece informações diretas sobre os potenciais de redução e as estabilidades dos diferentes produtos de oxidação ou de redução [49].

A VC é realizada utilizando um potenciostato, que é um dispositivo eletrônico que controla a diferença de potencial elétrico entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, imerso em uma solução dentro de uma célula eletroquímica. A célula eletroquímica é geralmente composta por três eletrodos: um eletrodo de trabalho (ET), um de referência (ER) e um auxiliar (EA) imersos numa solução condutora de íons.

O potencial aplicado no eletrodo de trabalho é em referência ao eletrodo de referência. O eletrodo auxiliar é um fio de platina, também chamado de contra-eletrodo, deve ter uma área superior à do eletrodo de trabalho, a corrente circula entre o ET e o EA. O eletrodo de trabalho pode ser constituído de diferentes materiais, metais ou óxidos. [50].

Na VC, a varredura do potencial é feita em uma direção e, em seguida, na outra completando o ciclo, o potencial é linearmente variado com o tempo, enquanto a corrente é medida. É possível realizar o experimento com diferentes velocidades de varreduras de potencial dadas em mV/s ou V/s.

A VC foi utilizada neste trabalho para a caracterização eletroquímica do ZnO com a Glicose Oxidase (GOx), que é a espécie sensível a glicose. O eletrodo de trabalho consiste de ZnO nanoestruturado depositado sobre uma superfície condutora, na superfície do qual foi imobilizada a GOx. Na figura 20 é representada esquematicamente uma célula eletroquímica de três eletrodos.

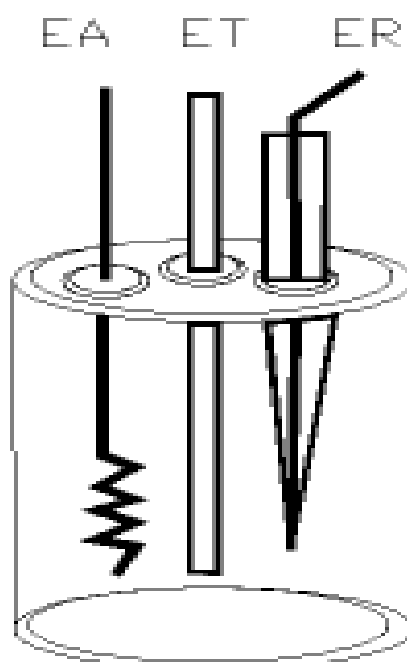


Figura 20. Desenho de uma célula eletroquímica com três eletrodos, o (EA) eletrodo auxiliar, o (ET) eletrodo de trabalho e o (ER) eletrodo de referência.

3.5 Metodologias de Preparação e Caracterização das Amostras

3.5.1 Síntese

Nesse trabalho desenvolvemos uma síntese que permitiu o crescimento das nanoestruturas de ZnO sobre diferentes substratos: lamínula de vidro, silício com orientação cristalina na direção (111) e aço inoxidável.

A limpeza dos substratos foi feita da seguinte maneira: a lamínula de vidro e o silício foram primeiramente desgordurados com acetona. Depois foram imersos numa solução preparada com 50% de ácido fluorídrico (HF) e 50% de água destilada,

permanecendo cobertos por esta solução no banho de ultra-som durante 3 minutos. Os substratos foram lavados com água destilada várias vezes e secados em ar ambiente. O substrato de aço inox foi limpo somente com acetona e álcool isopropílico.

As amostras foram preparadas com os seguintes reagentes: Acetato de Zinco (VETEC) com uma concentração molar de 0,02 M, Hexametilenotetramina (SYNTH) 0,02 M e Diaminopropano (ALDRICH) 0,1 M.

Quando os três reagentes estavam bem solubilizados, a solução final foi colocada dentro de uma garrafa autoclavável, dentro da qual também foi colocado o substrato. A garrafa foi fechada e imersa em banho térmico por 8 horas à temperatura de 95°C. Após o tempo de reação, as amostras foram retiradas da solução e deixadas secar à temperatura ambiente e estavam prontas para serem analisadas.

3.5.2 Caracterização por Difração de Raios X (DRX)

Para os experimentos de DRX foi utilizado o equipamento Diffraktometer D500 Siemens, com uma fonte de radiação de Cu K α (17,5 mA, 40 kV) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul-UFRGS. Os planos cristalinos das amostras foram identificados através da base de dados de cristalografia do programa PCPDFWIN [51].

3.5.3 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As análises das amostras foram realizadas no Centro de Microscopia Eletrônica

(CME) na UFRGS. O equipamento utilizado foi o JEOL-JSM 6060. Antes da análise, as amostras de MEV foram metalizadas com ouro, para evitar efeito de carregamento.

Os histogramas mostrados neste capítulo, foram feitos com o software Scan Sigma Pro 5 utilizado para medir o diâmetro das nanocolunas e sua distribuição. O histograma da mostra de ZnO/vidro foi feito com uma contagem de 340 nanocolunas de ZnO. Enquanto que para a amostra de ZnO/Si foi com 400 nanocolunas de ZnO e para a amostra de ZnO/aço foi feito com 430 nanocolunas.

3.5.4 Caracterização por Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS)

As análises foram realizadas no Instituto de Química Analítica e Inorgânica da Universidade Johannes Gutenberg (UNI-Mainz) - Alemanha, utilizando uma fonte de raios X convencional com fonte de excitação de Al K_{α} (1486,3 eV). Foi utilizado um analisador hemisférico do tipo VG ESCALAB MKII e passo de energia de 0,2 eV. O ângulo de detecção dos fotoelétrons foi de 45° em relação à superfície da amostra. Para a análise dos espectros foi utilizado o software XPSPEAK 4.1. Foi considerado um fundo do tipo Shirley, e uma contribuição Lorentziana de 30% e Gaussiana 70% para os fotopicos.

Foi medida a região do C 1s para corrigir possíveis deslocamentos das energias de ligação devido ao efeito de carregamento. O carbono é um elemento geralmente presente nas superfícies e chamado de carbono adventício. Para a análise os dados de XPS, a energia de ligação dos elementos químicos foi calibrada considerando a energia do C 1s 284,5 eV, conforme obtido na literatura [52]. Nas amostras de ZnO, medimos também as regiões do Zn 2p e O 1s.

3.5.5 Caracterização por Voltametria Cíclica (VC)

A caracterização eletroquímica foi realizada no Instituto de Química da UFRGS, utilizando um potenciostato da marca Autolab PGSTAT 30.

Foi preparada uma solução tampão com 0,01 M de $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ e KH_2PO_4 em água deionizada. O pH da solução foi controlado com um pHmetro (PHTEK) e o pH final da solução foi de 7,0. Foi preparada uma solução com 1 ml de solução tampão e 6 mg de GOx (ALDRICH 200 U/mg). O eletrodo de ZnO/aço foi lavado com solução tampão e secado com nitrogênio, depois foi mergulhado na solução com GOx e mantido na geladeira por 24 h, numa temperatura de 4 °C. Após, foi lavado com água deionizada para retirar o excesso de GOx. A célula eletroquímica foi preenchida com solução 3 mM glicose dissolvida na solução tampão. Todos os testes eletroquímicos foram realizados em temperatura ambiente.

Na célula eletroquímica o eletrodo de trabalho era o filme de ZnO com a GOx adsorvida. O contra eletrodo era uma grade de Pt e o eletrodo de referência, era um eletrodo saturado de calomelano. A solução de trabalho na célula era a solução tampão ou a solução de glicose dissolvida na solução tampão.

CAPÍTULO 4

Resultados e Discussões

Neste capítulo são descritos os resultados das caracterizações dos filmes de ZnO preparadas em diferentes substratos.

4.1 Difração de Raios X (DRX)

A figura 21 apresenta os seguintes difratogramas: (a) amostra de ZnO comercial (Sigma), (b) amostra de NCs de ZnO/Si e em (c) é apresentado uma amplificação do difratograma de ZnO/Si para melhor observar as estruturas presentes. Nesta figura os Índices de Miller são apresentados entre parênteses e são referentes aos planos cristalinos da estrutura hexagonal do ZnO, com exceção do plano cristalino (111) que se refere ao substrato silício [PDF 36-1451]. A tabela 1 apresenta os valores das posições e intensidades relativas dos picos obtidos a partir dos difratogramas da amostra de ZnO comercial.

O difratograma da amostra de ZnO (Fig. 21 b) preparada sobre o substrato de silício (111), apresenta os mesmos planos cristalinos associados ao da estrutura do ZnO hexagonal presentes na amostra de ZnO comercial. Podemos observar, no entanto, que as intensidades relativas do difratograma desta amostra estão completamente alteradas com relação ao do ZnO comercial (tabela 2). Podemos concluir que essa amostra tem a estrutura cristalina altamente orientada, pois as nanocolunas têm a orientação preferencial na direção do plano (002), cujo pico predomina no difratograma.

