



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
CAMPUS UNIVERSITÁRIO DO BAIXO TOCANTINS
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E TECNOLOGIA
CURSO DE LICENCIATURA PLENA EM FÍSICA

ALEX DA CUNHA CAMPOS

Caracterização de Nanofios de ZnO Sintetizados pelo Método de Oxidação Térmica

ABAETETUBA – PA

2019

ALEX DA CUNHA CAMPOS

Caracterização de Nanofios de ZnO Sintetizados pelo Método de Oxidação Térmica

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado à Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário do Baixo Tocantins, como requisito final para obtenção do grau de Licenciado Pleno em Física, sob orientação do Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca.

ABAETETUBA – PA

2019

Caracterização de Nanofios de ZnO Sintetizados pelo Método de Oxidação Térmica

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado e aprovado, para a obtenção do título de Licenciado Pleno em Física pelo corpo docente da Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia da Universidade Federal do Pará, Campus Universitário do Baixo Tocantins.

Abaetetuba, 26 de Junho de 2019.

Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca (UFPA)

Orientador

Prof. Dr. Marcos Allan Leite dos Reis (UFPA)

Examinador

Prof. Dr. Flavio Vargas Andrade (UFPA)

Examinadora

Dedico a todos que de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial a minha Mãe Celina Nogueira da Cunha e minha amiga Emili Nicoly Costa Lima.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer ao **Prof. Dr. Gabriel Adolfo Cabrera Pasca**, que para mim antes de ter sido meu orientador foi um grande amigo que adquiri nessa caminhada. Obrigado pelas boas discussões em relação ao trabalho e também pelos conselhos que me foram dados.

Aos meus amigos da turma de Física 2015 e do grupo de pesquisa de Materiais Nano e Microestruturados da Amazônia: **Renata Viana Santos, Suzilene Vasconcelos dos Santos, Crystian Willian Campos da Silva** pelas conversas, ajuda, conhecimentos compartilhados e momentos de descontração (Hora do Poema).

Agradeço aos meus pais, **Celina Nogueira da Cunha e Raimundo Nonato de Souza Campos** por me incentivarem a nunca desistir de meus objetivos.

Dedico um agradecimento todo especial à minha melhor amiga **Emili Nicoly Costa Lima**, devido ao apoio e por ter sido a torcedora nº 1 pelo meu sucesso.

Agradeço a todo o pessoal do **Laboratório de Nanomanipulação** do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará pela caracterização morfológica de DRX, MEV e EDS.

Ao restante, se me esqueci de **vocês** que estão lendo este texto, apenas lhes digo:

– OBRIGADO!

"Os princípios da física, pelo que eu posso perceber, não falam contra a possibilidade de manipular as coisas, átomo por átomo. Não seria uma violação da lei; é algo que, teoricamente, pode ser feito, mas que, na prática, nunca foi levado a cabo porque somos grandes demais".

(Richard Feynman).

RESUMO

O estudo de métodos de síntese e das propriedades físicas de óxidos de metais de transição nanoestruturados tem atraído grande interesse em pesquisa científica fundamental devido às potenciais aplicações tecnológicas. Dentre as várias abordagens de crescimento, o procedimento de oxidação térmica é considerado um método simples, eficiente e rápido que permite a obtenção de arranjos micro e nanoestruturados com tamanho e morfologia controlados. Em particular, a ocorrência de nanoestruturas alongadas (com comprimentos maiores que 10 μm e diâmetros menores que 100 nm) é pouco mencionada na literatura quando este método é usado. Neste estudo, nanofios de Óxido de Zinco (ZnO) foram obtidos a partir da oxidação térmica de placas de Zinco Metálico (Zn) em temperaturas acima do ponto de fusão do metal ($T_F \sim 420\text{ }^\circ\text{C}$). A caracterização estrutural, morfológica e da composição elementar foi feita através das técnicas de Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), respectivamente. Realizou-se também medidas de Espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP) com o intuito de se obter informações relacionadas aos defeitos e impurezas nas amostras sintetizadas. Especificamente, para a amostra submetida a temperatura de 620 $^\circ\text{C}$, com taxa de aquecimento de 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$, observou-se o crescimento de nanofios longos com diâmetro médio de 74 nm, comprimentos de $\sim 60\text{ }\mu\text{m}$ e alta densidade populacional. Os resultados obtidos a partir do aquecimento de outras amostras em diferentes taxas de aumento de temperatura indicam que este parâmetro é determinante no ajuste da morfologia, tamanho e densidade dos nanofios de ZnO. O mecanismo de crescimento dessas nanoestruturas alongadas é atribuído tanto aos processos de difusão induzidos por estresse quanto a dinâmica vapor-sólido da atmosfera rica em moléculas de zinco. As Medidas DRX mostram padrões para ZnO e Zn metálico com orientação preferencial, enquanto que as medições de CAP usando o ^{111}In (^{111}Cd) indicam que os núcleos de prova substituem apenas as posições cristalográficas do Zn no zinco metálico (orientado preferencialmente). Em amostras aquecidas à 820 e 1000 $^\circ\text{C}$, o DRX exibe apenas um padrão de ZnO. Em contrapartida, os espectros de CAP continuam mostrando núcleos de prova apenas em sítios metálicos de Zn, indicando a presença de regiões finas de Zn altamente orientadas confinadas entre grãos de ZnO, mesmo após longos períodos de oxidação. Estes resultados mostram um forte potencial da espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada para revelar regiões metálicas confinadas e sua orientação na matriz de óxidos, mesmo quando sua concentração é extremamente pequena para que o DRX seja capaz de detectá-las.

Palavras-chave: Metais de Transição, Oxidação Térmica e Nanofios de ZnO.

ABSTRACT

The study of synthesis methods and physical properties of nanostructured transition metal oxides has attracted great interest in fundamental scientific research due to its potential technological applications. Among the various growth approaches, the thermal oxidation procedure is considered a simple, efficient and fast method that allows the obtaining of micro and nanostructured arrangements with controlled size and morphology. In particular, the occurrence of elongated nanostructures (with lengths greater than 10 μm and diameters less than 100 nm) is little mentioned in the literature when this method is used. In this study, long zinc oxide (ZnO) nanowires were obtained from the thermal oxidation of zinc metal plates (Zn) at temperatures above the melting point of the metal ($T_F \sim 420^\circ\text{C}$). The structural, morphological and elemental-composition characterization was performed through X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Dispersive Energy Spectroscopy (EDS) techniques, respectively. Measurements of γ - γ Perturbed Angular Correlation Spectroscopy (PAC) were also carried out to obtain information related to the defects and impurities in the synthesized samples. Specifically, for a sample submitted to a temperature at 620 $^\circ\text{C}$ with a heating rate of 20 $^\circ\text{C min}^{-1}$ the growth of long nanowires with a mean diameter of 74 nm, lengths of $\sim 60 \mu\text{m}$ and high population density was observed. The results obtained from the heating of other samples at different rates increase of temperature indicate that this parameter is determinant in the adjustment of the morphology, size and density of ZnO nanowires. The growth mechanism of these elongated nanostructures is attributed to both by stress-induced diffusion processes and the vapor-solid dynamics of the atmosphere rich in zinc molecules. XRD measurements show patterns for ZnO and metallic Zn with preferred orientation, whereas PAC measurements using ^{111}In (^{111}Cd) indicate that the probe nuclei replace only the Zn crystallographic positions on metal zinc (oriented preferably). In samples heated to 820 and 1000 $^\circ\text{C}$, the DRX exhibits only a ZnO pattern. In contrast, PAC spectra continue to showing probe nuclei only at metallic Zn sites, indicating the presence of highly oriented Zn fine regions confined between ZnO grains, even after long periods of oxidation. These results show a strong potential of perturbed γ - γ Angular Correlation spectroscopy to reveal confined metallic regions and their orientation in the oxides matrix even when their concentration is extremely small for that XRD is able to detect them.

Key-words: Transition Metals, Thermal Oxidation and ZnO Nanowires.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Tipo de estruturas cristalinas do Zn e que o ZnO pode formar.....	17
Figura 2 – Diagrama esquemático da interface óxido-metal e óxido-atmosfera.....	20
Figura 3 – Diagramas esquemáticos de quatro possíveis mecanismos de transporte de íons na reação de oxidação.....	21
Figura 4 – Cinética de formação de nanofios de ZnO através do método de oxidação térmica...22	
Figura 5 – Interação Elétron-Amostra.....	25
Figura 6 – Desenho esquemático dos componentes básicos do Microscópio Eletrônico de Varredura.....	26
Figura 7 – Volume de interação.....	27
Figura 8 – Dedução da equação de Bragg: esquema da difração de raios-X em dois planos paralelos de uma rede cristalina.....	29
Figura 9 – Princípios básicos da Correlação Angular γ - γ Perturbada. Precessão do spin produzida pela interação dos momentos nucleares com os campos extra nucleares.....	30
Figura 10 – Esquema do decaimento dos núcleos de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$	31
Figura 11 – Equipamentos utilizados para realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura.....	35
Figura 12 – Sistema de Difração de Raios-X.....	36
Figura 13 – Após a detecção de γ_1 , a eletrônica seleciona os spins que apontam para o mesmo sentido do spin do núcleo que o emitiu.....	37
Figura 14 – Arranjo Experimental CAP.....	38
Figura 15 – Imagens MEV de nanofios ZnO cultivados em placas de Zn por oxidação térmica com diferentes taxas de aumento de temperatura.....	40
Figura 16 – Imagens MEV de diferentes regiões da amostra (S_2).....	41
Figura 17 – Imagens MEV (alta resolução) de diferentes regiões da amostra (S_2).....	42
Figura 18 – Layout da geometria para medições de CAP e Espectros de rotação do spin resultante $R(t)$, juntamente com a correspondente transformada de Fourier (TFR).....	45
Figura 19 – Padrões de difração de raios-X.....	46
Figura 20 – Espectros de Rotação do Spin Resultante para amostra (S_4), Esboço da posição das amostras no plano do detector e dependência da frequência quadrupolar com a temperatura....	48

LISTAS DE ABREVIATURAS

B _{hf}	Campo Hiperfino Magnético
BSE	Elétrons Retroespalhados
CAP	Espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada
CE	Captura Eletrônica
DRX	Difração de Raios-X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
GCE	Gradiente de Campo Elétrico
IH	Interação Hiperfina
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
SE	Elétrons Secundários
T _F	Temperatura de Fusão

LISTA DE SÍMBOLOS

μm	Micrometros
μN	Magneton Nuclear
\AA	Angstrom
b	Barn
eV	elétron Volt
min	Minutos
nm	Nanômetros
ns	Nano-Segundos
$^{\circ}\text{C}$	Grau Celsius
Q	Momento de Quadrupolo Elétrico
R(t)	Espectro de Rotação do Spin Resultante
V_Q	Frequência de acoplamento quadrupolar
Zn	Zinco Metálico
ZnO	Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	13
1.1 Objetivos	14
1.1.1 Objetivo Geral	14
1.1.2 Objetivos Específicos	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1 Nanoestruturas de Óxidos de Metais de Transição	16
2.2 Óxido de Zinco	17
2.3 Métodos de Síntese de Nanoestruturas – Oxidação Térmica.....	18
2.4 Cinética de Formação de Nanofios de ZnO Através do Método de Oxidação Térmica	19
3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS.....	24
3.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)	24
3.1.1 Interação Elétron-Amostra	25
3.1.2 Princípio de Funcionamento.....	26
3.1.3 Microanálise de Raios-X	27
3.2 Difração de Raios-X (DRX).....	28
3.3 Correlação Angular γ-γ Perturbada (CAP).....	30
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL	34
4.1 Síntese de Amostras de Nanofios de ZnO	34
4.1.2 Parâmetros (Temperatura, Taxa de Aquecimento e Tempo de Reação)	34
4.2 Caracterização das Amostras	35
4.2.1 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).....	35
4.2.2 Medidas de Difração de Raios-X (DRX)	36
4.2.3 Medidas de Correlação angular γ - γ Perturbada (CAP)	37
4.2.3.1 Inserção dos Núcleos de Prova nas Amostras.....	38
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
5.1 Procedimento de oxidação térmica: morfologia.....	39
5.2 Resultados de Espectroscopia de Correlação Angular γ-γ Perturbada	44
5.2.1 Resultados complementares de Difração de Raios-X.....	45
5.2.2 Espectros de Rotação do Spin a Altas Temperaturas	47
6 CONCLUSÕES.....	50
REFERÊNCIAS	51

1 INTRODUÇÃO

As nanoestruturas unidimensionais baseadas em óxidos a partir de metais de transição apresentam um conjunto propriedades únicas que não são observadas em materiais de dimensões convencionais ou macroscópicas [1]. Essas características são atribuídas: (1) à alta razão superfície-volume, resultando em uma grande reatividade e um aumento significativo da sensibilidade; (2) confinamento quântico; (3) prevalência de fenômenos interfaciais e (4) sistemas organizados e bem definidos [2]. O impacto que os nanomateriais podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente justifica a considerável atenção que essas estruturas têm recebido nos últimos anos. Neste sentido, espera-se que o avanço da ciência e tecnologia em nano-escala estimule não apenas a exploração de novos fenômenos e teorias, mas também conduza a uma revolução industrial, se tornando a nova força motora do crescimento econômico deste século [3].

O óxido de Zinco (ZnO) é um semiconductor que tem se mostrado um dos materiais mais promissores em nanotecnologia devido a suas propriedades - químicas, ópticas, mecânicas, elétricas e magnéticas – que dependem da sua microestrutura e são determinadas principalmente pela morfologia e tamanho deste material. As técnicas e condições de síntese empregadas permitem a obtenção das mais diversas configurações hierárquicas de nanoestruturas de ZnO conhecidas até o momento [4].

Em particular, nanofios de óxido de zinco têm recebido muita atenção por causa das suas características fascinantes como biocompatibilidade, biodegradabilidade e biossegurança, não apenas para fins médicos, mas também para outras aplicações como sensores de gás, dispositivos opto-eletrônicos e foto-catalisadores [5]. A flexibilidade química e a unidimensionalidade dos nanofios os tornam fontes ideais de luz laser miniaturizadas que podem ser usadas em computação óptica, armazenamento de informações e microanálise - matrizes de nanofios de ZnO, com emissão de laser ultravioleta a temperatura ambiente foram demonstradas [6]. Nanofios também tem um grande potencial para serem usados como nanogeradores piezoelétricos. Um bom exemplo disso é um trabalho relatado na literatura, onde matrizes piezoelétricas de nanofios de ZnO foram utilizadas para converter energia mecânica em energia elétrica [7].

Sabe-se que a presença de defeitos e impurezas, mesmo em concentrações muito pequenas, podem afetar significativamente as propriedades ópticas e elétricas de materiais semicondutores [8,9]. Em nanoestruturas, à alta razão superfície-volume contribui para o aumento de defeitos que podem atuar como sítios ativos de grande importância para algumas

aplicações como fotocatalise, realce em sensores de gás, entre outras relatadas na literatura [10-12]. Portanto, interpretar o papel dos defeitos e impurezas é indispensável para entender as propriedades físicas envolvidas. Neste sentido, a Espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP), técnica local baseada em Interações Hiperfinas¹, torna-se uma ferramenta precisa para determinar propriedades físicas e químicas dentro de uma faixa atômica, pois permite obter informações relacionadas a defeitos, interações de impureza-hospedeiro e clusters diluídos em diferentes materiais [13-14].

Neste estudo, nanofios de ZnO foram obtidos a partir da oxidação térmica de placas de Zn em atmosfera ambiente. As amostras sintetizadas foram caracterizadas através das técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP). Nossos resultados revelam que o crescimento dos nanofios e a formação de outras arquiteturas nas pontas dos mesmos é influenciado diretamente pelos parâmetros: temperatura, taxa de aquecimento e resfriamento, tempo de reação e atmosfera de oxidação. Toda a discussão sobre a formação das amostras nanoestruturadas compara as etapas envolvendo a migração induzida por estresse e a dinâmica vapor-sólido da atmosfera rica em moléculas de Zn. Além disso, será mostrado que a Espectroscopia de CAP pode ser usada para identificar e quantificar regiões metálicas confinadas e sua orientação em matrizes de óxidos, mesmo quando sua concentração for extremamente pequena para que o DRX seja capaz de detectá-las.

1.1 Objetivos

1.1.1 Objetivo Geral

O presente estudo teve como objetivo geral a síntese e o estudo sistemático de parâmetros estruturais, morfológicos e hiperfinos (Gradiente de campo elétrico - GCE) em óxidos semicondutores nanoestruturados obtidos a partir da oxidação térmica de placas de Zinco (Zn).

1.1.2 Objetivos Específicos

- Desenvolver uma metodologia experimental que possibilite a obtenção de óxido de zinco (ZnO), com uma alta densidade de nanofios na superfície, através de tratamentos térmicos em temperaturas acima do ponto de fusão do Zn ($T_F \sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$);

¹ São aquelas entre multipolos nucleares magnéticos e elétricos, ocorrendo entre os núcleos de prova e os campos eletromagnéticos externos aos núcleos, gerados pelos elétrons e íons de sua vizinhança.

- Caracterização estrutural, morfológica e da composição elementar por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS);
- Realizar medidas de Espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP) com o intuito de se obter informações relacionadas aos defeitos e impurezas nas amostras sintetizadas.

O presente trabalho encontra-se subdividido em 6 tópicos. O primeiro, já apresentado, consiste na introdução que aborda de forma clara e objetiva a relevância do estudo, objetivo geral e específicos.

No tópico 2 é realizada uma revisão bibliográfica sobre nanoestruturas de óxidos de metais de transição com ênfase na síntese de nanofios com morfologias e propriedades controladas. Além disso, são apresentadas as características, potenciais aplicações e estruturas cristalinas do óxido de zinco. A cinética de formação de nanofios de ZnO a partir da oxidação térmica de placas metálicas de Zn também é discutida ao final desta sessão

No tópico 3 é feita a descrição das técnicas experimentais - Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS) e Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP) - empregadas na caracterização estrutural, morfológica, da composição elementar e no estudo das interações hiperfinas nas amostras sintetizadas.

No tópico 4 é apresentada a metodologia usada tanto na preparação das amostras de nanofios de ZnO como para a realização das medidas de DRX, MEV, EDS e CAP. Além disso, também são descritos os equipamentos utilizados para obtenção dos dados experimentais.

No tópico 5 relata-se os principais resultados obtidos a partir do procedimento de oxidação térmica, acima do ponto de fusão do Zn metálico ($T_F \sim 420$ °C) e com diferentes taxas de aquecimento: 6, 20, 30 e 50 °C. Além disso, são apresentados também os resultados de CAP: espectros de rotação do spin resultante, $R(t)$, medidos a temperatura ambiente e em altas temperaturas.

No tópico 6 são apresentadas as principais conclusões acerca do estudo. Por fim, as referências.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Nanoestruturas de Óxidos de Metais de Transição

Nas últimas décadas o desenvolvimento de nanomateriais baseados em metais (AuCu, Ag), [15,16] semicondutores (Si, Ge, GaAs, PbS) [17-20] e óxidos a partir de metais de transição (CuO, ZnO, TiO, etc.) tem sido de grande interesse, não só para a obtenção de um melhor entendimento das propriedades físicas, mas também devido às potenciais aplicações tecnológicas [21-24].

Do ponto de vista científico, quando as dimensões de um material são reduzidas para escala nanométrica, os efeitos quânticos se tornam muito mais pronunciados alterando radicalmente as características físicas que divergem daquelas observadas em escala macroscópica. Essas propriedades físicas exclusivas fazem com que essas nanoestruturas sejam candidatas a impulsionar novas tecnologias, como na construção de uma diversidade de dispositivos cada vez mais complexos e miniaturizados. Essencialmente, a baixa dimensionalidade dos nanomateriais leva a um aumento na densidade de átomos em suas superfícies - devido à alta razão superfície-volume – que permite um confinamento quântico de elétrons, o que não é observado em materiais macroscópicos [25,26].

Nanoestruturas como nanopartículas, nanofitas, nanobastões, nanofios e sistemas hierárquicos têm sido sintetizados usando diferentes rotas físicas: Top-down (de cima para baixo) e/ou químicas: Bottom-up (de baixo para cima). As abordagens físicas dedicam-se à fabricação de nanomateriais a partir de outras estruturas maiores. Em contrapartida, nos métodos químicos as nanoestruturas são preparadas a partir de átomos ou moléculas individuais.

Em particular, a síntese de nanofios com morfologias e propriedades controladas, é atualmente um dos principais objetivos da nanociência² e nanotecnologia³. O baixo custo e a natureza abundante de seus precursores tornam os nanofios de óxido particularmente atraentes para aplicações que vão desde a coleta e armazenamento de energia até o fornecimento de medicamentos e terapia [27,28]. Além disso, os nanofios também apresentam potenciais aplicações em catálise [29], emissores de campo [30], sensores de gás [31], nanolasers [32] e aparelhos semicondutores [6,7]. Vale ressaltar que a utilização de nanoestruturas em sensores – não apenas nanofios, mas também nanotubos [33] e outras – tem se mostrado uma das

² **Nanociência:** fase da pesquisa científica que visa entender o comportamento da matéria na escala nanométrica, os fenômenos, os efeitos e as influências do tamanho nas propriedades dos materiais.

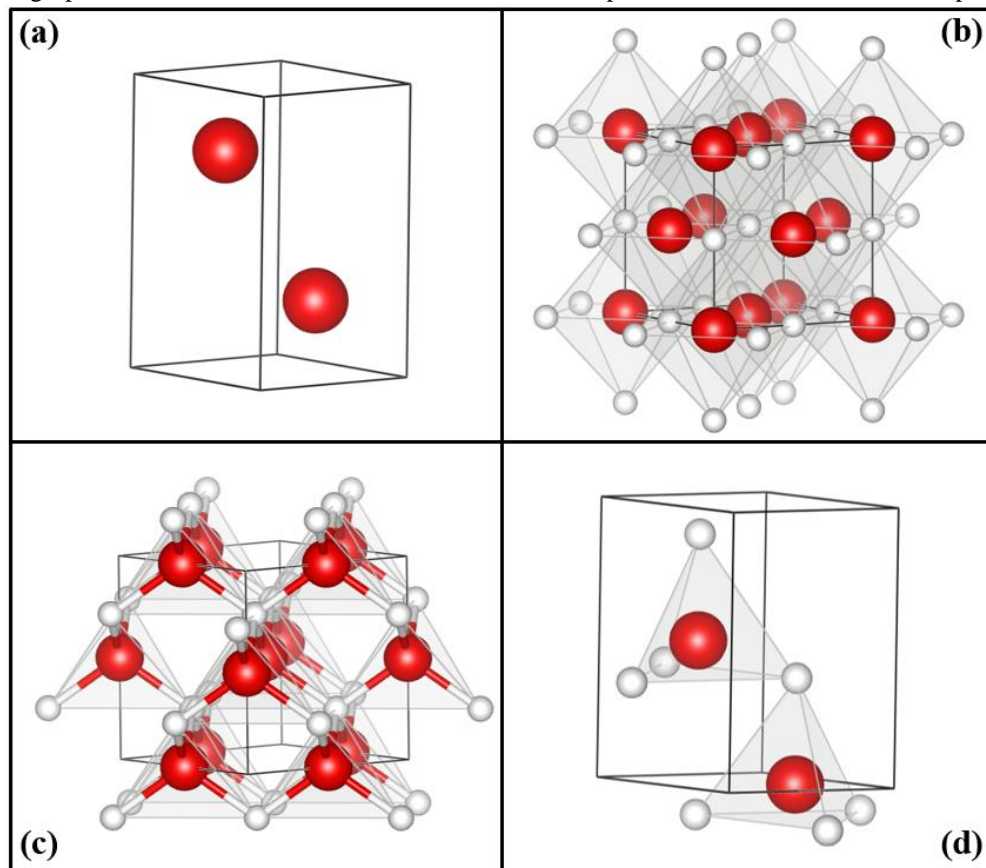
³ **Nanotecnologia:** consiste na habilidade de se trabalhar em nível atômico, molecular e macromolecular a fim de criar materiais, dispositivos e sistemas com novas propriedades e aplicações.

aplicações mais promissoras da nanotecnologia devido à alta sensibilidade demonstrada por esses sistemas [34,35].

2.2 Óxido de Zinco

Dentre os materiais, os óxidos de metais de transição são considerados como os mais versáteis devido a suas propriedades e funcionalidades diversas [36]. O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo-n – devido a desvios estequiométricos causados pela presença de defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio e átomos de Zn intersticiais - com gap de banda direta de energia de 3,37 eV a 300 K, que tem se mostrado um dos materiais mais promissores em nanotecnologia uma vez que os processos de síntese permitem a obtenção das mais diversas configurações hierárquicas de nanoestruturas conhecidas até o momento. Além das características semicondutoras o ZnO exibe propriedades piezoelétricas⁴ que podem constituir a base para sensores e transdutores acoplados eletromecanicamente [7].

Figura 1 – Tipo de estruturas cristalinas do Zn e que o ZnO pode formar: (a) Zinco Metálico com estrutura hexagonal e grupo de simetria P63/mmc, (b) Blenda de zinco (ZnS) cúbica de face centrada com grupo de simetria F43m, (c) Rocksalt (NaCl) cúbica de corpo centrado com grupo de simetria Fm3m e (d) Wurtzita com estrutura hexagonal e grupo de simetria P63mc. Esfera vermelha e branca representam átomos de Zn e O, respectivamente.



Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.

⁴ A aplicação de uma tensão mecânica induz uma polarização elétrica macroscópica sem a presença de um campo elétrico externo, e vice-versa.

O ZnO, também possui alta estabilidade térmica, propriedades ópticas diferenciadas, é relativamente bioseguro e biocompatível, logo pode ser usado em aplicações biomédicas devido à baixa toxicidade [7,37]. Conforme reportado na literatura, o ZnO com dimensões convencionais é um material diamagnético, mas quando produzido na escala nanométrica pode apresentar um comportamento ferromagnético com condutividade elétrica alta à temperatura ambiente devido a uma grande concentração de defeitos [38,39]. A estrutura cristalina de ZnO, conforme mostrada na Figura 1(b-d), pode ser *Rocksalt* (NaCl), Blenda de Zinco ou Wurtzita.

2.3 Métodos de Síntese de Nanoestruturas – Oxidação Térmica

O desenvolvimento de novos métodos de síntese, ou até mesmo, o aperfeiçoamento dos já existentes é de fundamental importância para o entendimento e aplicação de materiais nanoestruturados. Esses avanços permitem que novas propriedades físicas associadas à composição e morfologia sejam descobertas pelos cientistas. Em virtude disso, diferentes abordagens físicas e químicas têm sido propostas tais como, Método Hidrotérmico Simples [40,41], Deposição de Vapor Químico (CVD) [42,43], Epitaxia por Feixe Molecular (MBE) [19], Deposição de Laser Pulsado (PLD) [44], Sol-gel [45,46] e outros. Obviamente, cada método de síntese tem suas peculiaridades e limitações. As amostras preparadas com as técnicas mencionadas apresentam uma baixa uniformidade e o produto resultante tem um menor rendimento. Além disso, é necessário fazer escolha de um substrato e finalmente o custo experimental é geralmente muito alto.

Por outro lado, a técnica de Oxidação Térmica tem se mostrado um processo simples, eficiente e rápido que associado ao baixo custo de produção, permite obter arranjos nanoestruturados com tamanho e morfologia controlados [1,47-49] o que a torna apropriada para ser utilizada na indústria. Especificamente, essa técnica se baseia na realização de tratamentos térmicos de metais puros em altas temperaturas, onde parâmetros como: taxa de aquecimento e tempo de reação são essências para formação dessas estruturas, portanto, devem ser controlados de forma adequada. Além disso, mudanças na morfologia podem ser alcançadas introduzindo a passagem de corrente elétrica através do precursor metálico, e/ou alterando-se a atmosfera de oxidação, durante o processo de síntese [23,50-52].

O desempenho do método de oxidação térmica para o crescimento de nanoestruturas unidimensionais é proeminente; conseqüentemente, a caracterização de amostras obtidas por esta técnica tem sido utilizada como teste para modelos matemáticos desenvolvidos para prever potenciais aplicações de estruturas de nanofios. Um bom exemplo, relatado na literatura, [53]

descreve a aplicação de nanofios CuO na emissão de campo - onde um modelo matemático foi testado usando amostras sintetizadas por este método - mostrando o grau de confiabilidade desta técnica simples. Esta metodologia também foi utilizada na síntese de sistemas hierárquicos e nanofios de ZnO que têm atraído atenção considerável por causa das suas potenciais aplicações tecnológicas atribuídas sobretudo as suas propriedades semicondutoras [54,55].

2.4 Cinética de Formação de Nanofios de ZnO Através do Método de Oxidação Térmica

O crescimento de nanofios de óxido de metal foi observado pela primeira vez por Tylecote, em 1952, quando o mesmo investigava o mecanismo de oxidação do Cobre (Cu) em alta temperatura e atmosfera de oxigênio puro [1]. No entanto, os estudos referentes à cinética de formação dessas nanoestruturas somente tiveram início após 50 anos. Em 2002, foi relatada uma abordagem - para obtenção de nanofios de CuO alinhados de alta densidade - que consistia simplesmente no aquecimento de substratos de Cu (grades, placas ou fios) no ar e dentro da faixa de temperatura de 400 a 700 °C [21]. Desde então, a oxidação térmica tem sido usada para sintetizar nanofios a partir de óxidos de outros elementos metálicos tais como Zn, Fe, Co, Ti, W e entre outros [1,52].

A taxa de crescimento de óxidos a partir da oxidação térmica de metais depende das propriedades de transporte de massa, como o coeficiente de difusão (D), que pode ser representado pela primeira lei de Fick no estado estacionário da seguinte forma [56]:

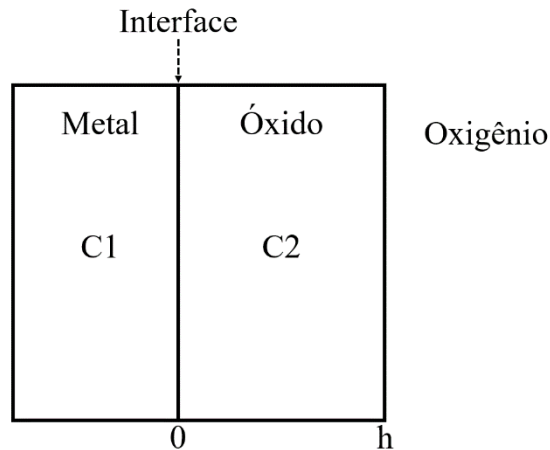
$$J = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Onde J é o gradiente de concentração, c refere-se à concentração de oxigênio e x é o deslocamento. Integrando a equação (1) quando $\frac{J}{D}$ é constante e as condições de contorno são dadas como: $C(x = 0, t) = C_1$; $C(x = h, t) = C_2$, têm-se:

$$-\frac{Jh}{D} = (C_2 - C_1) \quad (2)$$

A concentração de oxigênio nas regiões de interface óxido-atmosfera é dada por C_2 , enquanto que C_1 corresponde as regiões de interface óxido-metal, como mostrado na figura 2.

Figura 2: Diagrama esquemático da interface óxido-metal e óxido-atmosfera.



Fonte: Adaptada de [56].