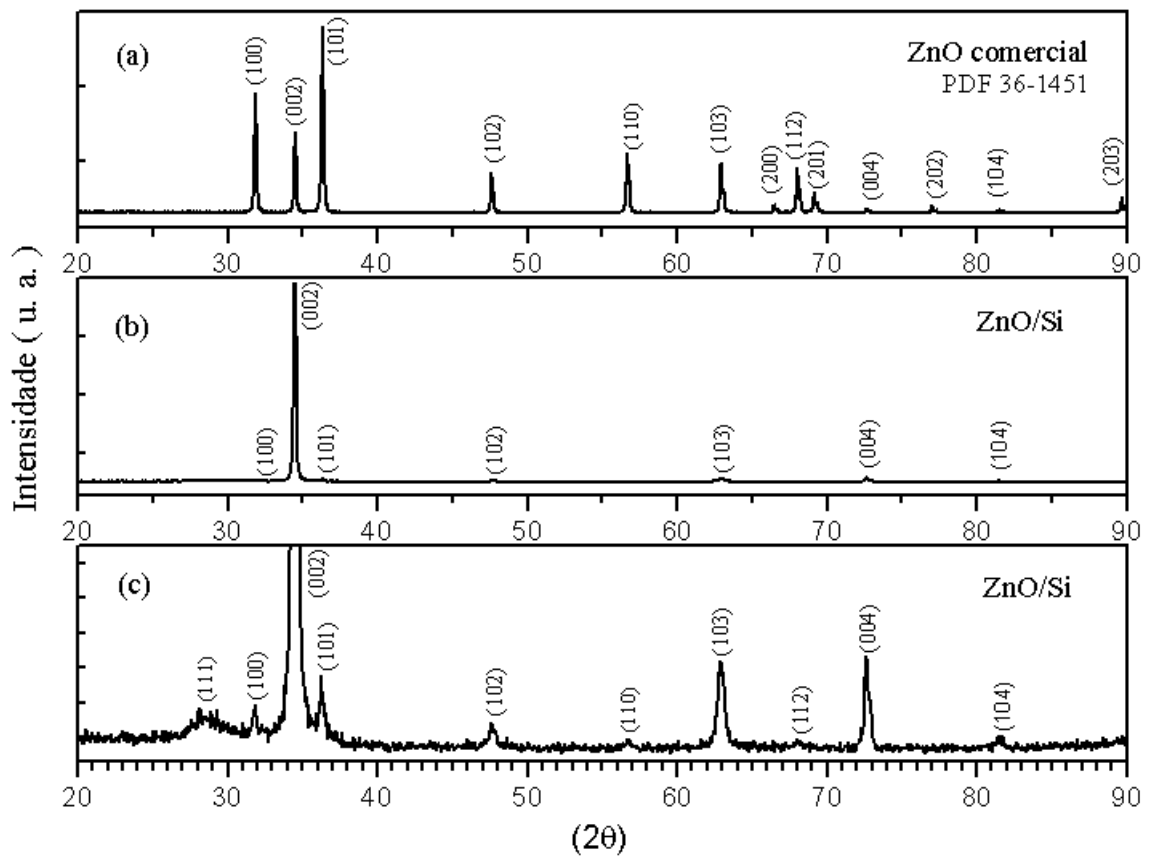


Figura 21. Difratomogramas da amostra de ZnO comercial (a), amostra de ZnO/Si (b) e em (c) está apresentada uma amplificação do difratograma de ZnO/Si. Entre parênteses estão os índices de Miller.

	2θ	Intensidade Relativa	Índices de Miller
	ZnO Comercial	32,0	63,7
34,6		42,9	002
36,2		100	101
47,6		40,5	102
56,6		31,9	110
62,7		26,9	103
66,4		29,9	200
68,0		23,9	112
69,1		11,5	201
72,6		2,4	004
77,0		4,6	202
81,5		2,1	104
89,7		8,3	203

Tabela 1. Tabela com as intensidades relativas, ângulos e índices de Miller para a amostra de ZnO comercial, calculados do difratograma de raios X.

	2θ	Intensidade Relativa	Índices de Miller
ZnO/Si	32,0	1,0	100
	34,5	100	002
	36,2	1,6	101
	47,7	0,6	102
	56,6	0,3	110
	62,9	1,9	103
	68,0	0,3	112
	72,6	2,0	004
	81,5	0,3	104

Tabela 2. Tabela com as intensidades relativas, ângulos e índices de Miller para a amostra de ZnO/Si.

A figura 22 apresenta um desenho geométrico da estrutura cristalina hexagonal (wurtzita) de ZnO em três dimensões. O difratograma de raios X revelou que as nanocolunas estão orientadas no plano (002), ou seja, que as colunas crescem nessa direção. Estudos na literatura apresentam o desenvolvimento de nanoestruturas de ZnO altamente orientadas, obtidas também através do método hidrotérmico [32, 53].

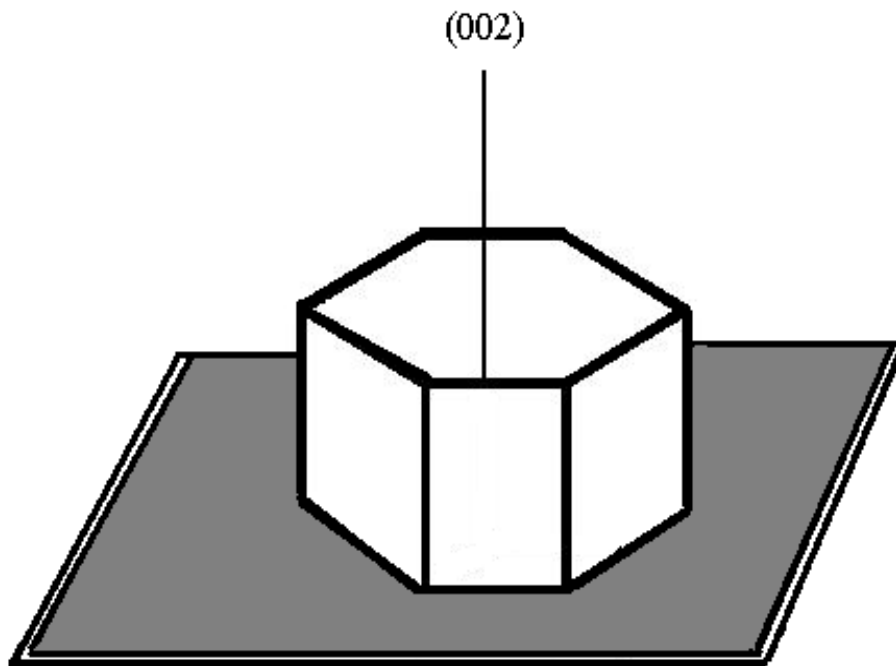


Figura 22. Estrutura hexagonal wurtzita de ZnO indicando a orientação cristalina no plano (002).

Desta forma, podemos afirmar que as NCs são de ZnO e crescem sobre o Si na direção (002).

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A figura 23 apresenta uma micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de vidro, em (a) vista superior e em (b) vista lateral. Esta imagem mostra que realmente o ZnO cresce na forma de colunas distintas que estão homoganeamente distribuídas na superfície do vidro.

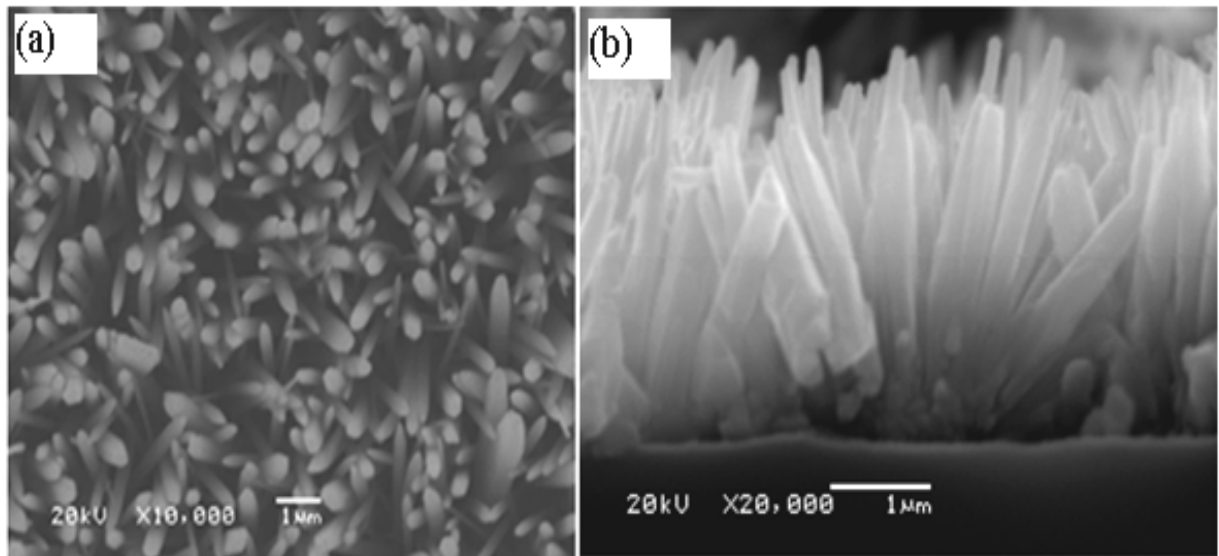


Figura 23. Micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de vidro: (a) vista superior e (b) vista lateral.

A figura 24 apresenta o histograma da micrografia apresentada na figura 23 (a), que fornece o diâmetro das nanocolunas e sua distribuição. Pode-se observar que as colunas apresentam diâmetros na escala nanométrica. É possível associar uma distribuição gaussiana de tamanhos, sendo que o diâmetro médio das nanocolunas é de aproximadamente 402 ± 89 nm. Da figura 23 (b) podemos medir o valor médio da altura das NCs que é da ordem de 2500 nm (2,5 μ m).

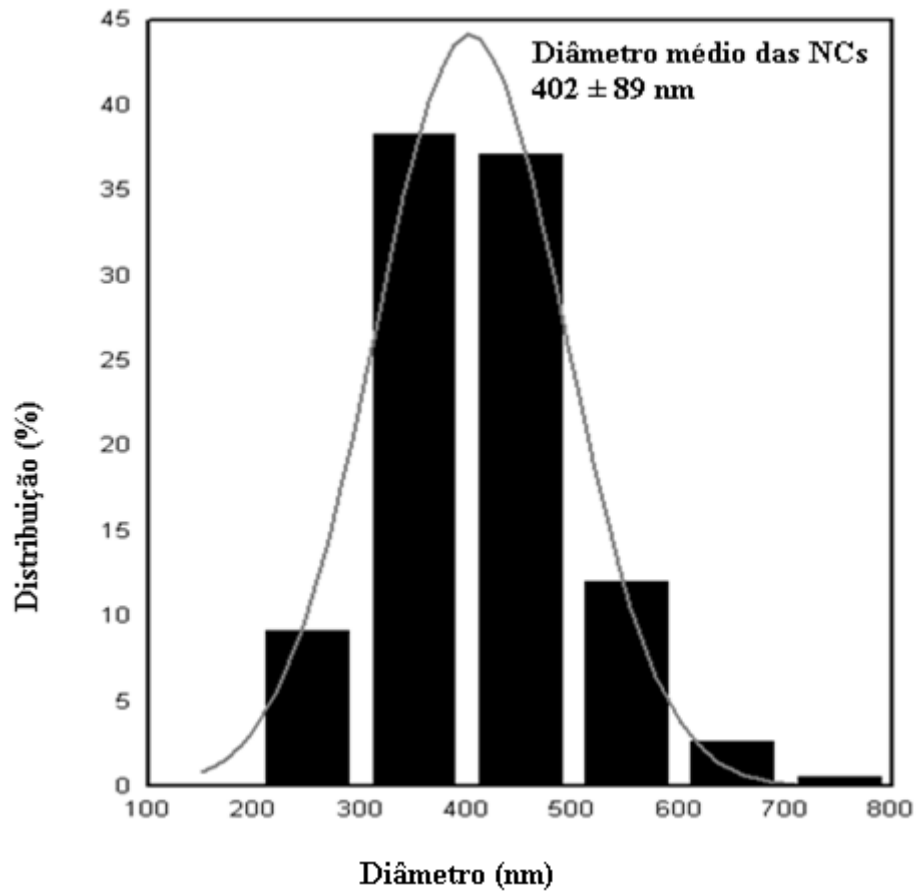


Figura 24. Histograma da micrografia da amostra de ZnO depositada sobre vidro.

A figura 25 apresenta a micrografia da amostra de ZnO crescida sobre o substrato de silício com orientação cristalina na direção (111): (a) em vista superior e (b) vista lateral. As NCs são muito semelhantes às da amostra crescida sobre o vidro, são bem homogêneas e uniformes, observa-se claramente o formato hexagonal das NCs.

Na figura 26, é representado o histograma do valor dos diâmetros das NCs crescidas sobre Si. A maioria das NCs tem um diâmetro médio de $\approx 441 \pm 126$ nm. Da figura 25 (b) obtemos o valor médio da altura das NCs que é da ordem de 1600 nm (1,6 μ m).

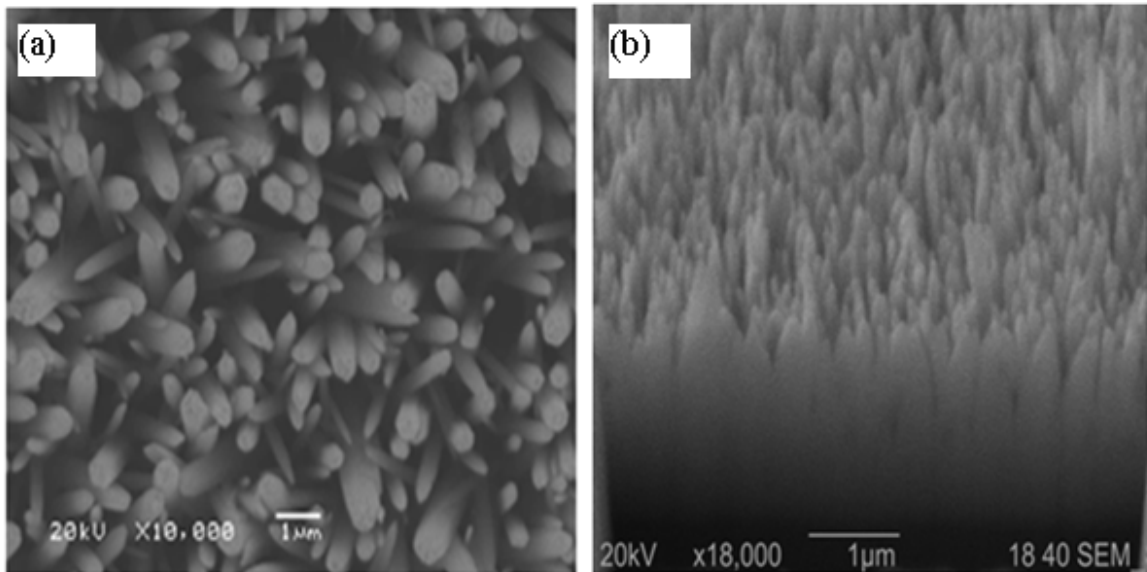


Figura 25. Micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de silício (111): (a) vista superior e (b) vista lateral.

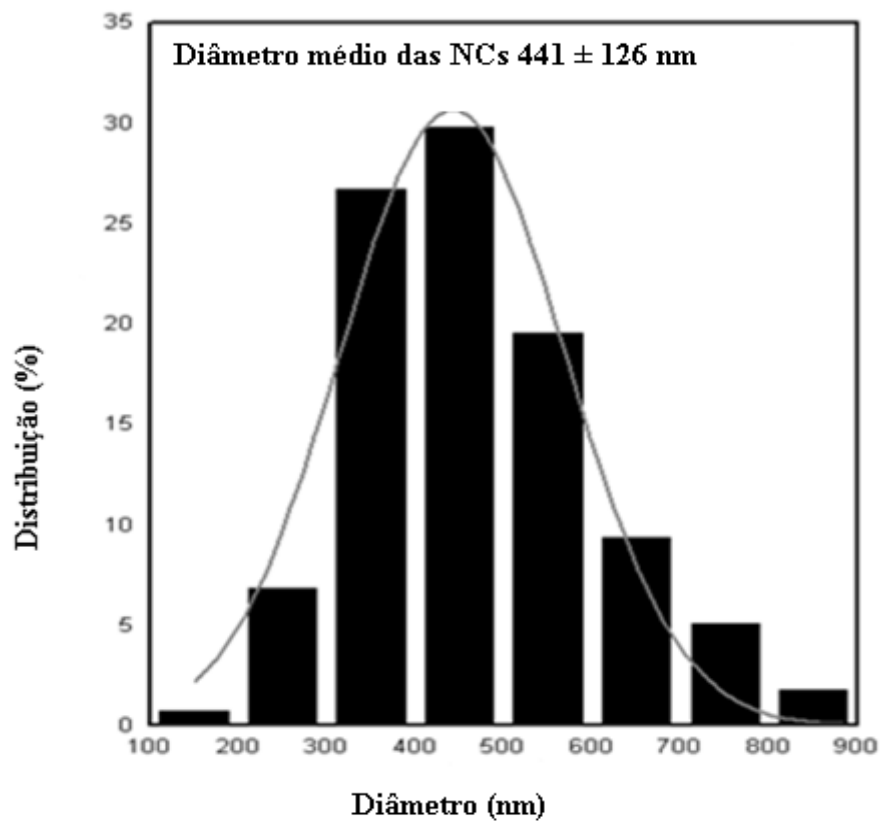


Figura 26. Histograma da micrografia da amostra de ZnO depositada sobre silício (111).

Na figura 27 é mostrada a micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de aço inoxidável: (a) vista superior e (b) vista lateral. As NCs também estão bem uniformes e homogêneas.

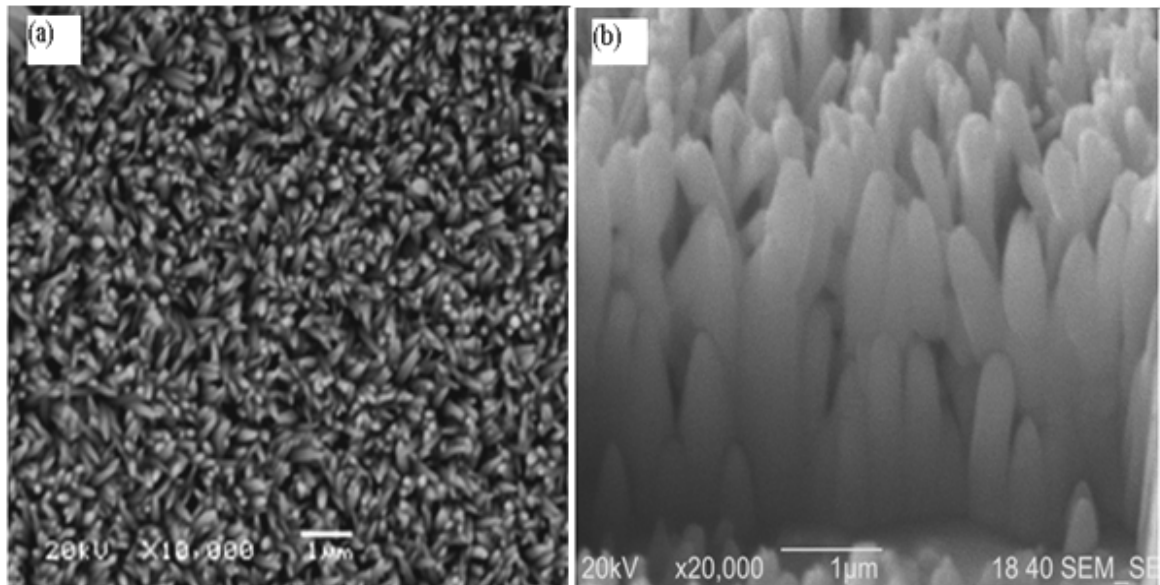


Figura 27. Micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o aço inoxidável: (a) vista superior e (b) vista lateral.