Podemos assumir que C_1 é insignificante, já que o número de oxigênio na interface óxido-metal é muito pequeno se comparado com a interface óxido-atmosfera. Portanto, a equação (2) pode ser reduzida para:

$$-\frac{Jh}{D} = C_2 \quad (3)$$

Para conservação de massa [57], a primeira lei de Fick é indicada como:

$$J = C^* \frac{\partial h}{\partial t} \quad (4)$$

Onde C^* é a concentração de oxigênio no produto da oxidação. A partir das equações (3) e (4), obtêm-se:

$$J = C^* \frac{\partial h}{\partial t} = -\frac{C_2 D}{h} \quad (5)$$

Separando as variáveis e integrando a equação (5), a solução é formada como:

$$h^2 = \frac{2C_2 D t}{C^*} \quad (6)$$

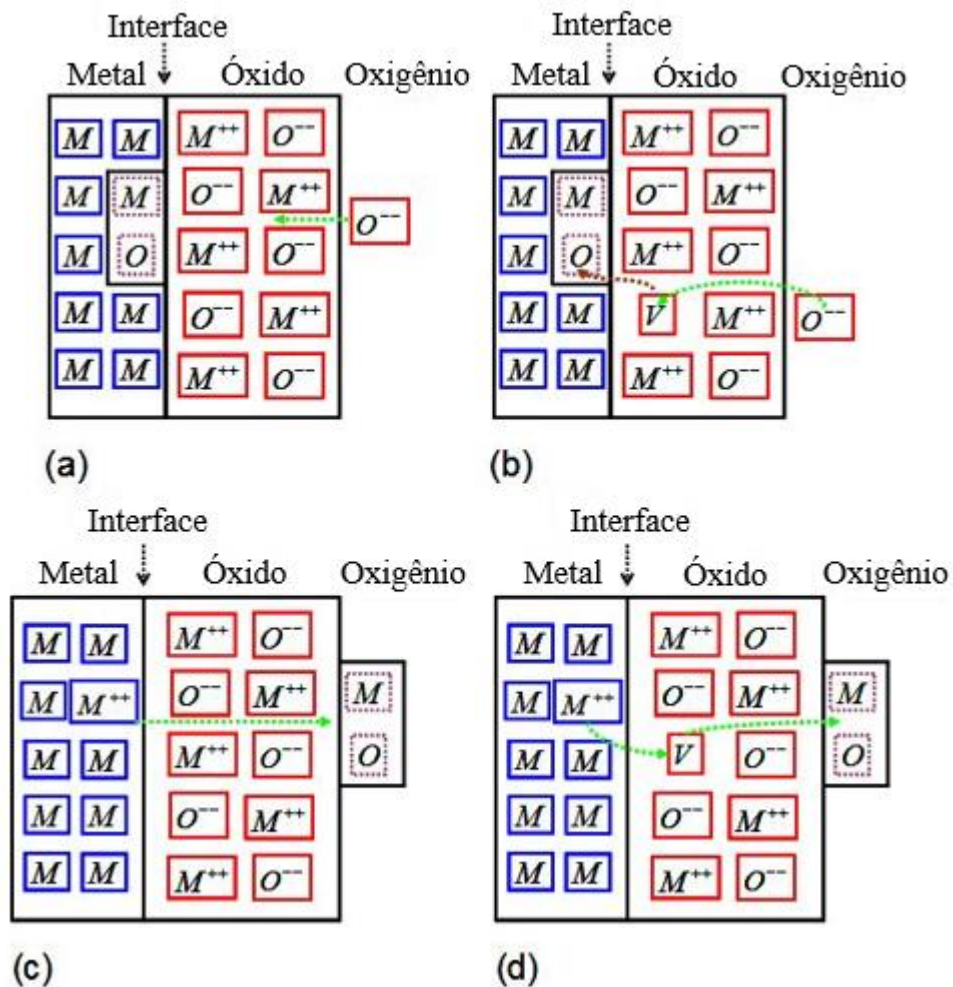
$$h^2 = K t \quad (7)$$

Onde $K = \frac{2C_2 D}{C^*}$ é uma constante de taxa parabólica. Assim, verifica-se que a espessura do óxido é proporcional à raiz quadrada do tempo. No entanto, a constante da taxa parabólica é diferente para vários óxidos metálicos, uma vez que a difusão na reação de oxidação é causada por muitos mecanismos como vancâncias e intersticiais no metal e no oxigênio [56].

Primeiro, a reação de oxidação ocorre na superfície onde o metal perde elétrons para formar íons M^{++} . Então, os elétrons do metal se movem para a superfície. As moléculas de oxigênio e os elétrons reagem para formar oxigênio adsorvido (íons de oxigênio) na superfície. Os íons de oxigênio adsorvidos incluem O^{2-} , O^- e O_2^- que tem reação [58]:



Figura 3: Diagramas esquemáticos de quatro possíveis mecanismos de transporte de íons na reação de oxidação, (a) transporte de íons de oxigênio através do mecanismo intersticial de oxigênio (b) transporte de íons de oxigênio pelo mecanismo de vacância de oxigênio (c) transporte de íons via mecanismo intersticial de metal (d) transporte de íons metálicos, mecanismo de vacância de metal.



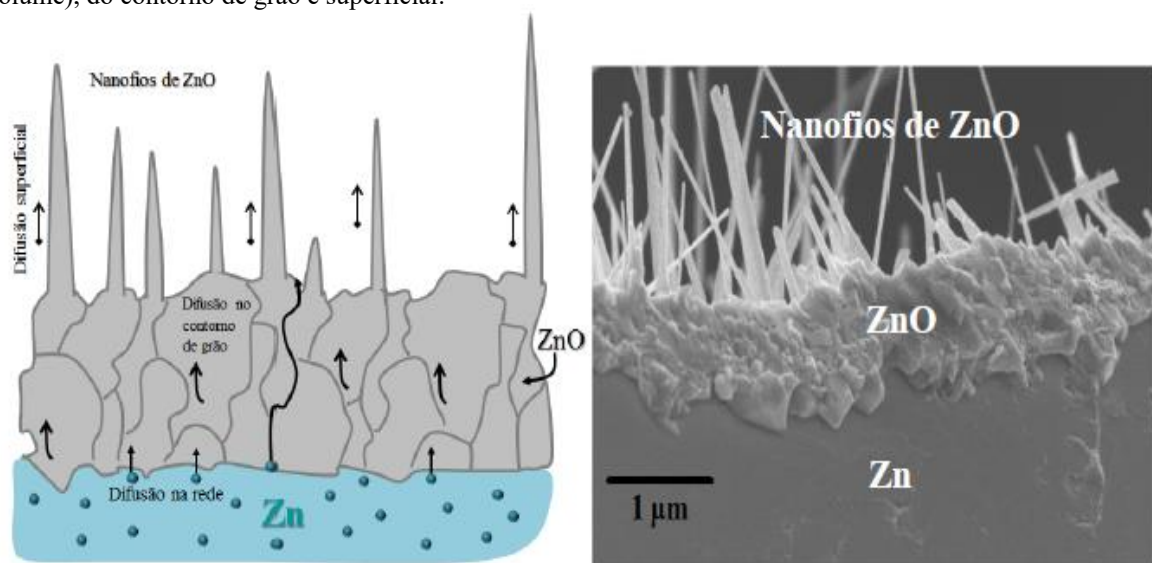
Fonte: Adaptada de [56]

A difusão através da camada de óxido devido ao oxigênio adsorvido ou íons metálicos depende da dominação do transporte. Há quatro possíveis mecanismos de transporte de íons, conforme mostrado na figura 3. O primeiro é o transporte de íons de oxigênio pelo mecanismo intersticial no qual o oxigênio adsorvido é mais móvel do que os íons metálicos, passando de um local intersticial para outro local intersticial (vizinho mais próximo) sem deslocar permanentemente qualquer um dos átomos na matriz. Portanto, o novo óxido de metal é formado na interface metal-óxido, figura 3(a) [56].

Por outro lado, havendo vacâncias de oxigênio (também chamadas de locais não ocupados) na matriz de óxido, os íons de oxigênio do vizinho mais próximo podem se mover de uma vacância para outra. Como resultado a formação do novo óxido também ocorre na interface metal-óxido, como mostrado na figura 3(b). Para o caso em que os íons metálicos são mais móveis que os íons de oxigênio, passando de um local para o outro do vizinho mais próximo sem deslocar permanentemente qualquer um dos átomos da matriz. O novo óxido, agora, é formado na superfície (interface óxido-atmosfera), veja figura 3(c). Por fim, havendo locais desocupados na rede, os íons metálicos podem pular de um local para outro local do vizinho mais próximo. Assim, o novo óxido é também formado na superfície, figura 3(d) [56].

Diferentes mecanismos estão envolvidos durante o processo de formação de óxidos de metais (nanoestruturados). Nos modelos fundamentais de crescimento, estão incluídos os processos de difusão de íons na rede cristalina, superfície e contorno de grão [50,59,60]. Na figura 4 é apresentada uma ilustração dos mecanismos de crescimento dos nanofios de ZnO.

Figura 4 - Cinética de formação de nanofios de ZnO através do método de oxidação térmica. Observa-se três mecanismos de difusão iônica que contribuem no crescimento dos nanofios: difusão através da rede cristalina (volume), do contorno de grão e superficial.



Fonte: Adaptada de [62].

O Zinco, ao reagir com o oxigênio troca energia para atingir um estado de maior estabilidade correspondente a uma nova fase cristalográfica, o óxido de Zinco. Os processos associados às tensões e relaxamentos na camada ZnO durante sua formação podem gerar deslocamentos na interface metal/óxido. A diferença na densidade volumétrica e estrutural existente na camada de óxido gera um estresse de compressão na interface que serve de força motriz para a difusão externa de átomos de Zn, além do fluxo normal de difusão de cátions de Zn conduzido pelo gradiente de potencial químico estabelecido pela diferença de muitas expressões de magnitude na pressão parcial de oxigênio entre as interfaces óxido-atmosfera e óxido-metal [1,61].

Acredita-se que a camada de ZnO forneça um caminho para liberar o estresse. Logo, depois de serem levados sobre a camada de óxido, os cátions ao reagirem com oxigênio na superfície formam grãos que servem como pontos de nucleação para o crescimento de nanoestruturas. Esse processo de incorporação de átomos de Zn em grãos de ZnO em êxito é cineticamente mais favorável que a formação de novos núcleos de ZnO na área de junção dos contornos de grãos, uma vez que ele não só tem que superar uma barreira de nucleação, mas também, bloqueia o caminho de difusão de íons de Zn ao longo dos contornos de grãos.

Enquanto o estresse na camada de ZnO for mantido o fluxo de difusão externa de átomos de Zn continua e atua como uma fonte contínua de cátions de Zn que são incorporados nos nanofios o que permite o alongamento deles na orientação perpendicular à camada de óxido [49]. O crescimento dos nanofios ao longo de uma direção é devido à facilidade de difusão dos átomos de Zn, de acordo com o princípio da mínima energia. Vale ressaltar que tanto o comprimento dos nanofios quanto a espessura variam em função da temperatura, taxa de aquecimento e tempo de reação.

A reação de oxidação do zinco metálico pode ser realizada em dois intervalos de temperatura, ou seja, abaixo e acima da sua temperatura de fusão ($T_F = 419,5 \text{ }^\circ\text{C}$). Abaixo do ponto de fusão do Zn, uma fina camada de ZnO é formada a partir de aproximadamente $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$. O aquecimento de substratos de Zn em altas temperaturas permite obter sistemas metálicos compostos de camadas de ZnO nano/microestruturadas com maior espessura [62].

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Para caracterização das amostras sintetizadas foram utilizadas as técnicas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS), Difração de Raios X (DRX) e Espectroscopia de Correlação Angular Gama-Gama Perturbada (CAP).

3.1 Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Tornar visível ao olho humano, o que for muito pequeno para tal, é a principal função de um microscópio. A forma mais antiga e usual é a lupa seguida do microscópio óptico, que ilumina o objeto com fótons (luz visível ou ultravioleta). O limite máximo de resolução dos microscópios ópticos ($0,5 \mu\text{m}$) é estabelecido pelos efeitos de difração devido ao comprimento de onda da radiação incidente, para a luz $\lambda \sim 10^{-7}\text{m}$ [63]. Devido às dimensões das estruturas nanométricas serem menores que o comprimento de onda da luz visível não se consegue observar as características morfológicas através da microscopia óptica.

Em 1925, De Broglie mostrou o dualismo onda-partícula e, por conseguinte, que o comprimento de onda de um elétron é função de sua energia. A energia pode ser comunicada a uma nova partícula carregada por meio de um campo elétrico acelerador. Assim, sob uma voltagem suficientemente grande, elétrons de comprimento de onda extremamente curto e, portanto, poder de resolução potencialmente alto (2-5 nm) como uma fonte de iluminação podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos, sendo capazes de formar imagens [64]. Dessa forma, ao longo dos anos, foi desenvolvido um novo tipo de microscopia que, ao invés de fótons, utiliza um feixe de elétrons que são acelerados e interagem com a amostra fornecendo informações morfológicas e identificando elementos químicos [65].

A microscopia eletrônica de varredura teve seu início em 1935 com o trabalho de M. Knoll, descrevendo o conceito de um MEV [66]. Mais adiante (1938), Von Ardenne constrói o primeiro microscópio eletrônico de transmissão de varredura adaptando bobinas de varredura ao microscópio eletrônico de transmissão. Neste caso, as amostras não podiam ser espessas – com mais do que algumas centenas de nanômetros -, pois tratava-se de um microscópio de transmissão [67].

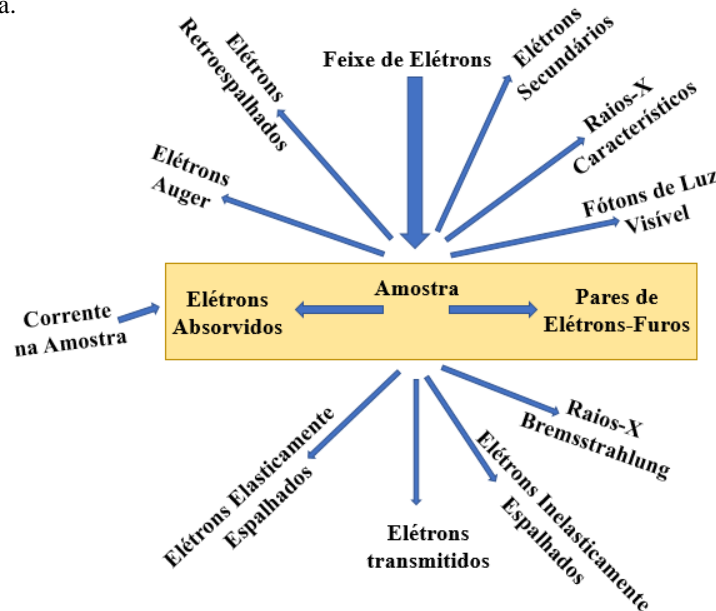
O primeiro microscópio eletrônico de varredura para observação de amostras espessas foi construído em 1942, por Zworykin e colaboradores, usando o detector de elétrons secundários para obter imagens [68]. Aprimoramentos foram feitos para reduzir o diâmetro do feixe de elétrons e melhorar a parte eletrônica, principalmente a relação sinal-ruído. A

substituição das lentes eletrostáticas por eletromagnéticas e o aperfeiçoamento dos detectores permitiu também melhorar ainda mais a resolução das imagens. Em 1965, a *Cambridge Scientific Instrument* constrói o primeiro MEV comercial, desde então muitos avanços têm sido obtidos. Atualmente, os modernos microscópios eletrônicos de varredura são equipados com um sistema digital possibilitando que as imagens sejam armazenadas e processadas facilmente. Além disso, alguns modelos podem operar em baixo vácuo e outros fazem parte da linha para produção em série e são utilizados na inspeção e controle de qualidade de fármacos, semicondutores e peças de precisão [69].

3.1.1 Interação Elétron-Amostra

Quando um feixe de elétrons incide sobre uma amostra, ocorrem diversas interações que a princípio podemos classificar como espalhamento elástico e inelástico dos elétrons com os átomos que compõem o material. Em um espalhamento elástico, na colisão do elétron com o átomo, ocorre uma variação na direção e sentido da trajetória dos elétrons e a perda de energia pode ser considerada quase desprezível. Os elétrons espalhados elasticamente, basicamente, contêm informações sobre a composição química do material, pois elétrons são espalhados de forma diferente por átomos diferentes.

Figura 5 - Interação elétron-amostra: alguns dos sinais úteis que são gerados quando um feixe de elétrons focado atinge uma amostra.



Fonte: Adaptada de [70].

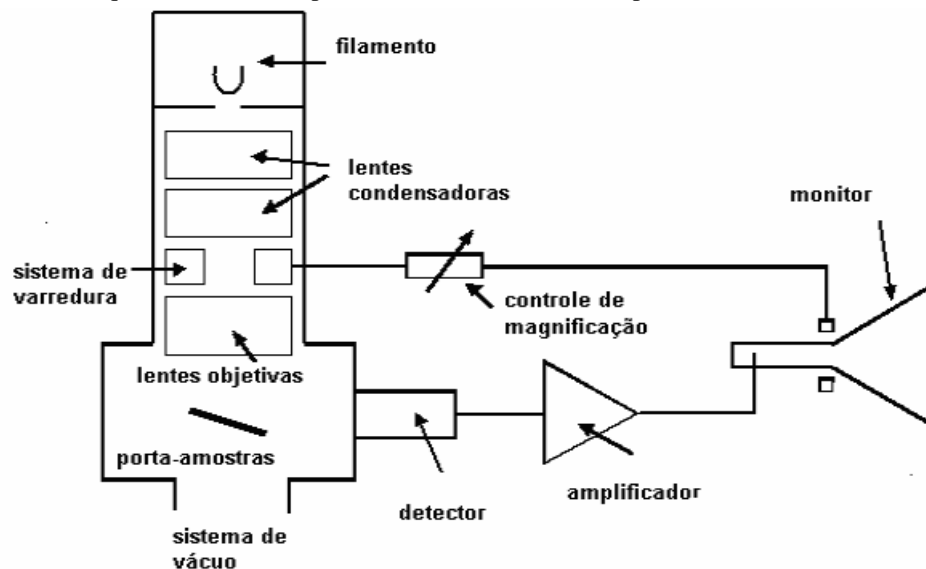
O espalhamento inelástico abrange todos os outros processos de colisão onde ocorre perda de energia. Este tipo de colisão tem basicamente como resultado elétrons com menor energia, provenientes da superfície, fornecendo informação da morfologia da amostra, e

também os processos de ionização dos átomos, resultando em um espectro contínuo de fótons, elétrons Auger e raios-X característicos responsáveis por informação da composição química e estrutura das ligações atômicas dos materiais [36].

3.1.2 Princípio de Funcionamento

O MEV convencional é constituído basicamente por uma coluna óptico-eletrônica (canhão de elétrons + sistema de lentes eletromagnéticas), um sistema de varredura, uma câmara com porta amostra, detectores e um sistema de vácuo, veja a figura 6. O princípio de funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura consiste em utilizar um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está perfeitamente sincronizada com aquela do feixe incidente. Por um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento capilar de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de aceleração de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um diâmetro menor que 4 nm [71].

Figura 6 – Desenho esquemático dos componentes básicos do Microscópio Eletrônico de Varredura.

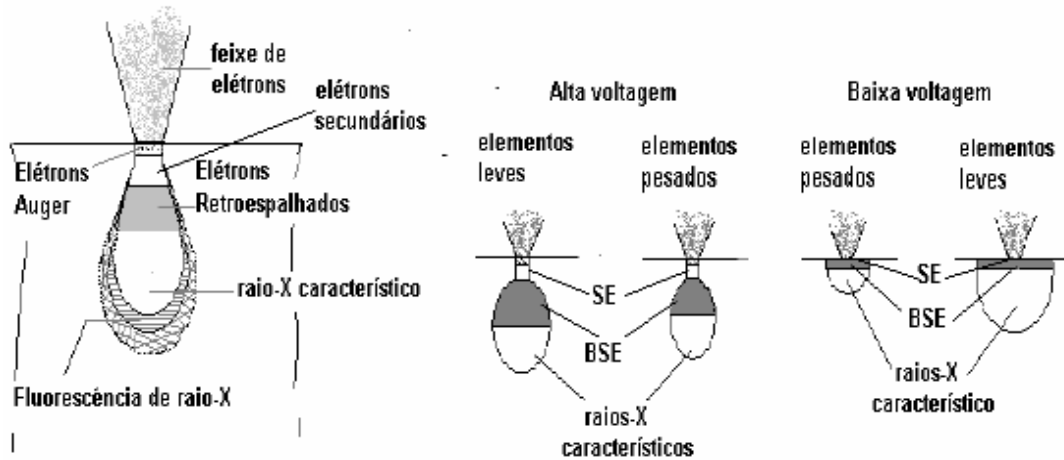


Fonte: Adaptada de [69].

Quando o feixe primário incide na amostra, parte dos elétrons difunde-se e constitui um volume de interação cuja forma depende principalmente da tensão de aceleração e do número atômico da amostra, conforme a Figura 7. Neste volume, os elétrons e fótons resultantes da interação do feixe eletrônico com a amostra, são direcionados à superfície da mesma, então,

são coletados pelos detectores e, em seguida, são utilizados para formar as imagens ou para efetuar análises físico-químicas. A profundidade máxima de detecção, portanto, a resolução espacial, depende da energia com que estes elétrons e/ou ondas eletromagnéticas atingem os detectores ou são capturados pelos mesmos. Dentre os sinais emitidos por uma amostra os mais utilizados para obtenção de imagens são originários dos elétrons secundários (do inglês *secondary electrons - SE*) e/ou dos elétrons retroespalhados (do inglês *backscattering electrons - BSE*) [69].

Figura 7 - Volume de interação: (a) localização dos sinais emitidos pela amostra; (b) relação da voltagem para elementos leves e pesados.



Fonte: Adaptada de [63].

3.1.3 Microanálise de Raios-X

A microanálise eletrônica consiste na medida de raios-X característicos emitidos de uma região microscópica da amostra bombardeada por um feixe de elétrons. Assim, se estivermos trabalhando no modo de varredura (formação de imagens), então a análise será de toda a superfície da imagem. É possível, também, parar a varredura e analisar em um ponto (spot), área ou linha selecionada na figura. As linhas espectrais são específicas do número atômico da amostra e, o seu comprimento de onda ou sua energia podem ser usados para identificar o elemento que está emitindo a radiação. O detector de raios-X e o MEV são concepções alternativas de projeto do mesmo instrumento básico, isto é, partem do mesmo princípio físico para resultados diferenciados. Dois tipos de detectores que captam radiação X podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS) e por dispersão em comprimento de onda (WDS). Será discutida neste estudo somente a espectroscopia por dispersão de energia, por ser largamente utilizada [72].

A técnica de EDS considera o princípio de que a energia de um fóton (E) está relacionada com a frequência eletromagnética (ν) pela relação $E = h\nu$, onde h é a constante de

Planck. O detector é capaz de determinar a energia dos fótons que ele recebe. Fica possível, portanto, traçar um histograma com abscissa sendo a energia dos fótons (keV) e a ordenada o número de fótons recebidos (contagens). Fótons com energias correspondentes a todo o espectro de raio-X atingem o detector quase que ao mesmo tempo, e o processo de medição é rápido, o que permite analisar os comprimentos de onda de modo simultâneo.

A interpretação dos espectros é facilitada por uma base de dados que contém, para cada elemento, as energias e a intensidade das raias que as produziu. É possível localizar, para cada energia do espectro, a lista dos elementos que possuem uma raia neste domínio energético. E, também para cada elemento, fazer aparecer sobre o espectro um diagrama em barras representando a posição e as energias das raias deste elemento. Cabe salientar que os elementos em quantidade inferior a 0,2% em massa não poderão ser detectados [69].

3.2 Difração de Raios-X (DRX)

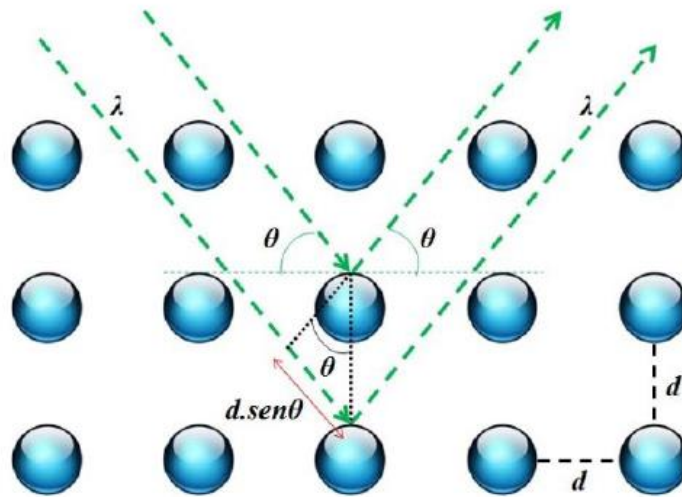
Após a descoberta dos raios-X pelo físico alemão W. C. Röntgen (1895), W. L. Bragg, em 1912, observou a difração de raios-X em cristais de NaCl e ZnS. A partir desse estudo ele elaborou uma descrição matemática para este fenômeno: a Lei de Bragg. No ano seguinte, seu pai, W. H. Bragg construiu o primeiro espectrômetro de raios-X. Posteriormente, eles utilizaram esse equipamento e a Lei de Bragg para determinar a estrutura cristalina das amostras, o que rendeu o Prêmio Nobel de Física para os dois em 1915. Com isso, a Difração de Raios-X (DRX) logo se tornou um importante método experimental para determinação da estrutura cristalina de diversas substâncias [73].

O menor agrupamento de átomos que pode representar um sólido cristalino é denominado célula unitária. A rede cristalina delimita a forma, o tamanho da célula unitária e seu arranjo periódico no espaço tridimensional. Raios-X são ondas eletromagnéticas da ordem de angstrom (\AA), ou seja, possuem um comprimento de onda comparável à distância interatômica em sólidos. Isso significa que um cristal pode atuar como uma rede de difração para os raios-X - que interagem com a matéria, principalmente, através dos elétrons ligados aos átomos localizados na rede cristalina do material irradiado [74].

No fenômeno de difração, as ondas eletromagnéticas são espalhadas pelos elétrons sem mudança no seu comprimento de onda (espalhamento coerente). Dependendo das posições atômicas na rede cristalina, haverá uma diferença de fase entre as diversas ondas espalhadas em uma certa direção. O espalhamento coerente é reforçado em certas direções e cancelado em outras devido aos efeitos de interferências construtiva e destrutiva, respectivamente. Caso

ocorra uma interferência construtiva, será observado nesta direção um máximo de espalhamento, denominado pico de difração de Bragg. Desta forma, a radiação resultante da interferência construtiva, carrega importantes informações sobre a estrutura cristalina da amostra analisada [75].

Figura 8 - Dedução da equação de Bragg: esquema da difração de raios-X em dois planos paralelos de uma rede cristalina.



Fonte: Adaptada de [86]

Considerando planos paralelos em uma rede cristalina, separados por uma distância d , conforme mostrado na figura 8, e um feixe monocromático de radiação X com comprimento de onda λ incidindo, com um ângulo θ , sobre a superfície de uma amostra, a diferença de caminho para os raios refletidos pelos planos adjacentes é determinado, por trigonometria, como sendo: $2 \cdot d \cdot \text{sen } \theta$. A interferência construtiva gerada pela radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho para raios refletidos for um número inteiro do comprimento de onda da radiação incidente ($n\lambda$), como mostra a Lei de Bragg:

$$2d \text{ sen } \theta = n\lambda \quad (11)$$

Assim, conhecendo o comprimento de onda da radiação incidente, é possível determinar os espaçamentos interplanares e também identificar quais planos são responsáveis pela difração.

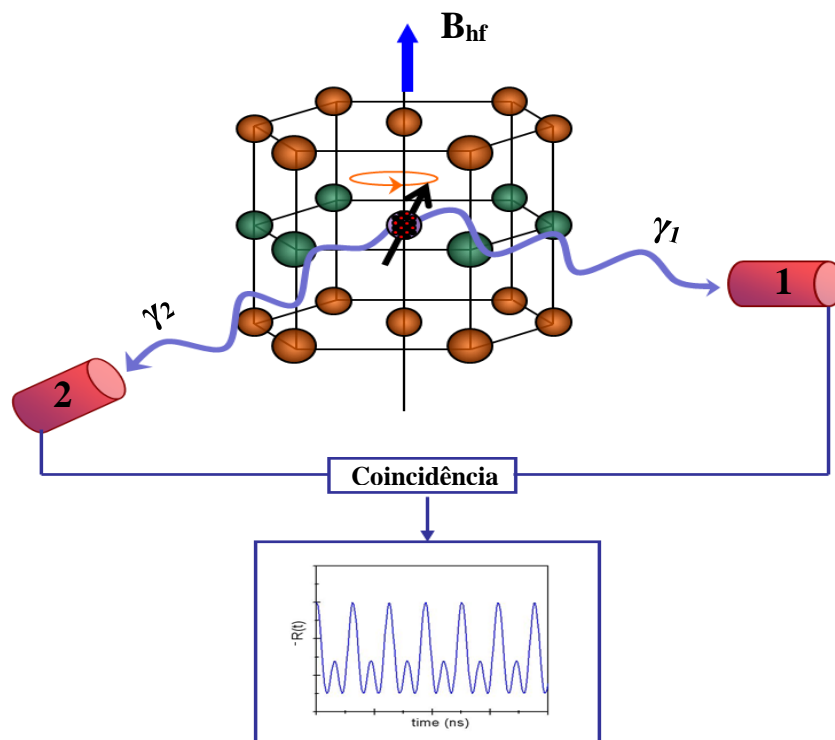
Dentre as vantagens da difração de raios-X, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos e a alta eficácia em análises quantitativa e qualitativa de compostos cristalinos em materiais orgânicos, inorgânicos, metálicos, cerâmicos, entre outros. Trata-se de uma técnica que possibilita a análise não-destrutiva de amostras em forma de pó, secção plana de sólidos, filmes finos depositados sobre substratos, etc., que muitas

vezes permite investigar suas propriedades e monitorar seu comportamento sob várias condições apontando assim para o desenvolvimento de novos materiais a partir de matrizes conhecidas.

3.3 Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP)

Em 1940, Duworth apontou em um artigo a existência de correlação angular entre dois fótons de radiação γ emitidos por um núcleo radioativo [87]. No mesmo ano, Hamilton apresentou uma descrição teórica sobre este fenômeno usando o modelo de Perturbações [88]. Em meados da década de 40 Goertzel ampliou a teoria sugerindo a possibilidade de perturbações por campos extranucleares [89]. Contudo, o primeiro trabalho experimental de correlação angular somente foi realizado em 1951 por Frauenfelder [90]. Ainda nesse período, Abragam e Pound realizaram um estudo detalhado sobre a teoria [91], de tal forma que, a mesma ficou bem estabelecida.

Figura 9 - Princípios básicos da Correlação Angular γ - γ Perturbada. Precessão do spin produzida pela interação dos momentos nucleares com os campos extra nucleares.



Fonte: Adaptada de [13].

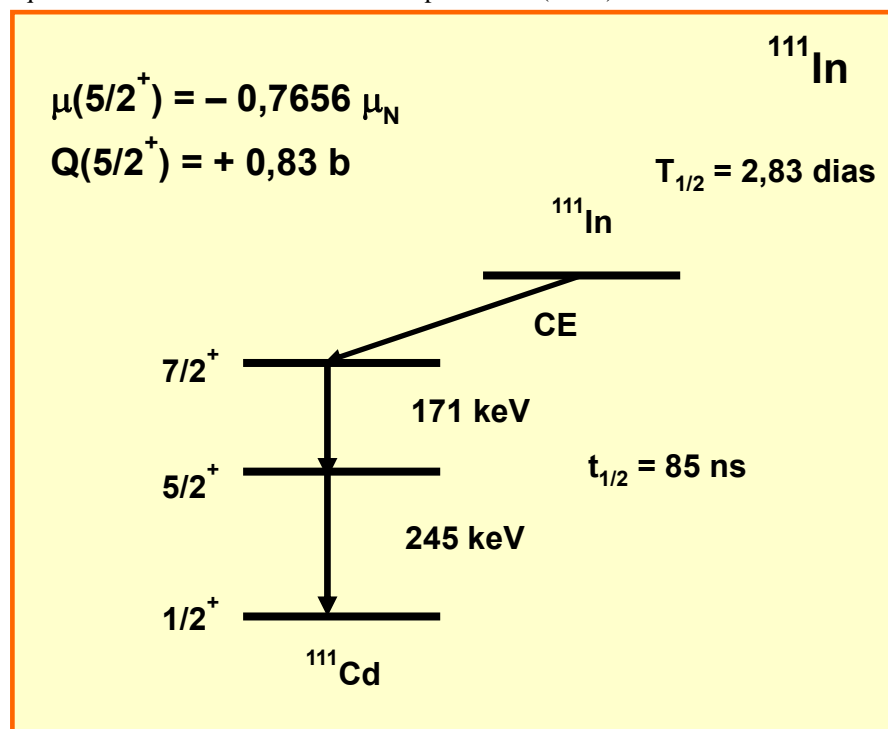
A Espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada (CAP) investiga interações hiperfinas entre o Campo Hiperfino Magnético (B_{hf}) e/ou o tensor Gradiente de Campo Elétrico (GCE) com os momentos nucleares de núcleos de prova específicos colocados artificialmente em uma rede cristalina, figura 9. Essas interações causam um desdobramento dos níveis de

energia do núcleo em seus sub-níveis. A detecção das transições entre estes sub-níveis de energia por meio de um decaimento em cascata com a emissão de dois fótons γ sucessivos (γ_1 e γ_2), onde γ_1 alinha o spin nuclear e γ_2 fornece informações sobre os campos elétricos e magnéticos gerados na vizinhança do núcleo de prova [92].

Particularmente, a CAP é uma técnica nuclear de não ressonância cujo sinal, portanto, não é afetado por altas temperaturas, sendo capaz de medir, também, fases líquidas. Devido à sua faixa atômica e alta sensibilidade, outra vantagem da CAP é a capacidade de medir a interação dos núcleos de prova em diferentes regiões da amostra. Por outro lado, mesmo que o número de isótopos com propriedades nucleares adequados para os experimentos seja limitado, isso não impede a aplicação desta técnica a uma variedade de estudos como transições estruturais e análise de fase, magnetismo local, medições de superfície, interface e contorno de grãos; estudo de filmes finos e nanomateriais; medidas de difusão, propriedades termodinâmicas e muitas outras relatadas na literatura [13,93].

Neste trabalho, utilizou-se os núcleos de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$. O ^{111}In possui meia-vida de 2,83 dias e decai para os níveis excitados do ^{111}Cd por captura eletrônica (CE), ocupando o nível de 416 keV. O decaimento do ^{111}Cd para o estado fundamental ocorre através da cascata γ (171-245 keV). Seu nível intermediário possui meia-vida de 85 nano-segundos (ns), spin 5/2 e momento Quadrupolo elétrico $Q(5/2^+) = 0,83$ barn (b). A figura 10 mostra o esquema de decaimento e algumas propriedades destes núcleos.

Figura 10 - Esquema do decaimento dos núcleos de prova $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$.



Fonte: Adaptada de [92].