O histograma na figura 28 é referente à micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de aço inoxidável. As nanocolunas apresentam diâmetros médios menores, comparados com as nanocolunas das amostras de ZnO depositadas sobre o vidro e sobre o silício. O diâmetro médio dessas nanocolunas é de 191 ± 49 nm. Da fig. 27 (b) obtemos o valor médio da altura das NCs que é de 2600 nm (ou 2,6 μ m).

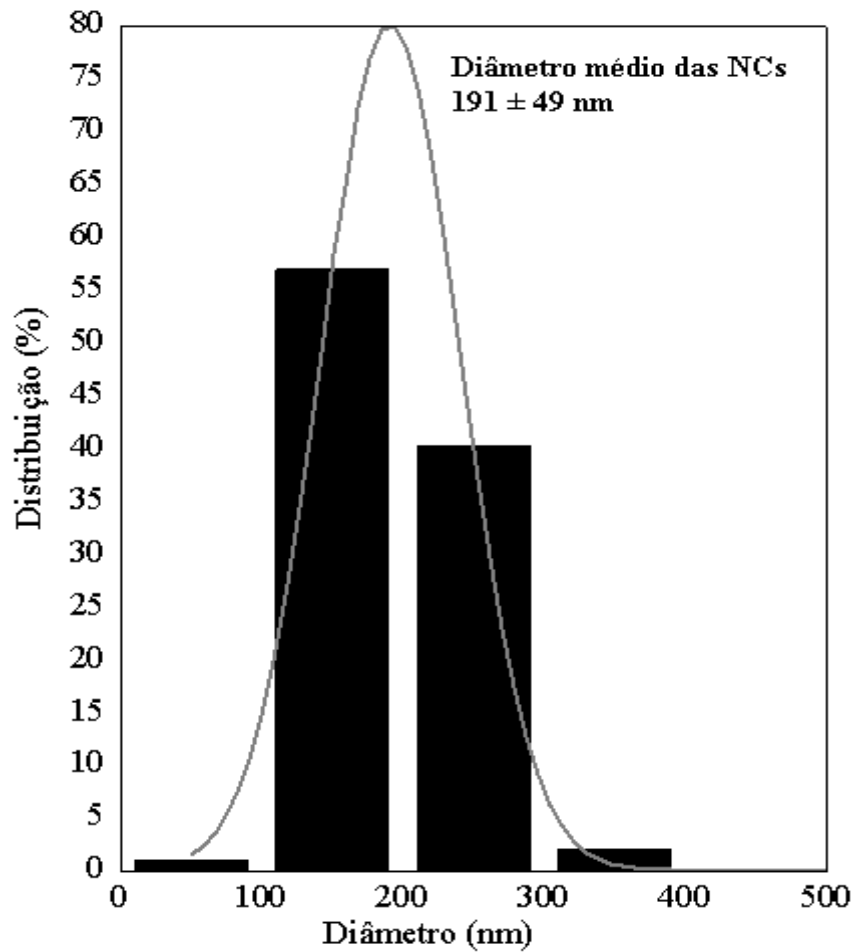


Figura 28. Histograma da micrografia da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de aço inoxidável.

Como discutido anteriormente, vários parâmetros afetam as características de crescimento das NCs, tais como: a temperatura, o tempo de reação, a concentração dos reagentes e o pH da solução. Estes parâmetros devem ser bem controlados para se obter nanoestruturas de ZnO com boa orientação cristalina e bem uniforme. Acredita-se que o substrato não interfere na deposição, servindo apenas como um suporte para o crescimento das nanocolunas [54].

4.3 Espectroscopia de Fotoelétrons induzidos por Raios X (XPS)

Na figura 29, é mostrada uma varredura longa de XPS da amostra de ZnO comercial. Podemos notar os picos dos fotoelétrons do Zn 2p, O 1s e o C 1s, também aparecem picos de transições Auger que são identificados na figura. A figura 30 mostra uma varredura longa da amostra de ZnO depositada sobre o substrato de aço inoxidável. Com exceção do carbono, as amostras apresentam os mesmos picos.

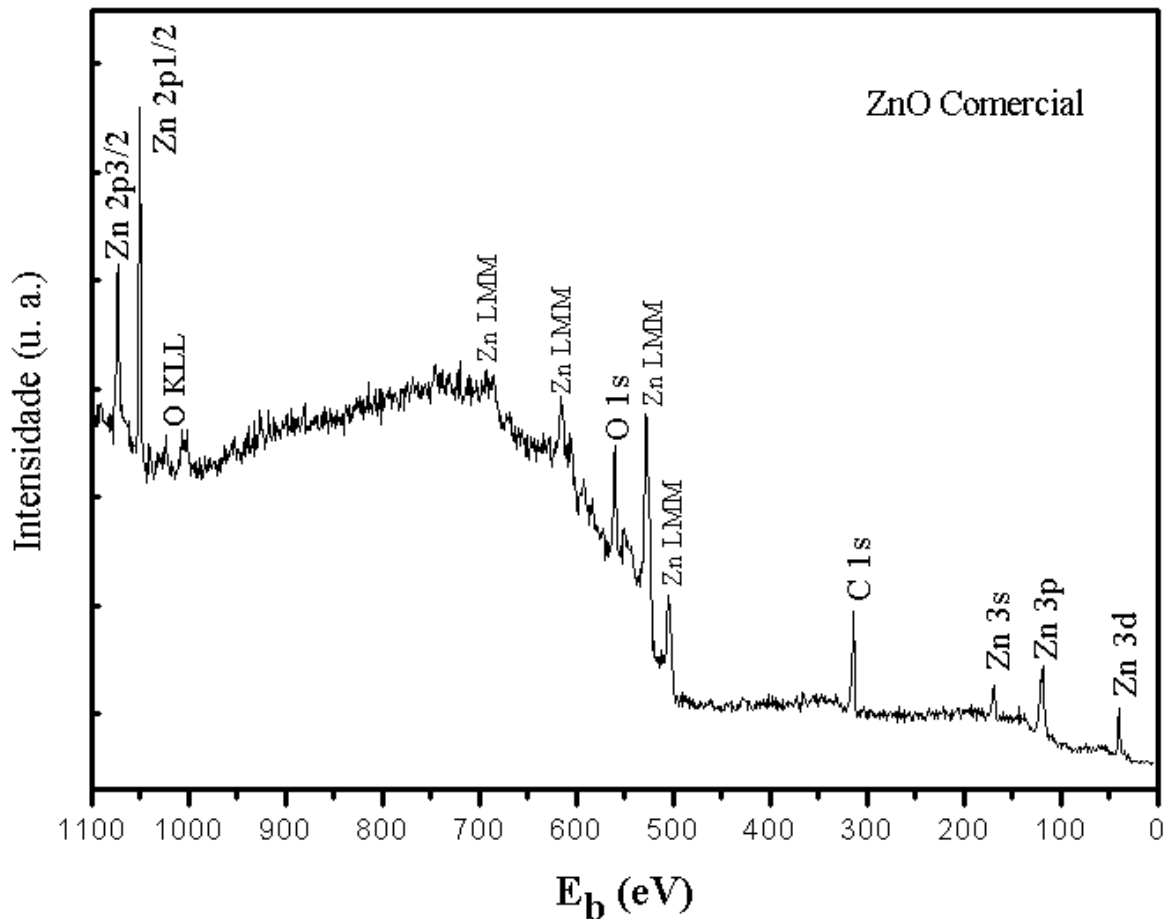


Figura 29. Varredura longa da amostra de ZnO comercial.