Experimentalmente, a técnica CAP mede a dependência temporal do padrão de emissão de γ_2 . Esta dependência pode ser criada por uma rotação ou precessão da distribuição angular da radiação γ_2 , em coincidência com a detecção de γ_1 , sendo que, a origem da precessão é a interação hiperfina [94]. Em ordem de importancia, as interações do tipo dipolar magnética e quadrupolar elétrica são dominantes e, portanto as mais estudadas.

A hamiltoniana da IH pode ser escrita como a soma de duas componentes, uma magnética e outra elétrica:

$$\hat{H}_{hf} = \hat{H}_{mag} + \hat{H}_{el} \quad (12)$$

A componente elétrica aparece para o caso de compostos com simetria diferente da cúbica e essa interação pode fornecer informações sobre a simetria local do sitio onde esta localizado o núcleo de prova e sobre a densidade de cargas ao seu redor [95]. Neste trabalho, os espectros de rotação do spin resultante, $R(t)$, equação (11), das medições CAP foram modelados levando em consideração apenas a interação quadrupolar elétrica.

$$R(t) = A_{22} \sum_i f_i G_{22}^i(t) \quad (13)$$

Onde f_i é a fração relativa de determinado sitio povoado, A_{22} é o parâmetro de anisotropia dos núcleos de prova - para $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$, $A_{22} = -0,18$ [50] e por ser negativo os espectros $R(t)$ são exibidos com o eixo y invertido - e G_{22}^i é o fator de perturbação correspondente. Para o spin nuclear do nível intermediário, $I = 5/2$, pode-se usar:

$$G_{22}^i(t) = s_{20} + \sum_{n=1}^3 s_{2n}(\eta) \text{Cos}(\omega_n t) \quad (14)$$

Sendo que S_{2n} são os coeficientes de amplitude que dependem da forma única ou policristalina da amostra e $\omega_n = g_n(\eta)V_Q$ são as frequências de precessão de spin que são proporcionais à frequência constante de acoplamento quadrupolar:

$$V_{Q(5/2^+)} = eQ_{(5/2^+)}V_{zz}/h \quad (15)$$

Onde $Q(5/2^+)$ é o momento de quadrupolo elétrico nuclear do nível intermediário e V_{zz} é o maior componente do tensor GCE. Para o estudo de interações simétricas não axiais, o parâmetro de assimetria é dado por:

$$\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz} \quad (16)$$

V_{kk} ($k = x, y, z$) denota os componentes do tensor Gradiente de Campo Elétrico. No caso de interações de alta simetria, η é zero. Os valores de v_Q e η são determinados levando-se em conta que o momento de quadropolo elétrico do nível intermediário de ^{111}Cd é conhecido. Mais detalhes sobre a técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada e procedimentos experimentais podem ser encontrados em outros lugares [50,92].

4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 Síntese de Amostras de Nanofios de ZnO

Os percussores metálicos, placas de Zinco (Zn), com alto grau de pureza (99,9999%), foram usados como material de partida. Inicialmente, para garantir que nenhuma impureza externa se depositasse nos materiais e influenciasse nos resultados, as amostras de metal foram lavadas com álcool isopropílico em banho ultrassônico (Soniclean 2PS) e, posteriormente, secadas a vácuo. Em seguida, as placas foram colocadas sobre uma navícula de porcelana (80 mm x 10 mm x 10 mm) e esta foi introduzida em um forno mufla (JUNG LF 212).

4.1.2 Parâmetros (Temperatura, Taxa de Aquecimento e Tempo de Reação)

A formação de nanoestruturas de ZnO tem sido extensivamente estudada em temperaturas abaixo do ponto de fusão do zinco metálico [96]. Neste trabalho, as amostras foram obtidas por oxidação térmica em atmosfera ambiente realizada em temperaturas acima do ponto de fusão do metal. A energia térmica potencializa a reação química formando o óxido desejado na superfície da placa metálica. Conforme reportado na literatura, um bom tamanho e uma alta densidade de nanofios de ZnO foram obtidos entre 500-700 °C [97]. Dessa forma, a fim de obter uma melhor descrição do processo de oxidação das placas de Zn, primeiro, realizou-se um estudo sistemático em função da taxa de aquecimento. Para a amostra (S₁), as placas de Zn foram oxidadas até 520 °C a uma taxa de aquecimento de 6 °C min⁻¹. Então, manteve-se a temperatura em 520 °C durante 60 min, depois o forno foi desligado e as amostras foram retiradas, imediatamente, para que houvesse um resfriamento a temperatura ambiente. Para a amostra (S₂), as placas metálicas foram aquecidas até 620 °C nas taxas de aquecimento de 20, 30, 40 e 50 °C min⁻¹, mantendo-se o tempo de reação em 60 min. Ao final do processo, novamente, as amostras são retiradas do forno e sofrem um resfriamento a temperatura ambiente.

Após a difusão dos núcleos de prova, três amostras (S₃, S₄ e S₅) de Zn foram oxidadas no ar nas faixas de 620 °C, 820°C por 30 min e a 1000 °C por 50h, respectivamente. Ao final do tempo de reação estas amostras foram resfriadas rapidamente e as medidas de Espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada foram realizadas, também, a temperatura ambiente. Logo após o decaimento radioativo das sondas ¹¹¹In(¹¹¹Cd) difundidas na amostras estudadas, estas tiveram sua estrutura cristalina caracterizada por Difração de Raios-X.

4.2 Caracterização das Amostras

4.2.1 Medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS).

A morfologia da superfície das amostras foi caracterizada no Laboratório de Nanomanipulação do Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Pará (PPGF-UFGPA) através de um microscópio eletrônico de varredura, figura 11(a), (modelo VEGA3, marca TESCAN) - com um filamento de tungstênio (W) como fonte de elétrons. As imagens foram obtidas via elétrons secundários (SE), aplicando-se uma voltagem de aceleração de 20 kV. A análise quantitativa da composição elementar foi feita por um sistema de microanálise química de energia dispersiva de raios-X - EDS (X-Max-80, Oxford Instruments; anexado ao MEV) com área de detecção de 80 mm² e taxa de contagem de 500.000 cps (contagens por segundo).

Figura 11 - Equipamentos utilizados para realização das medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura. (a) MEV-UFGPA (VEGA3, TESCAN) com EDS acoplado, (b) metalizadora, (c) suporte sendo fixado no porta-amostra e (d) MEV-IPEN (JSM-6701F, JEOL).



Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.

Para permitir condutividade elétrica necessária no processo de formação das imagens, as amostras foram metalizadas com Ouro e Paládio (modelo SC7620, marca Quorum Technologies), figura 11(b). Em seguida, as amostras foram fixadas em um suporte usando fita de carbono dupla face e, então, anexadas uma por vez no porta-amostra do microscópio, figura 11(c), com o auxílio de uma chave pequena. Imagens de alta resolução também foram obtidas no Laboratório de Microscopia e Microanálise (LMM), localizado no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Para isso, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura (modelo JSM-6701F, marca JEOL) com canhão de emissão de campo, figura 11(d). As imagens também foram obtidas via SE, aplicando-se uma tensão de aceleração de 3 kV.

4.2.2 Medidas de Difração de Raios-X (DRX)

Medidas para determinação da (s) fase (s) cristalina (s) das amostras também foram realizadas no Laboratório de Nanomanipulação do PPGF-UFPA. Na ocasião, utilizou-se um sistema de Difração de Raios-X (modelo D8 Advance, marca BRUKER) com geometria Bragg-Brentano, equipado com radiação $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$), figura 12.

Figura 12 - Sistema de Difração de Raios-X. (a) difratômetro (D8 Advanced, BRUKER), (b) anteparo antiespalhamento motorizado e (c) geometria Bragg-Brentano.



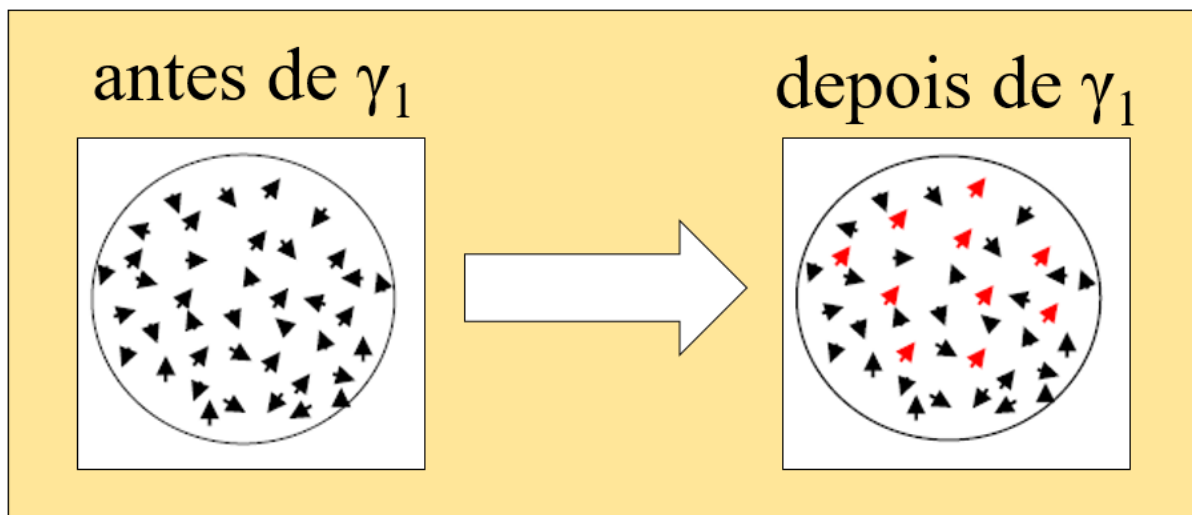
Fonte: <https://www.bruker.com/pt/products/x-ray-diffraction-and-elemental-analysis/x-ray-diffraction.html>.

A voltagem e a corrente utilizadas no gerador do tubo de raios-X foram de 40 kV e 40 mA, respectivamente. Os padrões de DRX foram registrados no intervalo de 20-80°, usando um passo angular de 0,02° e tempo por passo de 0,2 segundos. Análise dos difratogramas gerados, pelas amostras na forma de placas, foi feita comparando os resultados com os padrões de DRX das fases de Zn e ZnO existentes na literatura.

4.2.3 Medidas de Correlação angular γ - γ Perturbada (CAP)

O espectrômetro de CAP dispõe de 4 detectores cintilantes de BaF₂ colocados sobre uma mesa circular formando ângulos de 90° entre eles e uma eletrônica associada. Ao medir γ_1 , também chamado de “gama start”, a eletrônica seleciona os átomos com spin que apontam para um sentido específico, como mostrado na figura 13. O sistema então, dentre os diversos fótons detectados, elege apenas o γ_2 , também conhecido como “gama stop”, proveniente de um daqueles átomos previamente selecionados. A combinação de cada par “start-stop” origina simultaneamente 12 espectros de coincidência γ - γ , sendo 4 correspondentes a um ângulo de 180° entre os detectores e 8 a um ângulo de 90° [94].

Figura 13 – Após a detecção de γ_1 , a eletrônica seleciona os spins que apontam para o mesmo sentido do spin do núcleo que o emitiu.



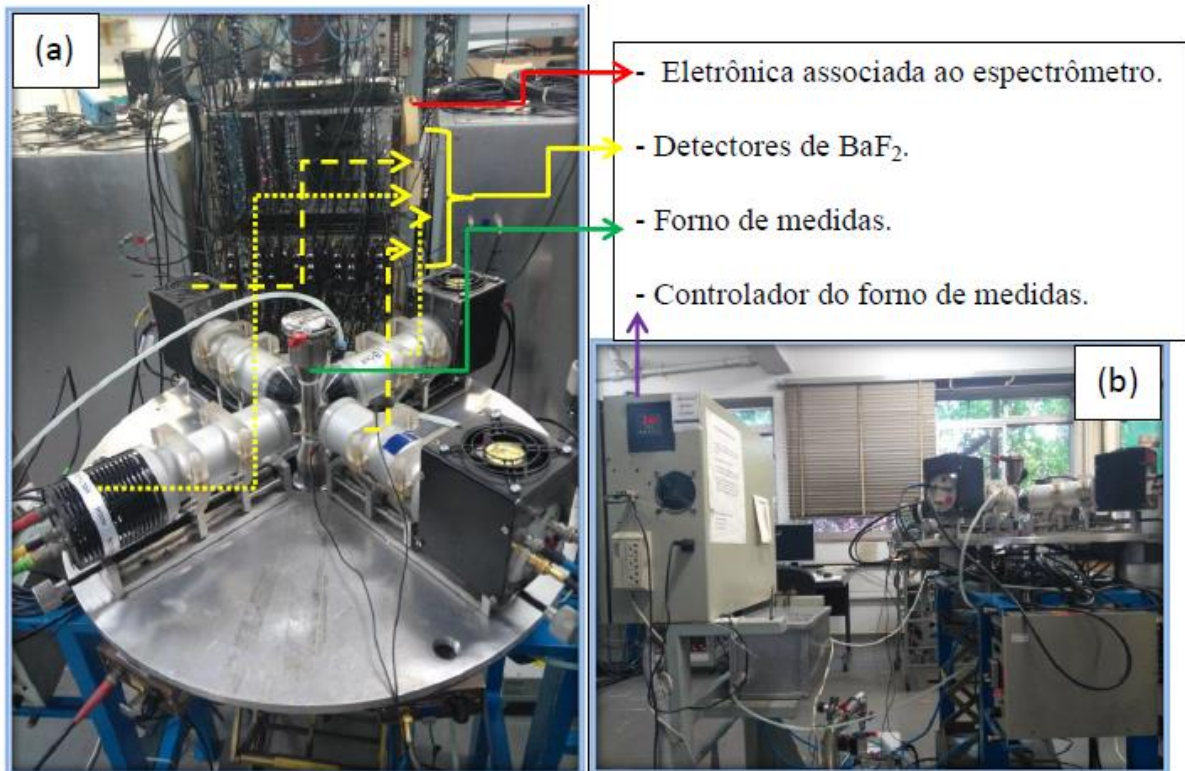
Fonte: Adaptada [94].

Sistemas de aquecimento e criogenia podem ser acoplados ao espectrômetro de CAP para obtenção de medidas em uma ampla faixa de temperatura. O arranjo experimental para o uso da técnica de Correlação Angular γ - γ Perturbada no Laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) do IPEN é apresentado na figura 14.

4.2.3.1 Inserção dos Núcleos de Prova nas Amostras

Os núcleos ^{111}In (^{111}Cd) foram introduzidos nas placas de Zn por difusão térmica (em concentrações bem abaixo de 1 ppm). Um volume contendo aproximadamente $100\ \mu\text{C}$ da solução de $^{111}\text{InCl}_3$ foi depositado na superfície de três placas metálicas de zinco, que foram subsequentemente encapsuladas em tubos de quartzo sob baixa pressão de atmosfera de Hélio (He) para evitar a oxidação do metal durante a difusão dos núcleos de prova radioativos realizada a $400\ ^\circ\text{C}$ durante 12 horas, seguidas de um resfriamento rápido. Esta temperatura foi escolhida de modo a preservar a forma das placas metálicas, bem como, evitar a formação da fase líquida do Zn. Após a difusão dos núcleos de prova, três amostras foram submetidas a tratamentos térmicos em altas temperaturas e atmosfera ambiente.

Figura 14 - Arranjo experimental: (a) espectrômetro com 4 detectores de BaF_2 e eletrônica associada, (b) forno de medidas acoplado ao sistema de CAP do LIH-IPEN.



Fonte: Adaptada de [98].

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Procedimento de oxidação térmica: morfologia

A Figura 15 mostra imagens MEV representativas de regiões na superfície das amostras de placas de Zn após serem submetidas a tratamentos térmicos nas faixas de temperatura de 520 °C e 620 °C, com diferentes taxas de aquecimento. Para as amostras (S_1) oxidadas a 520 °C, figura 15(a-b), com um taxa de 6 °C min⁻¹, uma densidade razoável de nanofios de ZnO finos com comprimento de poucos μm é vista juntamente com alguns fios mais grossos (diâmetro por volta de 143 nm), ambos com estruturas irregulares formadas em suas pontas. Estes resultados são similares a observações realizadas em trabalhos anteriores [99].

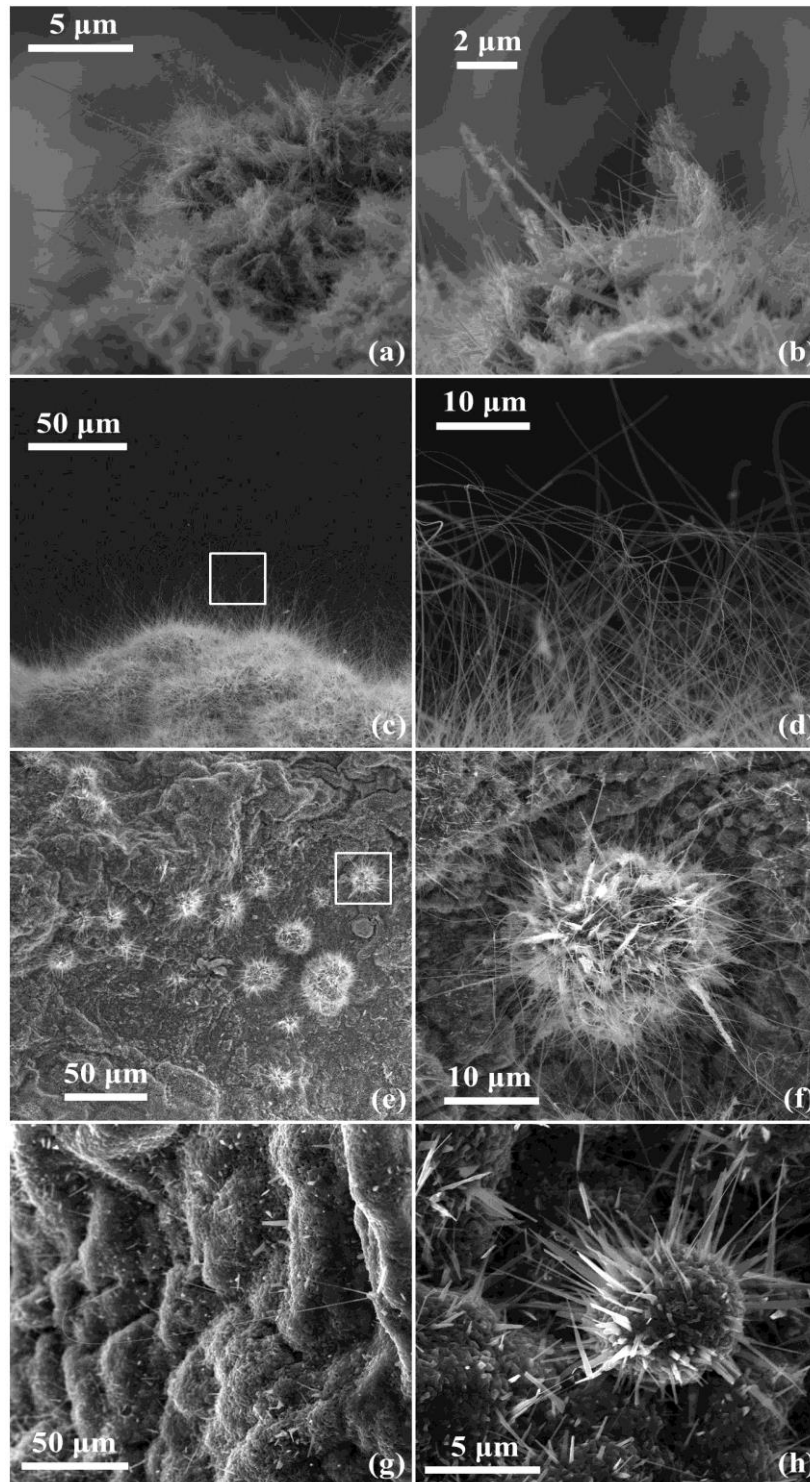
Por outro lado, as amostras (S_2) aquecidas até 620 °C, figura 15(c-d), com uma taxa de aumento de temperatura de 20 °C min⁻¹, mostram um alta densidade populacional de nanofios de ZnO longos (comprimento $\sim 60 \mu\text{m}$) e finos na superfície das placas de Zn oxidadas. Vale ressaltar que fios com essas características não foram previamente reportados na literatura para este procedimento térmico de oxidação. Na figura 15[(e-f) e (g-h)] as imagens MEV correspondem a amostras (S_2) submetidas ao mesmo tratamento térmico (620 °C), mas com taxas de aquecimento de 30 e 50 °C min⁻¹, respectivamente. Em (e-f) observa-se esferas, isoladas, decoradas com nanofios de ZnO com comprimento em torno de 8 μm . Finalmente, nas imagens (g-h), as amostras apresentam baixa densidade, com fios mais grossos.

Inspeções em diferentes regiões revelaram também a formação de esferas com um diâmetro superior a 7 μm , isoladas, decoradas com nanofios na sua superfície. O diâmetro desses nanofios é maior que 200 nm devido ao processo de coalescência. Ambas as amostras (S_1 e S_2) permaneceram na temperatura máxima de oxidação pelo mesmo tempo de reação de 60 min, seguido por um rápido resfriamento à temperatura ambiente. Vale ressaltar que as placas de Zn oxidadas não estão completamente recobertas por nanoestruturas. Todavia, as regiões observadas nas amostras, principalmente naquelas mostradas na figura 15(c-d), são bastante extensas.

Um grande número de artigos científicos relata o crescimento de nanofios de ZnO usando diferentes metodologias [6,50,97,100,101]. Todavia, poucos trabalhos mencionam a ocorrência de nanofios longos (com comprimentos maiores que 10 μm e diâmetros menores que 100 nm) quando o método de oxidação térmica é usado. Como foi descrito acima, desenvolvemos uma abordagem fácil e de alta eficiência que permite obter longos nanofios de ZnO na superfície de placas de Zn oxidadas com a possibilidade de ajustar seus comprimentos

através da taxa de aquecimento. Para verificar a reprodutibilidade deste método de crescimento de nanoestruturas de ZnO, outra amostra foi preparada seguindo o mesmo histórico de oxidação da amostra (S_2), com taxa de aumento de temperatura de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Os resultados corroboram com a ocorrência de nanofios longos.

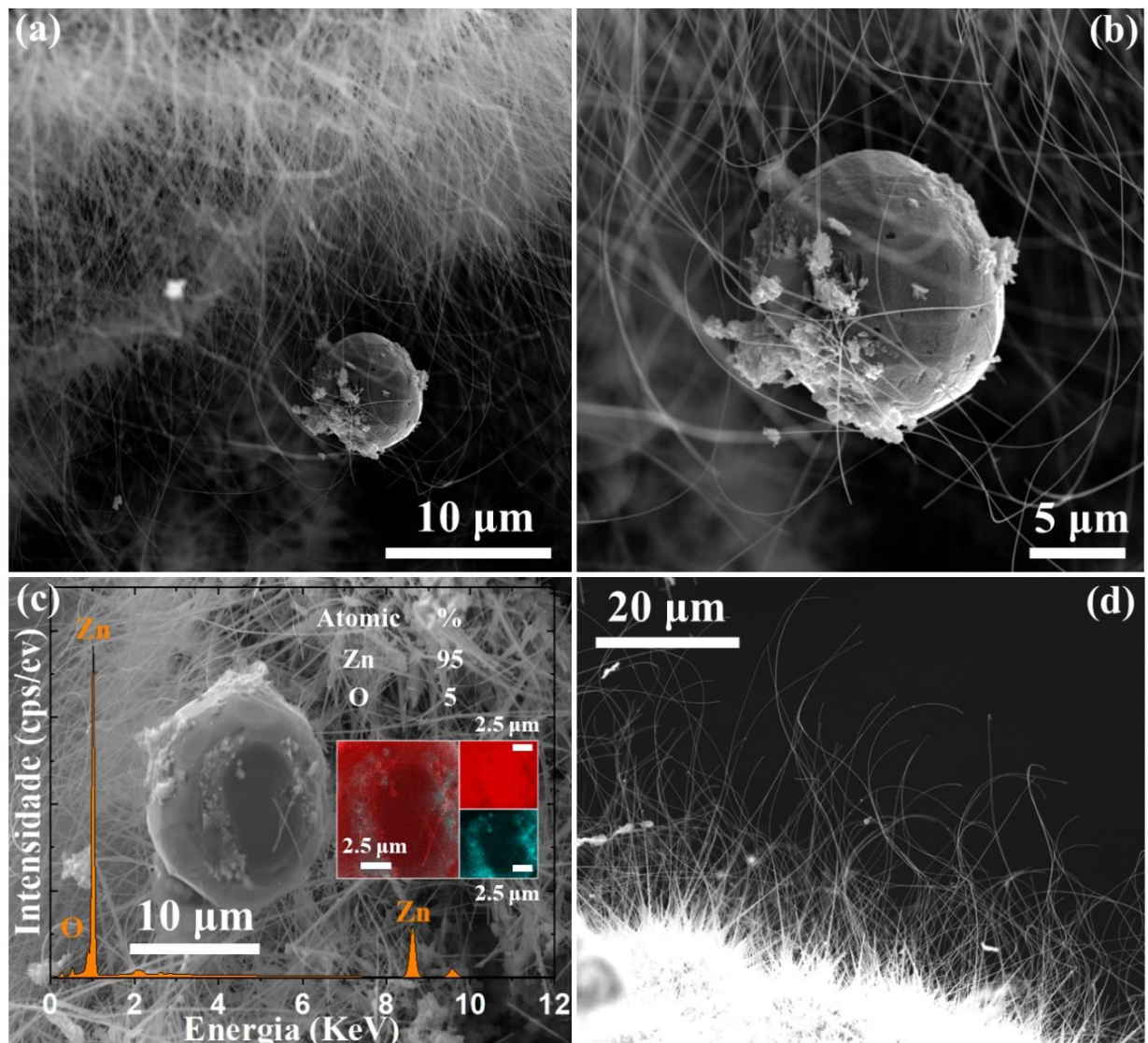
Figura 15 - Imagens MEV de nanofios ZnO cultivados em placas de Zn por oxidação térmica com diferentes taxas de aumento de temperatura. (a-b) amostras (S_1). (c-h) amostras (S_2): $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (c-d), $30\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (e-f) e $50\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ (g-h). Uma inspeção ampliada das amostras (c) e (e) é mostrada no lado direito.



Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.

Uma inspeção acurada adicional da superfície da amostra (S_2), com taxa de aquecimento de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, foi realizada para obter detalhes referentes a morfologia dos longos nanofios em diferentes regiões (ver figura 16). Essas imagens, tanto reforçam a presença de uma alta densidade de nanofios de ZnO, como revelam a presença de pequenas esferas metálicas de Zn com diâmetro em torno de $10\text{ }\mu\text{m}$. Essas esferas foram caracterizadas por EDS. Este mapeamento foi feito com o intuito de obter informações sobre a composição química e a distribuição espacial dos elementos presentes na amostra. O espectro de mapas (distribuição elemental) está em bom acordo com o espectro de energia dispersiva de raios-X que revelou a presença de 95% de Zn na esfera analisada, figura 16(c). Estes resultados permitem confirmar que o Zn metálico forma as esferas observadas.

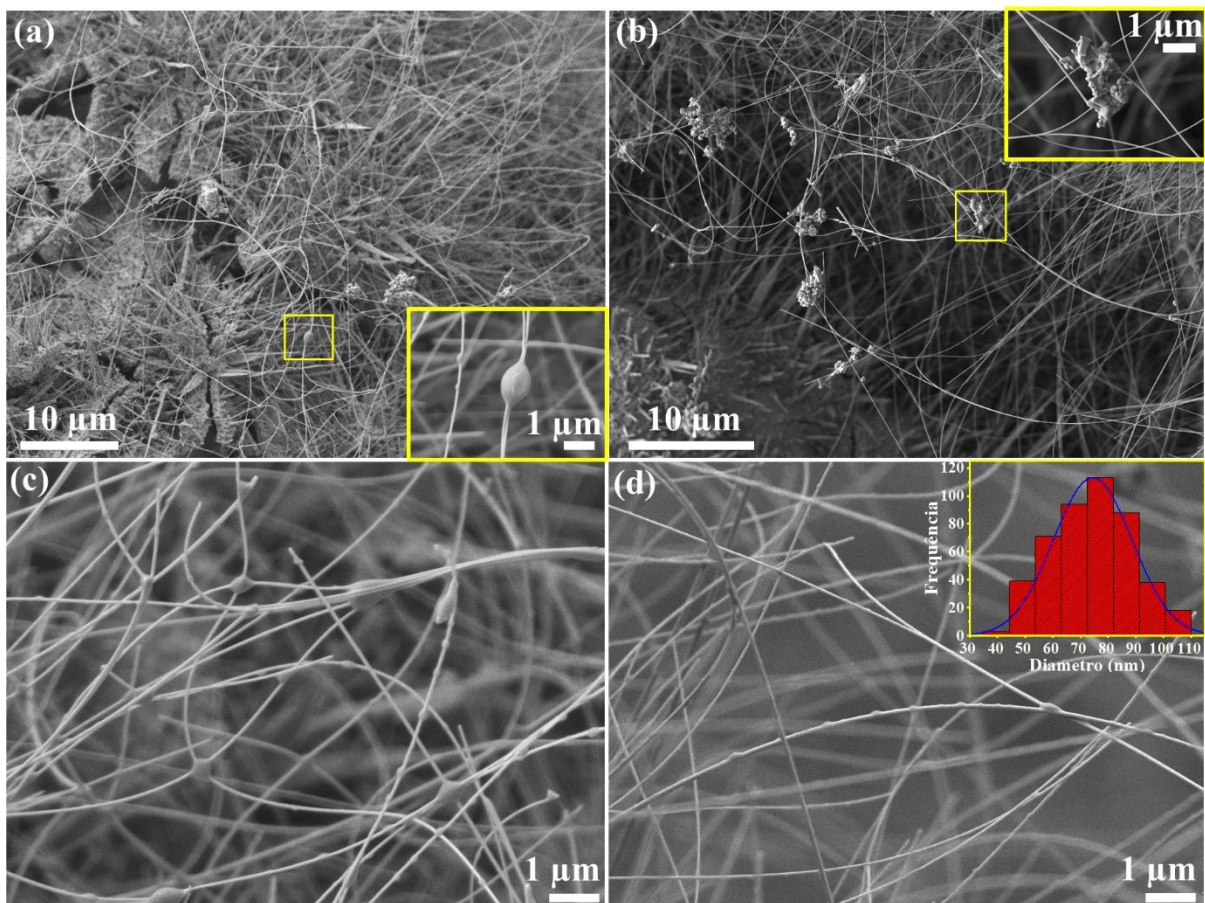
Figura 16 - Imagens MEV de diferentes regiões da amostra (S_2), com taxa de $20\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, revelando uma alta densidade de nanofios de ZnO longos. (a) esfera de Zn suportada por nanofios de ZnO. (b) ampliação da imagem a esquerda. (c) EDS e correspondente espectro de mapas da esfera metálica de Zn em detalhe.



Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.

A força motriz que leva ao início da formação dos nanofios de óxido de metal e os mecanismos de transporte de massa, que regem o crescimento unidimensional dos mesmos, foram identificados e, extensivamente, estudados [47-50,54]. Sabe-se, portanto, que durante o processo de oxidação a reação na interface Zn/ZnO produz tensões compressivas que impulsionam a difusão externa de átomos de Zn na rede cristalina e ao longo dos contornos de grãos, resultando no crescimento de nanofios de ZnO nos grãos de ZnO (difusão superficial), de acordo com a lei de Fick [56]. No entanto, a ocorrência de longos nanofios necessita de mecanismos adicionais para impulsionar o crescimento, resultando em nanoestruturas alongadas. Dessa forma, além da migração de íons, a dinâmica vapor-sólido da atmosfera rica em moléculas de Zn [99], é apontada como um mecanismo viável, que possibilita o alongamento dos nanofios, mesmo ocorrendo abaixo do ponto de ebulição do Zn metálico ($T_E = 907 \text{ }^\circ\text{C}$).

Figura 17 - Imagens MEV (alta resolução) de diferentes regiões da amostra (S_2). (a-d) observa-se nanoestruturas de Zn/ZnO e gotículas de Zn na borda e ponta de nanofios de ZnO. Uma inspeção ampliada de regiões específicas em (a) e (b) é mostrada na parte inferior e superior direita, respectivamente. (d) Histograma de distribuição de tamanho dos nanofios de ZnO em detalhe.



Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.

A presença de esferas metálicas suportadas pelas matrizes de nanofios de ZnO [ver figuras 16(a-c)] não é algo inesperado. Pois, durante o aumento da temperatura, apenas uma fina camada de ZnO será capaz de ser formada, antes que ocorra a mudança de estado físico do

metal. O derretimento repentino do Zn aumenta significativamente o seu volume. Logo, a pressão hidrostática, gerada pela incompatibilidade de expansão térmica entre o Zn líquido e a fina camada de ZnO, naturalmente, formará rachaduras na camada de ZnO fazendo com que o zinco fundido seja expelido.

Acredita-se que o modo como o fluxo de Zn líquido é levado a superfície, isto é, através das possíveis rachaduras, faz com que o mesmo evapore devido ao aumento na pressão de vapor. Nesta atmosfera, o vapor de zinco, que é monoatômico [56] na natureza, pode reagir com o oxigênio formando moléculas de ZnO. Como mostrado nas figuras 16 e 17, o gás composto por moléculas de Zn condensa em diferentes locais de nucleação e regiões na superfície (formando esferas de Zn) e nas pontas dos nanofios (gotículas de Zn e nanoestruturas de ZnO com morfologias irregulares).