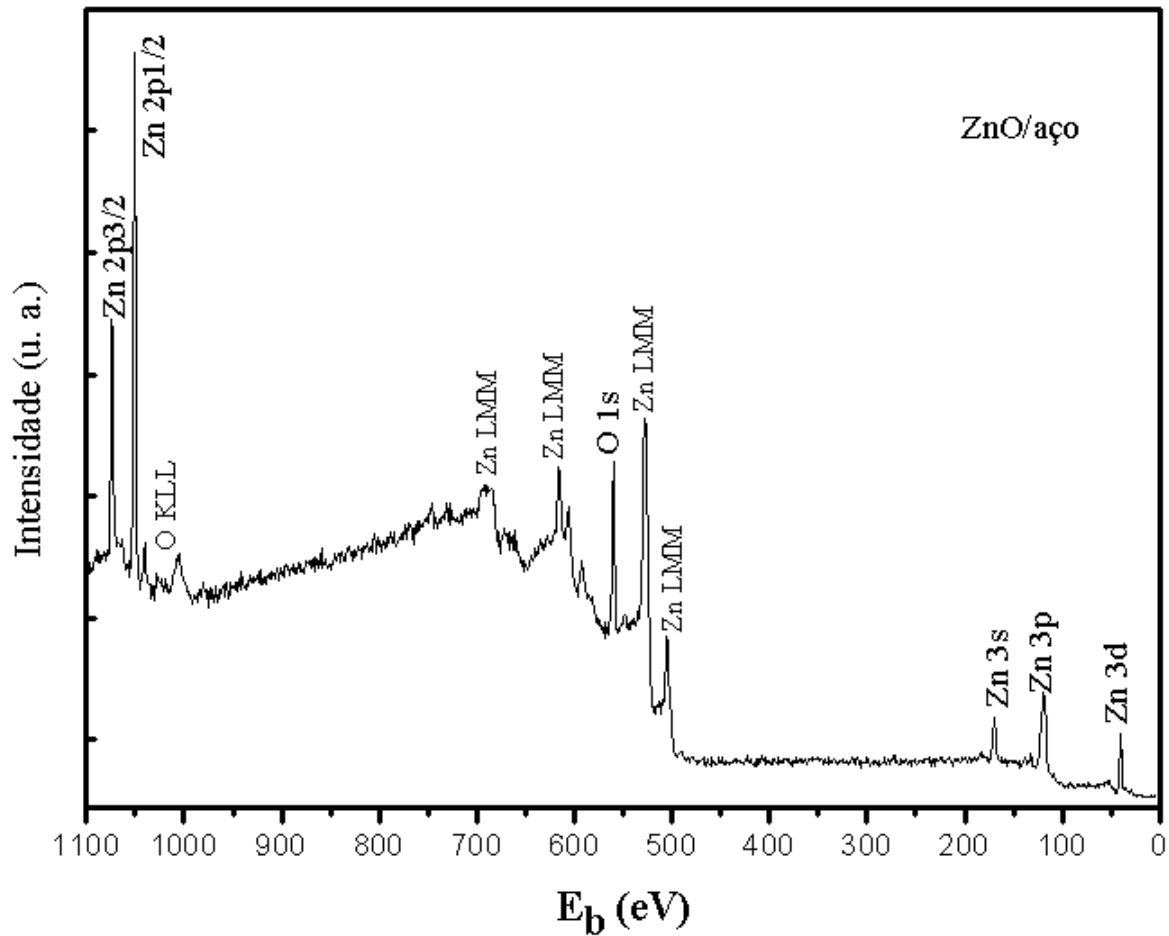


Figura 30. Varredura longa da amostra de ZnO depositada sobre o aço inoxidável.

Na figura 31, está apresentado a região do Zn 2p das amostras de ZnO comercial e ZnO sobre aço. A energia de ligação encontrada para o pico Zn 2p_{3/2} da amostra de ZnO comercial foi de 1021 eV, enquanto que, para a amostra de ZnO depositada sobre o aço inoxidável foi de 1021,5 eV. Podemos associar ambos valores de E_b à ligações Zn-O, características do ZnO.

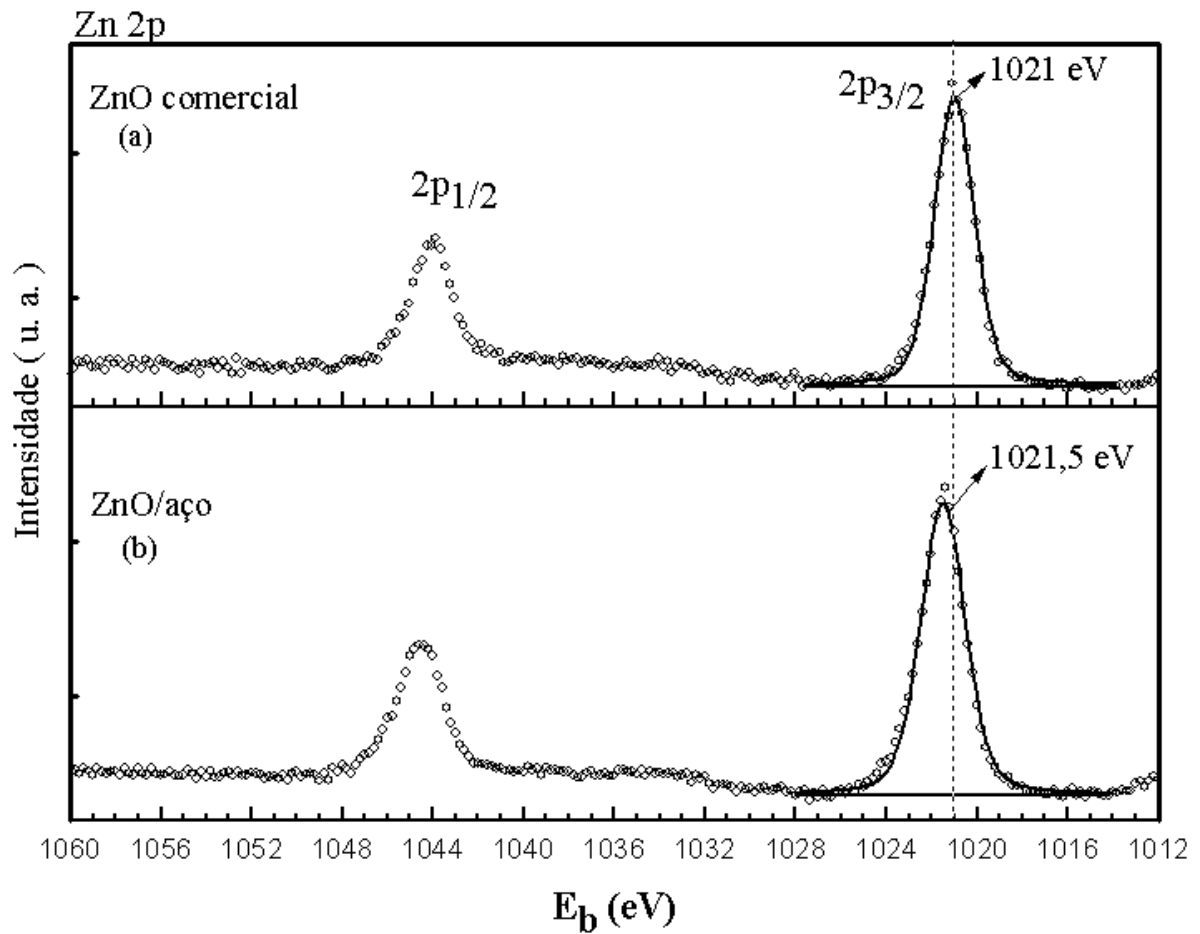


Figura 31. Espectro de XPS da região do Zn 2p: (a) amostra ZnO comercial e (b) amostra de ZnO/aço. Com os valores de ajuste para $2p_{3/2}$.

Na figura 32, são apresentados os espectros que correspondem a região do O 1s da amostra de ZnO comercial e da amostra de ZnO sobre aço. Para a amostra de ZnO comercial (Fig. 32 (a)) foram observadas duas componentes para o pico do O 1s, uma delas com energia de ligação de 531,8 eV e a outra de 530,1 eV. Para o ZnO depositado sobre o aço (Fig. 32 (b)), observa-se apenas uma componente para o oxigênio, com energia de ligação de 531,3 eV.

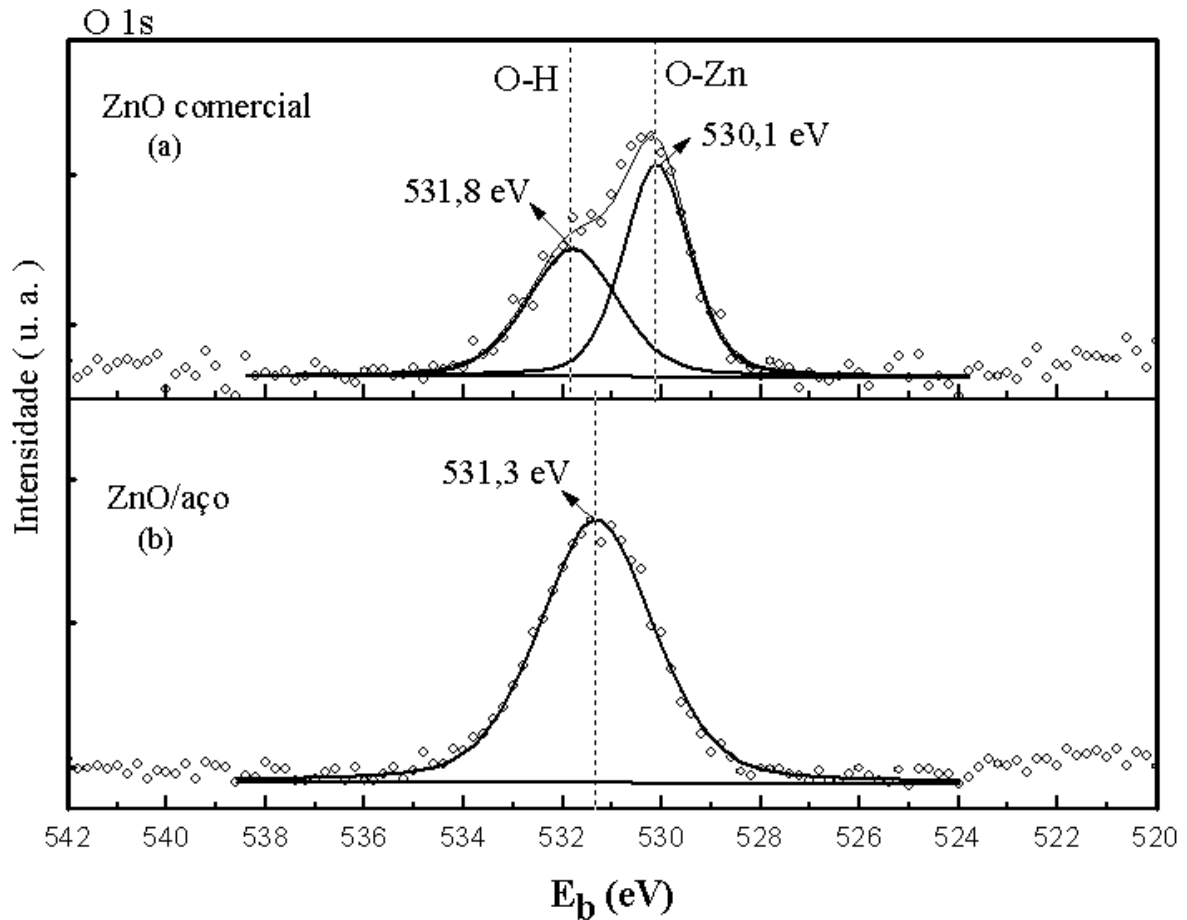


Figura 32. Espectro de XPS da região do O 1s: (a) amostra ZnO comercial e (b) amostra de ZnO/aço.