O diâmetro médio dos nanofios na superfície das amostras foi determinado a partir das imagens MEV, sendo ~ 74 nm, [veja a inserção da figura 17(d)]. De acordo com a literatura, uma oxidação regular sem corrente elétrica não é capaz de resultar em um agrupamento de estruturas hierárquicas de ZnO em nanofios [99]. Todavia, os nossos resultados revelam que o papel central no mecanismo de crescimento e formação de outras arquiteturas não é da corrente elétrica e sim da escolha de parâmetros adequados (temperatura, taxa de aquecimento e tempo de reação).

É importante enfatizar que as características físicas dos materiais em escala nanométrica diferem significativamente daquelas observadas em amostras convencionais ou macroscópicas. A baixa dimensionalidade destes materiais afeta, principalmente, suas propriedades mecânicas, consequência do volume confinado e da alta anisotropia da geometria. Para o caso específico do ZnO, um comportamento frágil foi observado pelo material a granel com máximas deformações bem abaixo de 1%, o que dificulta aplicações. Em contraste, nanoestruturas de ZnO adquirem um comportamento dúctil, apresentando uma grande deformação elástica (de até 15% sem quebrar) que é dependente do tamanho dos nanofios – o relaxamento da superfície, juntamente com interações de longo alcance presentes em cristais iônicos, resultam em superfícies muito mais rígidas do que o volume [103,104]. Logo, as esferas metálicas de Zn suportadas por nanofios de ZnO, figura 16, são um bom exemplo das propriedades elásticas das nanoestruturas obtidas no presente trabalho.

5.2 Resultados de Espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada

Logo após a difusão do ^{111}In (^{111}Cd) na placa de Zn, o espectro de rotação do spin resultante, $R(t)$, foi registrado à temperatura ambiente, figura 18(a). O espectro $R(t)$ foi ajustado considerando todos os núcleos de prova (^{111}Cd) e somente as interações quadrupolares elétricas caracterizadas por uma frequência quadrupolar única e bem definida $V_Q = 133,9$ (2) MHz com uma distribuição de frequência muito pequena de $\delta = 0,01$ MHz e parâmetro de assimetria $\eta = 0$, correspondendo a uma estrutura local axialmente simétrica. Os núcleos de prova substituem as posições cristalográficas do Zn no zinco metálico e, portanto, não ocupam posições intersticiais. O valor para V_Q está em boa concordância com os encontrados na literatura [50,105,106].

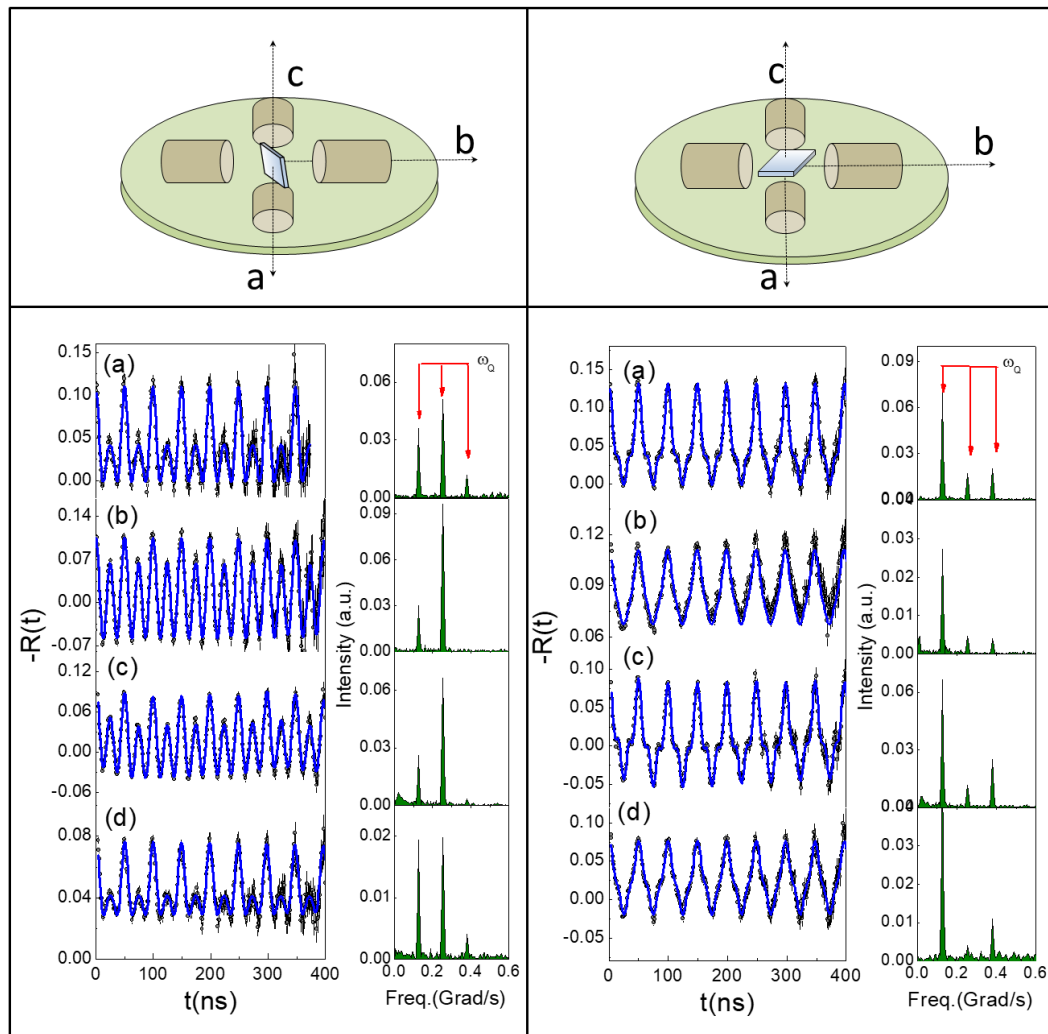
Supreendentemente, a forma dos espectros observados, veja figura 18(a), é diferente do relatado para o ^{111}Cd em Zn policristalino [107] e indica algum grau de textura. Esta forma é típica de amostras de cristal único, como é claramente visto no espectro da Transformada de Fourier Rápida (TFR), também mostrado na figura 18. As intensidades das três frequências não seguem a proporção 3:2:1 esperada para um sítio axialmente simétrico de uma amostra policristalina [50]. Para confirmar esta observação, outro espectro CAP foi adquirido com a amostra situada no mesmo plano dos detectores (orientação paralela) diferente da orientação anterior, onde a placa estava posicionada perpendicularmente ao plano dos detectores (orientação perpendicular). Um esboço representativo de cada orientação da amostra em relação ao plano de quatro detectores é mostrado no painel superior da Figura 18.

As medidas de CAP também foram utilizadas para investigar o processo de oxidação em placas de Zn (logo após a difusão do ^{111}In radioativo) submetidas a diferentes tratamentos térmicos a altas temperaturas, seguidas de resfriamento rápido. Os espectros $R(t)$ e TFR obtidos, à temperatura ambiente, após a oxidação das amostras (S_1 , S_2 e S_3) sob diferentes condições de aquecimento no ar: 600 °C, 820°C por 30 min e 1000 °C durante 50h são mostrados na Figura 18(b-d), respectivamente. Os resultados para $R(t)$ e TFR tomados com a orientação perpendicular (lado esquerdo), são bastante diferentes daqueles com orientação paralela (lado direito). Esta forte dependência de $R(t)$ com a orientação preferencial é própria de amostras de monocristal.

As intensidades das frequências de precessão de spin (ω_n) dependem da direção ao longo da qual os raios γ são detectados, em relação ao sistema de eixos principais do tensor GCE - cuja direção é descrita com referência à rede do cristal hospedeiro. Portanto, as direções dos raios γ são dadas em relação à rede cristalina [107]. O ajuste dos espectros resultantes para

amostra aquecida a 620 °C medido em ambas as direções revelou apenas interações quadrupolares com frequência única $V_Q = 132,6 (2)$ MHz e simetria axial ($\eta = 0$) ao longo do eixo Z da estrutura cristalina hexagonal do Zn com orientação preferencial. Todas as outras amostras apresentam espectros $R(t)$ com orientação preferencial similar.

Figura 18 - Layout da geometria para medições de CAP: orientação perpendicular (esquerda) e paralela (direita) da amostra em relação ao plano dos detectores (painel superior). Espectros de rotação do spin resultante $R(t)$, obtido nas orientações perpendiculares (coluna esquerda) e paralelas (coluna direita), juntamente com a correspondente transformada de Fourier (TFR), medidos com o núcleo de prova ^{111}In (^{111}Cd): (a) para o Zn metálico após difusão de ^{111}In em 400 °C durante 12 horas sob atmosfera de He. (b) espectros $R(t)$ e TRF medidos após a oxidação da amostra S_3 : 620 °C, (c) S_4 : 820 °C, e (d) S_5 : 1000 °C. Linhas sólidas azuis nos espectros representam o ajuste menos quadrado dos dados experimentais. Todos os espectros foram obtidos após resfriamento rápido à temperatura ambiente.



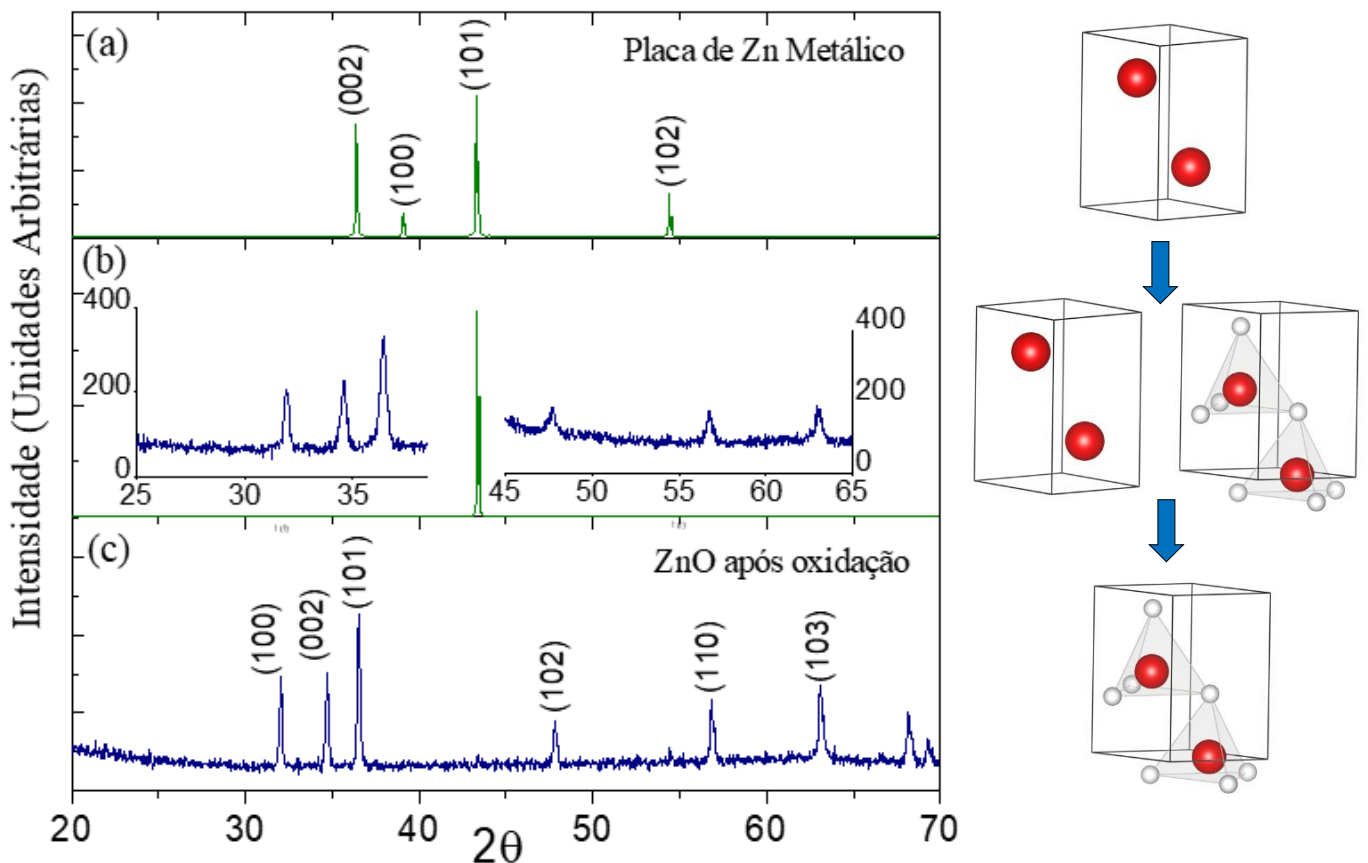
Fonte Elaborado pelo autor do trabalho.

5.2.1 Resultados complementares de Difração de Raios-X

Resultados de medições de DRX para placas metálicas de zinco mostram um padrão com picos típicos da estrutura hexagonal com o grupo espacial $P6_3/mmc$, conforme exibido na figura 19(a). Além disso, na figura 19(b) é mostrado o difratograma, da amostra (Z_3) submetida à oxidação a 620 °C, obtido após as medições de CAP. A análise indica a presença de duas fases

crystalográficas diferentes atribuídas ao Zn e ZnO com as simetrias de grupo espacial P63/mmc e P63mc, respectivamente. Observa-se um pico de alta intensidade da reflexão de Bragg localizado em $2\theta = 43^\circ$ correspondente à direção preferencial (101) indicando um Zn metálico altamente texturizado. Estes resultados confirmam as medições de PAC, onde quase todos os núcleos ^{111}Cd estão substituindo os sítios metálicos de Zn que apresentam alta textura, ver Figura 18(b). Devido à baixa intensidade dos picos correspondentes à estrutura do tipo wurtzita (hexagonal) da fase ZnO, duas inserções aumentadas foram adicionadas à figura 19(b) de modo a exibir o padrão de DRX observado.

Figura 19 - Padrões de difração de raios-X para (a) placa de Zn metálica, (b) placa de Zn após o procedimento de oxidação térmica a 620°C . As duas inserções exibem os picos de intensidade mais baixos do ZnO. (c) padrões de DRX da placa de Zn após o procedimento de oxidação térmica a 1000°C por 50 h. Estrutura(s) cristalina(s) das amostras ao lado direito.



Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.

Na figura 19(c) é apresentada a difração de raios-X para a placa de Zn exposta à oxidação a alta temperatura (1000°C) por um longo período de tempo (50h). Todas as reflexões de Bragg correspondem unicamente à fase de ZnO. Surpreendentemente, os espectros $R(t)$ para esta amostra relevam que os núcleos de prova povoam 100% de uma fração de sítio correspondente ao Zn metálico. Esta observação indica tanto a presença de Zn metálico na amostra como a preferência de ^{111}In (^{111}Cd) para ocupar sítios metálicos de Zn, em vez de ZnO.

Estes resultados mostram um forte potencial da espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada para revelar regiões metálicas confinadas e sua orientação na matriz de óxidos, mesmo quando sua concentração é extremamente pequena para que o DRX seja capaz de detectá-las.

5.2.2 Espectros de Rotação do Spin a Altas Temperaturas

A fim de investigar o comportamento da fase metálica de Zn aprisionada nas amostras observadas pelas medidas de CAP, registramos os espectros $R(t)$ da amostra (S_4) oxidada a 820 °C em diferentes temperaturas (acima da temperatura ambiente: de 22 a 450 °C). O DRX para esta amostra revelou padrões semelhantes aos das placas de Zn oxidadas a 1000 °C, isto é, não foram observados picos do Zn metálico (resultados não mostrados). As medições de CAP foram realizadas através da selagem das amostras em tubos de quartzo sob baixa pressão de gás He. As ampolas contendo as amostras foram colocadas em um pequeno forno posicionado entre os detectores de tal forma que as amostras ficaram situadas na configuração paralela em relação ao plano dos detectores.

A análise dos espectros medidos quando a temperatura aumenta até o ponto de fusão do Zn foram ajustados considerando-se interações de quadropolo elétrico puro para materiais texturizados, ver figura 20(a-b). A dependência da frequência quadrupolar (V_Q) com a Temperatura (T) é tal que quando T aumenta, V_Q mostra valores ligeiramente decrescentes, figura 20(b). Resultados semelhantes de frequência quadrupolar foram relatados para medidas de CAP com ^{111}Cd em amostras que continham cristais únicos de Zn [105]. No entanto, acima do ponto de fusão do Zn, os espectros $R(t)$ exibem uma grande fração de sítio ($f > 90\%$) caracterizada por uma interação quadrupolar quase imperceptível que é consistente com sondas de índio dissolvidas em Zn líquido. Além disso, os resultados de CAP também revelam que uma pequena população ($f < 10\%$) de núcleos de prova podem ser ajustados por uma interação quadrupolar com modulação de baixa frequência, cerca de 30 MHz, que é própria de sondas de ^{111}Cd ocupando sítios de Zn substitucionais na estrutura hexagonal do ZnO [108].