De acordo com trabalhos encontrados na literatura, a componente em 531,8 eV é associada a ligações O-H, e está relacionada com moléculas de água adsorvidas na superfície de ZnO. A componente presente em 530,1 eV corresponde aos átomos de oxigênio ligados ao Zn no ZnO [24, 55, 56]. Na amostra de ZnO/aço, foi observada apenas a componente associada a O-H do ZnO ligado a moléculas de água. A presença desta componente é atribuída ao fato das amostras serem preparadas através do método hidrotérmico.

Ao compararmos a amostra de ZnO/aço com o ZnO comercial há uma diminuição de 0,5 eV na energia de ligação da componente (O-H) do O 1s. Entre as componentes do Zn 2p também há uma diminuição de 0,5 eV do ZnO comercial para a amostra de ZnO sobre

aço. Esta diferença pode estar relacionada com a morfologia das amostras, pois a amostra de ZnO/aço é composta de nanocolunas bem orientadas, com diâmetro médio de aproximadamente 250 nm.

Na amostra de ZnO/aço foi realizado um desbaste iônico com íons de argônio de energia 4 KeV, com incidência normal a superfície da amostra durante 4 minutos. O objetivo é remover as camadas mais superficiais da amostra.

Na figura 33 são representados os espectros da região do Zn 2p para a amostra de: (a) ZnO comercial, (b) ZnO/aço e em (c) ZnO/aço após desbaste iônico. Após o desbaste iônico a componente do Zn 2p_{3/2} das amostras de ZnO sobre aço mantiveram a mesma energia de ligação, indicando que o estado químico do Zn é o mesmo na superfície e no volume do filme.

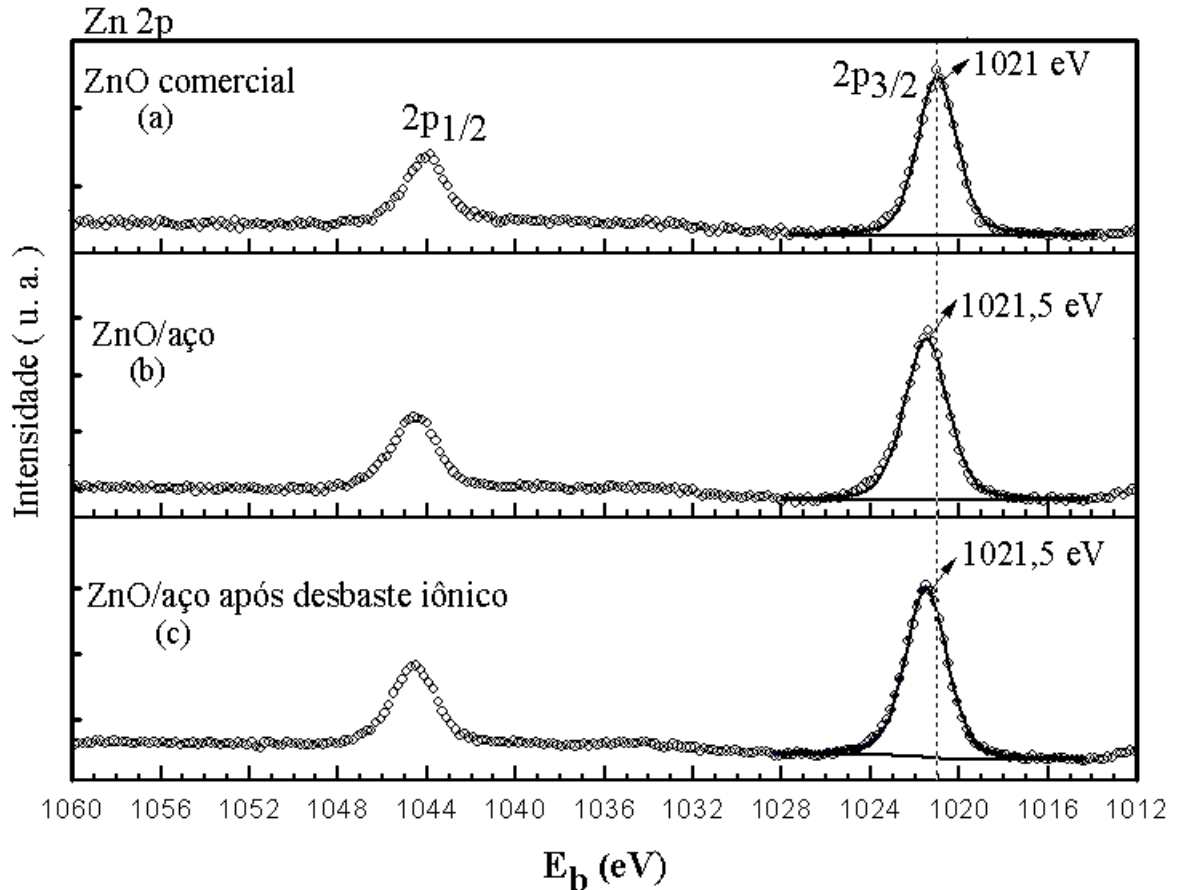


Figura 33. Espectro de XPS da região do Zn 2p: (a) ZnO comercial, (b) ZnO/aço e em (c) ZnO/aço após desbaste iônico.

ZnO/aço após desbaste iônico.

Na figura 34 mostramos a região do O 1s para as mesmas amostras. Observa-se que após o desbastamento iônico o pico do oxigênio aparece com duas componentes, uma com energia de ligação de 531,7 eV e a outra 530,5 eV. Dessa forma, as estruturas O-H que estavam presentes na amostra foram removidas parcialmente pelo desbaste iônico, e foi possível observar a outra componente. As diferenças de energias comparadas com as componentes do ZnO comercial se atribuem ao tipo de morfologia das amostras.

O desbaste iônico da amostra ZnO/aço mostra que a superfície das NCs possuem ligações O-H, provavelmente devido à presença de Zn(OH)_2 na parte externa das nanoestruturas, que pode ser água adsorvida no ZnO.

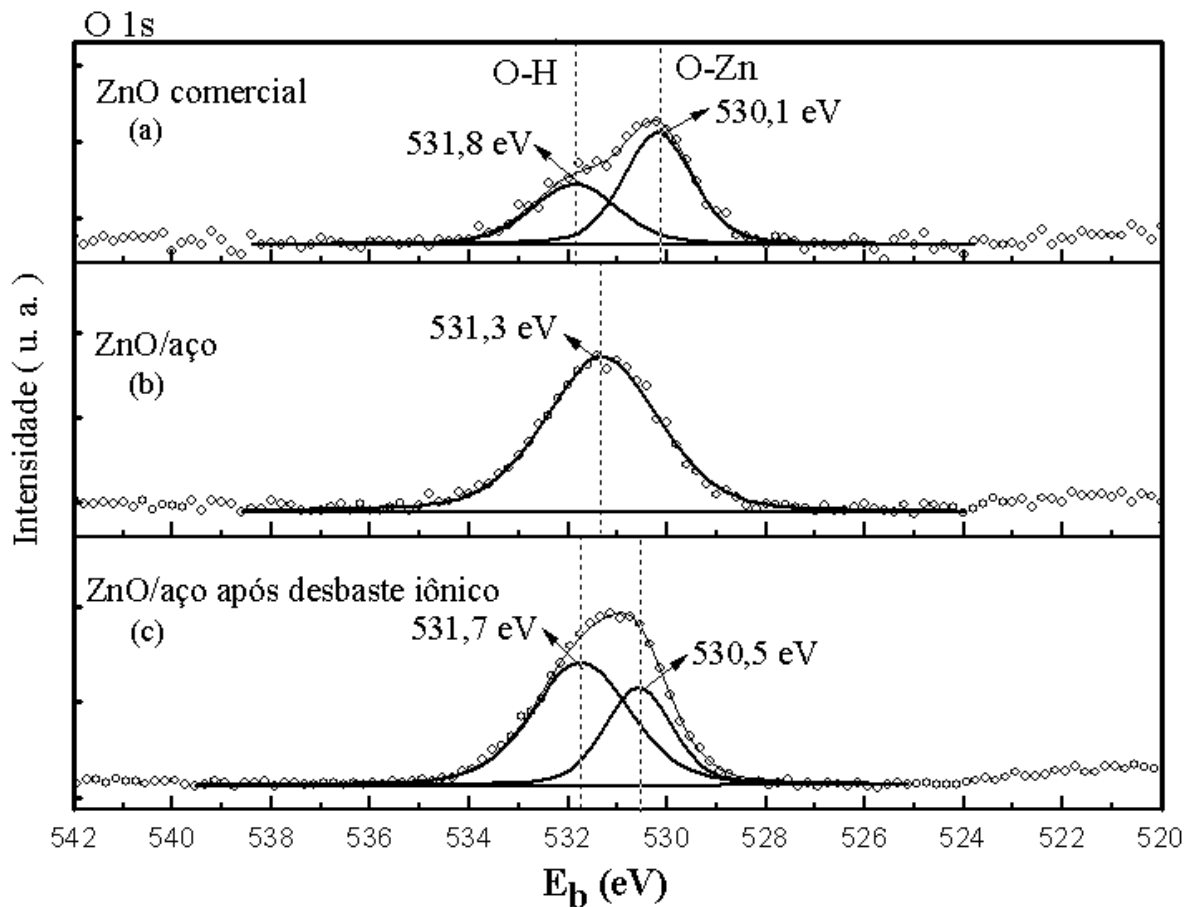


Figura 34. Espectro de XPS da região do O 1s: (a) amostra de ZnO comercial, (b) ZnO/aço e em (c) ZnO/aço após o desbaste iônico.

4.4 Voltametria Cíclica (VC)

A figura 35 apresenta os voltamogramas cíclicos do sistema aço/ZnO/GOx na presença (a) e na ausência de glicose (b). Estas curvas foram realizadas na faixa de potencial de -0,2 a 0,9 V e em várias velocidades de varredura de potencial.

Podemos observar que as voltametrias cíclicas com e sem glicose são bastante similares na forma. Observa-se, no entanto que na presença da glicose que a partir de -0,1 V até 0,9 V ocorre um aumento contínuo na corrente. Esse aumento de corrente está associado à reação de oxidação da glicose conforme a reação apresentada na seção 2.3 deste trabalho. Esse aumento é também verificado em função do aumento da velocidade de varredura de potencial.

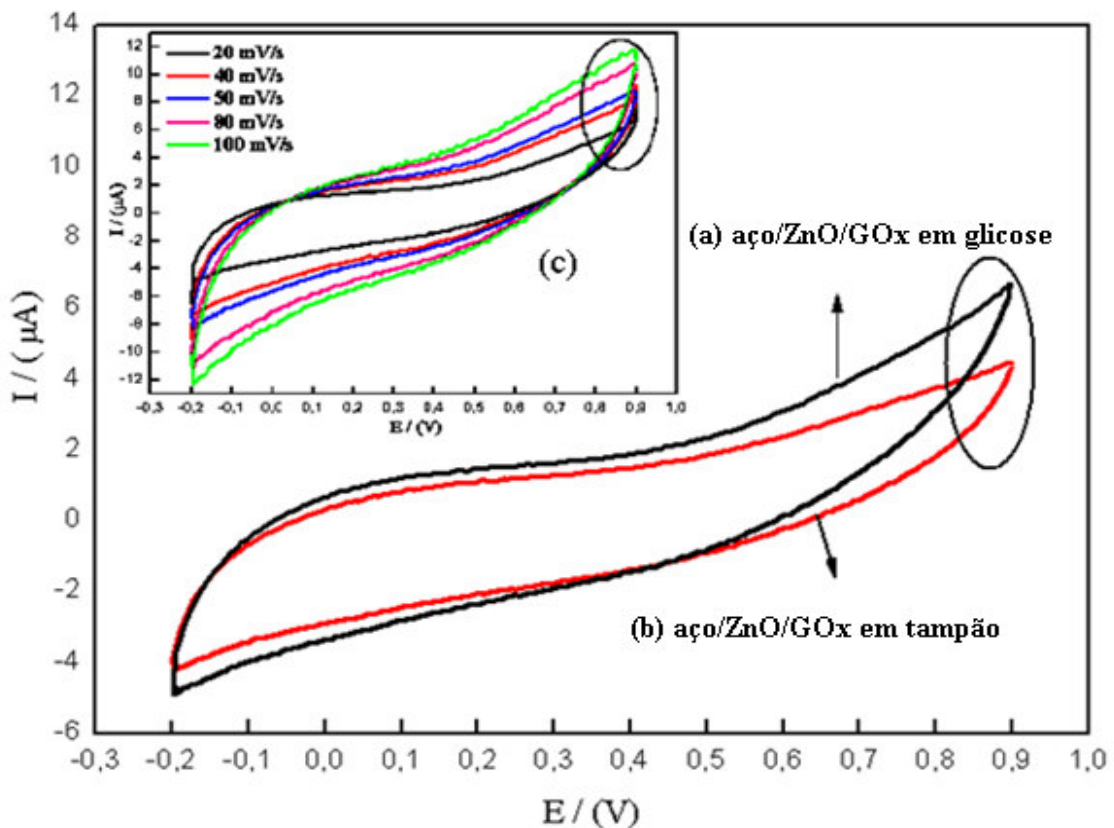


Figura 35. Voltamogramas dados pela corrente elétrica μA versus o potencial em Volts, para (a) aço/ZnO/GOx em solução com 3 mM de glicose, e (b) aço/ZnO/GOx em solução tampão.

As medidas foram feitas com velocidade de 20 mV/s. Em (c) voltamogramas nas velocidades 20, 40, 50, 80 e 100 mV/s da amostra de aço/ZnO/GOx em solução com 3 mM de glicose.

Na figura 36 temos os voltamogramas realizados com o eletrodo de aço/ZnO/GOx realizados em solução com diferentes concentrações de glicose. A curva em (a) corresponde a VC realizada na solução com 3 mM de glicose, e a (b) é a VC realizada na presença de 0,1 mM de glicose. Observa-se que a corrente diminui sensivelmente quando a voltametria é realizada com uma menor concentração de glicose.

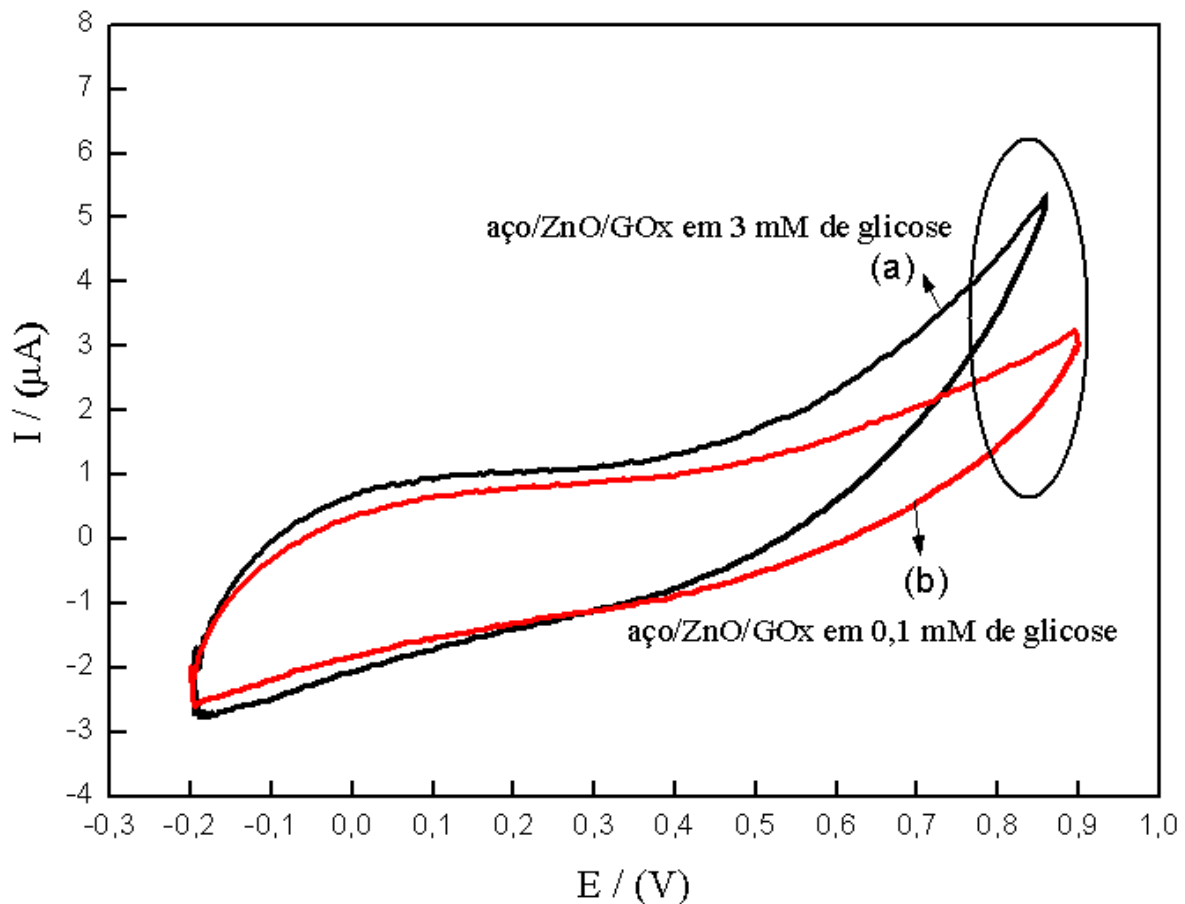


Figura 36. Voltamogramas do eletrodo de aço/ZnO/GOx medidos com a velocidade de 10 mV/s: (a) 3 mM de glicose, e (b) 0,1 mM de glicose.

Cabe ressaltar que o comportamento observado deste biosensor está de acordo com resultados relatados em publicações recentes [1, 20-22].

Na figura 37 é representado um desenho esquemático ilustrativo da imobilização da proteína glicose oxidase nas nanocolunas de ZnO crescidas sobre o substrato de aço inoxidável. Essa figura mostra o modelo que melhor representa o sensor desenvolvido nesse trabalho.

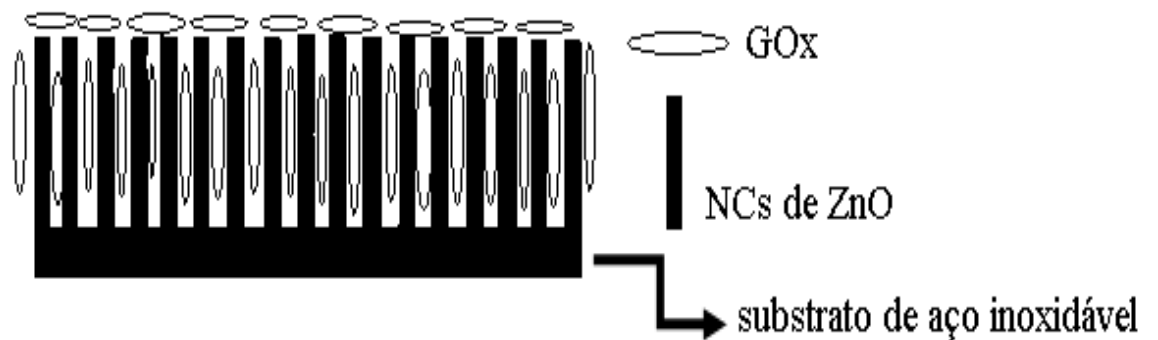


Figura 37. Desenho esquemático das nanocolunas de ZnO crescidas sobre o substrato de aço inoxidável, indicando que GOx está imobilizada nas nanocolunas de ZnO.

CAPÍTULO 5

Conclusões

A partir dos resultados obtidos pelas técnicas de caracterização (MEV, DRX, XPS) podemos afirmar que preparamos filmes de ZnO nanoestruturado na forma de nanocolunas (NCs), altamente orientadas.

Testes eletroquímicos mostraram que o sistema aço/ZnO/GOx é sensível à presença de glicose em solução aquosa. Desta forma, com este trabalho de dissertação, conseguimos desenvolver um protótipo de um biosensor de glicose.

6 Referências Bibliográficas

- [1]. WANG, J. et al. Zinc Oxide nanocomb biosensor for glucose detection. *Applied Physics Letters*, v. 88, 233106. June 2006.
- [2]. XU, C.X. et al. Growth and spectral analysis of ZnO nanotubes. *Journal of Applied Physics*, v. 103, pg. 094303. May 2008.
- [3]. HUANG, P. et al. ZnO hierarchical structures synthesized via hydrothermal method and their photoluminescence properties. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 489, pg. 614-619. September 2009.
- [4]. YASSITEPE, E. et al. Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of azo dye solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, v.198, pg.1-6. February 2008.
- [5]. WU, L. WU, Y. LU, W. Preparation of ZnO Nanorods and optical characterizations. *Physica E*, v. 28, pg. 76-82. April 2005.
- [6]. EISBERG, R. *Física Quântica*. Rio de Janeiro. Campus, 1979.
- [7]. KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications. *Phys. Stat. Sol.v*, 244. Pg. 3027-3073. June 2007.
- [8]. http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide, acesso em: 19/11/2009.
- [9]. YANG, X. et al. Quasi-aligned ZnO nanotubes grown on Si substrates. *Applied Physics Letters*, v.87, pg. 093110. August 2005.
- [10]. BAE, Y. et al. Heterostructures of ZnO Nanorods with Various One-Dimensional Nanostructures. *J. Phys. Chem. B*, v. 108, pg. 12318-12326. June 2004.

- [11]. WANG, Z. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *J. Phys: Condens. Matter*, v.16. June 2004.
- [12]. NOGUEIRA, R. JARDIM, W. A Fotocatálise Heterogênea e sua Aplicação Ambiental. *Química Nova*, v. 21. 1998.
- [13]. HERRMANN, J. Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants. *Catalysis Today*, v. 53, pg. 115-129. 1999.
- [14]. HARIHARAN, C. Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: Revisited. *Applied Catalysis A: General*, v.304, pg. 55–61. March 2006.
- [15]. WANG, Y. et al. Improved enzyme immobilization for enhanced bioelectrocatalytic activity of glucose sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v.136, pg.332-337. 2009.
- [16]. ZHANG, X. GUO, Q. CUI, D. Recent Advances in Nanotechnology Applied to Biosensors. Review. *Sensors*, 2009.
- [17]. LIU, X. et al. Aligned ZnO nanorods: A useful film to fabricate amperometric glucose biosensor. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 74, pg.154-158. July 2009.
- [18]. SUN, X. WANG, J. Wei, A. Zinc Oxide Nanostructured Biosensor for Glucose Detection. *J. Mater. Sci. Technol*, v.24. January 2008.
- [19]. REN, X. et al. Zinc oxide nanoparticles/glucose oxidase photoelectrochemical system for the fabrication of biosensor. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 334, pg. 183-187. March 2009.
- [20]. WEI, A. et al. Enzymatic glucose biosensor based on ZnO nanorod array grown by hydrothermal decomposition. *Applied Physics Letters*, v. 89, 123902. September 2006.
- [21]. <http://www.google.com.br/imgres>. Acesso em 12/04/2010.
- [22]. YANG, K. et al. ZnO Nanotube Arrays as Biosensors for Glucose. *J. Phys. Chem. C*, v.

113, pg. 20169-20172. September 2009.

[23]. KONG, T. et al. An amperometric glucose biosensor based on the immobilization of glucose oxidase on the ZnO nanotubes. *Sensors and Actuators B*, v.138, pg. 344-350. January 2009.

[24]. HOU, X. et al. PEG-mediated synthesis of ZnO nanostructures at room temperature. *Materials Letters*, v. 61, pg. 2551–2555. October 2006.

[25]. GUANGTAO, Y. et al. Synchrotron radiation assisted MOCVD deposition of ZnO films on Si substrate. *Applied Surface Science*, v. 255, pg. 7695 –7699. May 2009.

[26]. WAGNER, R. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of single crystal Growth. *Applied Physics letters*, v. 4, pg.89 e 90. 1964.

[27]. VOSSEN, J. WERNER, K. *Thin Film Processes II*. 1991.

[28]. SANDANA, V. et al. Comparison of ZnO nanostructures grown using pulsed laser deposition, metal organic chemical vapor deposition, and physical vapor transport. *J. Vac. Sci. Technol. B* 27 (3), May/Jun 2009.

[29]. OKADA, T. et al. Synthesis of Vertically-Aligned ZnO Nanowires by Nanoparticle-Assisted Pulsed Laser Deposition and Their Application to Photo-Devices. *The Review of Laser Engineering*. January 2008.

[30]. ZENG, J. et al. Effect of deposition conditions on optical and electrical properties of ZnO films prepared by pulsed laser deposition. *Applied Surface Science*, v. 197-198, pg. 362-367. 2002.

[31]. PIRES, P.M. *Semicondutores Magnéticos Diluídos*. IF-UFRJ.

[32]. MARTINI, S. et al. *Crescimento epitaxial por feixe molecular: Da Física ao Dispositivo*. IF-USP. 2006.

- [33]. LI, Q. et al. Controllable growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method. *Applied Surface Science*. V.256, pg.1698-1702. 2010.
- [34]. TIEKUN, J. Controlling Growth of ZnO Nanostructures Via a Solution Route. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater*. April 2009.
- [35]. RABENAU, A. The Role of Hydrothermal Synthesis in Preparative Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* V. 24, pg. 1026-1040. 1985.
- [36]. WU, Y. et al. Low-Temperature Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles. *Journal Applied Ceramic Technology*, v. 3, pg. 272-278. 2006.
- [37]. PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 1 .ed. New York: Springer. 2005, 703 p.
- [38]. KITTEL, C. *Introdução à Física do Estado Sólido*. 5ª ed. Rio de Janeiro. Guanabara, 1978.
- [39]. LIMA, M. *Técnicas de Análise dos Materiais*. INFRA. 2007.
- [40]. DEDAVID, B. *Microscopia Eletrônica de Varredura - aplicações e preparação de amostras*. EdiPUCRS. Porto Alegre 2007.
- [41]. MALISKA, A. *Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise*. Florianópolis
- [42]. RESNICK, R. HALLIDAY, D. WALKER, J. *Fundamentos de Física*. 4ª ed. Rio de Janeiro. 2003.
- [43]. FADLEY, C. X-ray photoelectron spectroscopy: From origins to future directions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, v. 601, pg. 8-31. January 2009.
- [44]. WATTS, J. WOLSTENHOLME, J. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. New York. Wiley. 2003

- [45]. ROZENBERG, I. Química Geral. São Paulo. Edgard Blucher. 2002.
- [46]. CZANDERNA, A.W. Methods of Surface Analysis. Amsterdam. New York. 1975.
- [47]. DUKE, P. Synchrotron Radiation. Oxford Science Publications. New York. 2000.
- [48]. http://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_de_fotoelétrons_excitados_por_raios_X. Acesso em 17/12/2009.
- [49]. SHRIVER, D. ATKINS, P. Química Inorgânica. 4ª Ed. Porto Alegre. Bookman. 2008.
- [50]. KOZAN, J. Microsensor para Glicose Integrada a Catéter. Disponível em: <http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis>. Acesso em: 01/12/2009.
- [51]. PDF Database - Programa PCPDFwin Versão 2.1 – JCPDS-ICDD em CD-ROM.
- [52]. WANER, C. et al. Handbook of x-ray photoelectron Spectroscopy. U.S.A. 1979.
- [53]. TAK, Y. YONG, K. Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Using a Novel Solution Method. J. Phys. Chem. B, v. 109, pg. 19263-19269. August 2005.
- [54]. YANG, J. et al. Oriented growth of ZnO nanostructures on different substrates via a hydrothermal method. Journal of Alloys and Compounds, v.489, pg. 51-55. September 2009.
- [55]. HOU, X. ZHOU F, LIU, W. A facile low-cost synthesis of ZnO nanorods via a solid-state reaction at low temperature. Materials Letters, v.60, pg. 3786-3788. April 2006.
- [56]. ZHOU, X. et al. Microscale sphere assembly of ZnO nanotubos. Materials Research Bulletin, v. 43, pg. 2790-2798. October 2007.