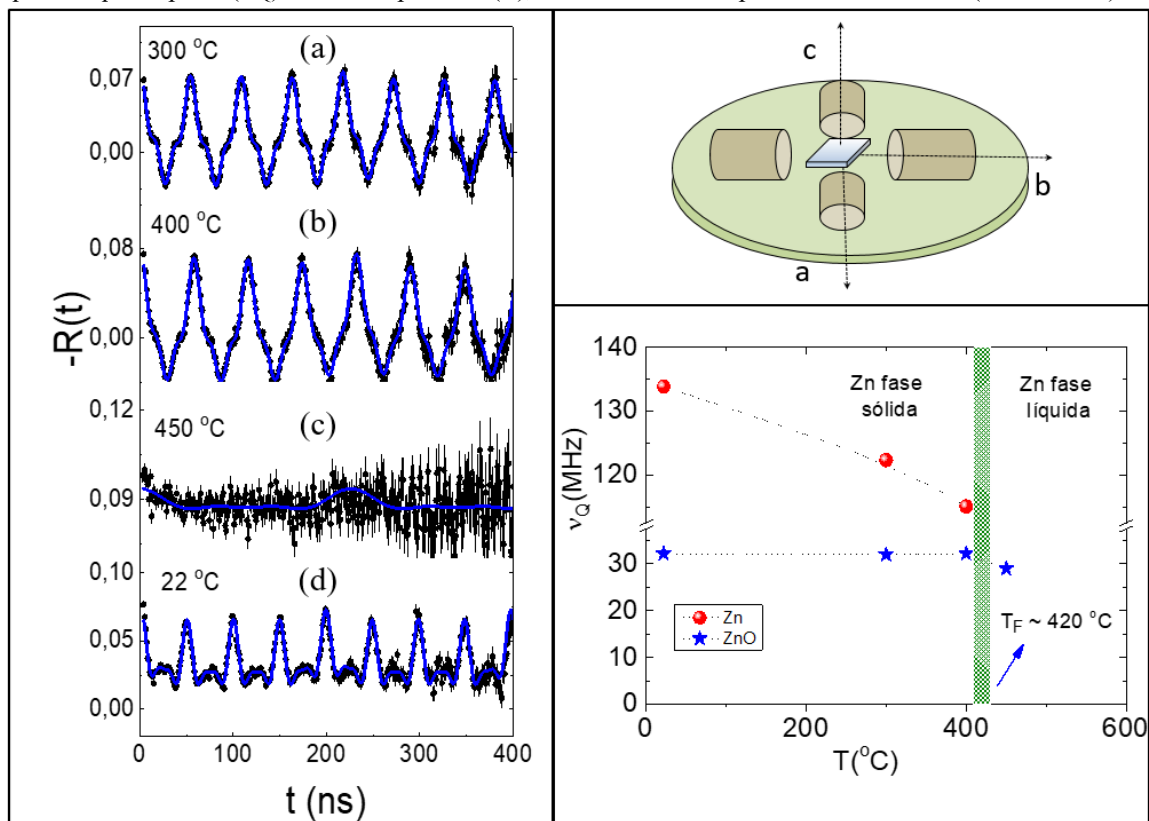
A ocorrência de fenômenos interessantes relacionados à formação de ZnO a partir da oxidação térmica do Zn são indicados em nossos resultados. Primeiro, uma pequena fração de núcleos de prova ocupa os locais de Zn na estrutura cristalina do ZnO, enquanto a maior fração continua a substituir os sítios de Zn na estrutura hexagonal do zinco metálico, mesmo após a oxidação em altas temperaturas. Essa observação sugere uma maior afinidade-eletrônica do In

por Zn metálico, mesmo na fase líquida, do que pelo ZnO. Um possível mecanismo para explicar este fenômeno baseia-se na alta frequência de “salto” do índio em metais [109].

No processo de oxidação térmica, a temperatura é necessária para aumentar a vibração atômica no sistema para superar as barreiras de energia liberando o movimento iônico e alterando a concentração do potencial químico. A formação de uma fina camada de óxido e o repentino derretimento do Zn são os ingredientes básicos para formação de nanoestruturas alongadas. Especificamente, essa camada tem como função dificultar a penetração de oxigênio durante a oxidação do Zn, garantindo que a difusão do metal através da mesma seja mais rápida do que a do oxigênio.

À medida que os mecanismos de transporte de massa conduzem o zinco líquido para superfície através do contorno de grãos e rachaduras na fina camada de óxido, a ligação metálica entre os átomos é quebrada e as sondas de índio diluídas começam a saltar para o próximo sítio de Zn na região metálica que ainda não foi oxidada. Este processo continua mesmo com a diminuição do volume de Zn. Quando o sistema esfria rapidamente, regiões de Zn metálico, que transportam a maioria dos núcleos de prova, são confinadas entre os grãos de ZnO.

Figura 20 - Esquerda: espectros de rotação do spin resultante, para amostra (S_4), medidos nas temperaturas indicadas. Linhas sólidas azuis nos espectros representam o ajuste teórico. Direita: o painel superior exibe um esboço mostrando a posição das amostras no plano do detector. O painel inferior mostra a dependência da frequência quadrupolar (ν_Q) com a temperatura (T), abaixo e acima do ponto de fusão do Zn ($T_F \sim 420^\circ\text{C}$).



Fonte: Elaborado pelo autor do trabalho.

Em segundo lugar, as medidas de interações hiperfinas revelaram que esses aglomerados metálicos formam finas regiões planas altamente texturizadas, orientadas paralelamente à superfície da placa oxidada. A presença de ilhas metálicas texturizadas de Zn é preservada mesmo após longos períodos de oxidação, veja figura 18(d), sugerindo que o confinamento está desempenhando um papel importante no processo de crescimento. O mesmo fenômeno foi observado em microtubos de ZnO decorados com nanofios mais curtos [50]. Uma situação semelhante para $^{111}\text{In}(^{111}\text{Cd})$ no gálio metálico também é descrita na literatura [110,111].

Por outro lado, após as medições de CAP a 450 °C, a amostra foi resfriada lentamente até a temperatura ambiente e em seguida registrou-se o espectro R(t). O resultado é bastante diferente, apesar da mesma frequência quadrupolar. A modulação do espectro é característica do Zn policristalino e não apresenta um comportamento de materiais texturizados, observado anteriormente. Conseqüentemente, esta observação indica que a ocorrência de aglomerados metálicos de Zn altamente texturizados confinados em matrizes de óxidos está relacionada ao processo de resfriamento rápido. A presença dessas regiões metálicas de Zn, muito pequenas, aprisionadas dentro de camadas de ZnO é essencial para alguns comportamentos físicos importantes relacionados, por exemplo, às propriedades elétricas, ópticas e sensoriais. Além disso, os resultados apresentados neste trabalho podem desencadear um novo campo de pesquisa inexplorado relacionado à presença de regiões metálicas texturizadas e diluídas em óxidos semicondutores de baixa dimensão produzidos pelo processo de oxidação térmica visando melhorar propriedades físicas e químicas úteis para aplicações tecnológicas interessantes.

6 CONCLUSÕES

Neste trabalho, relatamos a ocorrência de longos nanofios de ZnO (amostra S₂) com diâmetro médio de 74 nm e comprimentos de ~ 60 µm e alta densidade populacional, obtidos através da oxidação térmica de placas de Zn no ar à 620 °C, utilizando uma taxa de aquecimento específica (20 °C min⁻¹). O mecanismo de crescimento dessas nanoestruturas alongadas é atribuído tanto aos processos de difusão induzidos por estresse quanto a dinâmica vapor-sólido da atmosfera rica em moléculas de zinco. A observação de nano/microestruturas: micro-esferas de Zn, nanoestruturas de ZnO com morfologias irregulares, suportadas por nanofios de ZnO, e também gotículas de Zn ao longo dos mesmos são: (1) uma forte evidência da presença de vapor durante o procedimento de oxidação térmica, mesmo ocorrendo abaixo do ponto de ebulição do Zn metálico ($T_E = 907$ °C) e (2) um bom exemplo das propriedades elásticas das nanoestruturas sintetizadas neste trabalho. Acreditamos que um dos modos como o fluxo de Zn líquido é levado a superfície, isto é, através das possíveis rachaduras na filme de óxido, faz com que o mesmo evapore devido ao aumento na pressão de vapor.

As amostras submetidas a oxidação térmica em altas temperaturas foram caracterizadas por medidas de Difração de Raios X e Espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada. Os padrões de DRX corresponderam unicamente à fase de ZnO. Por outro lado, Medidas de interações hiperfinas revelaram a presença de aglomerados de zinco metálico confinados nas amostras, mesmo após longos períodos de oxidação. Essas ilhas metálicas de Zn formam regiões planas altamente texturizadas com uma orientação cristalina preferencial (101). Estes resultados mostram um forte potencial da espectroscopia de Correlação Angular γ - γ Perturbada para revelar regiões metálicas confinadas e sua orientação na matriz de óxidos, mesmo quando sua concentração é extremamente pequena para que o DRX seja capaz de detectá-la.

REFERÊNCIAS

- [1] Li, A.; Song, H.; Zhou, J.; Chen, X.; Liu, S. **CuO Nanowire Growth on Cu₂O by in Situ Thermal Oxidation in Air**. *CrystEngComm*. 2013, 15(42), 8559-8564.
- [2] Santos, J. M; Rodrigues, S. M; Ribeiro, D. M; Prior, J. V. **Perspectivas de Utilização de Nanomateriais em Nanodiagnóstico**. *Acta Farmacêutica Portuguesa*. 2014, 3(1), 3-14.
- [3] Ferreira, H. S; Rangel, M. C. (2009). **Nanotecnologia: aspectos gerais e potencial de aplicação em catálise**. *Química Nova*. 2009, 32(7), 1860–1870.
- [4] Mayrinck, C; Raphael, E; Ferrari, J. L; Schiavon, M. A. **Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado**. *Revista Virtual de Química*. 2014, 6(5), 1185-1204.
- [5] Florica, C.; Preda, N.; Costas, A.; Zgura, I.; Enculescu, I. **ZnO Nanowires Grown Directly on Zinc Foils by Thermal Oxidation in Air: Wetting and water Adhesion Properties**. *Materials Letters*. 2016, 170, 156–159.
- [6] Huang, M. H.; Mao, S., Feick, H.; Yan, H.; Wu, Y.; Kind, H.; Weber, E.; Russo, R.; Yang, P. D. **Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers**. *Science*. 2001, 292(5523), 1897–1899.
- [7] Wang, Z. L.; Song, J. H. **Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays**. *Science*. 2006, 312(5771), 242–246.
- [8] Ahn, M.-W.; Park, K.-S.; Heo, J.-H.; Park, J.-G.; Kim, D.-W.; Choi, K. J.; Lee, J.-H.; Hong, S.-H. **Gas Sensing Properties of Defect-controlled ZnO-nanowire Gas Sensor**. *Appl. Phys. Lett.* 2008, 93, 263103(1-3).
- [9] Yang, X.; Wolcott, A.; Wang, G.; Sobo, A.; Fitzmorris, R. C.; Qian, F.; Zhang, J. Z.; Li, Y. **Nitrogen-Doped ZnO Nanowire Arrays for Photoelectrochemical Water Splitting**. *Nano Lett.* 2009, 9, 2331–2336.
- [10] Dietl, T. **A Ten-year Perspective on Dilute Magnetic Semiconductors and Oxides**. *Nature Materials*. 2010, 9, 965–974.
- [11] Ohno, H. **Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic**. *Science*. 1998, 281, 951-956.
- [12] Ohno, H. **A window on the future of spintronics**. *Nature Materials* 2010, 9, 952–954.
- [13] Schatz, G.; Weidinger, A. **Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications**. 2nd ed.; J. Wiley and Sons: Chichester, United Kingdom, 1996.
- [14] Yoshida, Y.; Langouche, G. **Defects and Impurities in Silicon Materias: An Introduction to Atomic-Level Silicon Engineering.**; Springer: Tokyo, 2015.

- [¹⁵] Chauvin, A.; Delacôte, C.; Boujtita, M.; Angleraud, B.; Ding, J.; Choi, C.-H.; Tessier, P.-Y.; Mel, A.-A. E. **Dealloying of Gold-copper Alloy Nanowires**: From Hillocks to Ring-shaped Nanopores. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2016, 7, 1361–1367.
- [¹⁶] Lee, Y. J.; Lee, Y.; Oh, D.; Chen, T.; Ceder, G.; Belcher, A. M. **Biologically Activated Noble Metal Alloys at the Nanoscale**: For Lithium Ion Battery Anodes. *Nano Lett.* 2010, 10, 2433–2440.
- [¹⁷] Amato, M.; Palumbo, M.; Rurali, R.; Ossicini, S. **Silicon-Germanium Nanowires**: Chemistry and Physics in Play, from Basic Principles to Advanced Applications. *Chem. Rev.* 2014, 114, 1371–1412.
- [¹⁸] Ambrosini, S.; Fanetti, M.; Grillo, V.; Franciosi, A.; Rubini, S. **Vapor-liquid-solid and Vapor-solid growth of Self-catalyzed GaAs Nanowires**. *AIP Advances*. 2011, 1, 042142.
- [¹⁹] Wu, Z. H.; Mei, X. Y.; Kim, D.; Blumin, M.; Ruda, H. E. **Growth of Au-catalyzed Ordered GaAs Nanowire Arrays by Molecular-beam Epitaxy**. *Applied Physics Letters*. 2002, 81(27), 5177–5179.
- [²⁰] Jang, S. Y.; Song, Y. M.; Kim, H. S.; Cho, Y. J.; Seo, Y. S.; Jung, G. B.; Lee, C.-W.; Park, J.; Jung, M.; Kim, J.; Kim, B.; Kim, J.-G.; Kim, Y.-J. **Three Synthetic Routes to Single-Crystalline PbS Nanowires with Controlled Growth Direction and Their Electrical Transport Properties**. *ACS Nano*. 2010, 4, 2391–2401.
- [²¹] Jiang, X.; Herricks, T.; Xia, Y. X. **CuO Nanowires Can Be Synthesized by Heating Copper Substrates in Air**. *Nano Letters*. 2002, 2(12), 1333–1338.
- [²²] Djurišić, A.B.; Leung, Y. H. **Optical Properties of ZnO Nanostructures**. *Small*. 2006, 2(8-9), 944–961.
- [²³] Peng, X. S.; Chen, A. C. **Aligned TiO₂ Nanorod Arrays Synthesized by Oxidizing Titanium with Acetone**. *Journal of Materials Chemistry*. 2004, 14(16), 2542-2548.
- [²⁴] Akhtar, M. S.; Panwar, J.; Yun, Y.-S. **Biogenic Synthesis of Metallic Nanoparticles by Plant Extracts**. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 2013, 1(6), 591–602.
- [²⁵] Prinz, V. Y. **A New Concept in Fabricating Building Blocks for Nanoelectronic and Nanomechanic Devices**. *Microelectronic Engineering*. 2003, 69(2-4), 466–475.
- [²⁶] Sun, S.; Zhang, G.; Geng, D.; Chen, Y.; Banis, M. N.; Li, R.; Sun, X. **Direct Growth of Single-Crystal Pt Nanowires on Sn@CNT Nanocable**: 3D Electrodes for Highly Active Electrocatalysts. *Chemistry European Journal*. 2010, 16(3), 829 – 835.
- [²⁷] Hochbaum, A. I.; Yang, P. D. **Semiconductor Nanowires for Energy Conversion**. *Chemical Reviews*. 2010, 110(1), 527–546.
- [²⁸] Fischer, K. E.; Alemán, B. J.; Tao, S. L.; Daniels, R. H.; Li, E. M.; Bünger, M. D.; Desai, T. A. **Biomimetic Nanowire Coatings for Next Generation Adhesive Drug Delivery Systems**. *Nano Letters*. 2009, 9(2), 716–720.

- [²⁹] Kolmakov, A.; Moskovits, M. **Chemical Sensing and Catalysis by One-Dimensional Metal-Oxide Nanostructures**. *Annual Review of Materials Research*. 2004, 34(1), 151–180.
- [³⁰] Fang, X.; Bando, Y.; Gautam, U. K.; Ye, C.; Golberg, D. **Inorganic Semiconductor Nanostructures and Their Field-emission Applications**. *Journal of Materials Chemistry*. 2008, 18(5), 509–522.
- [³¹] Choi, K. J.; Jang, H. W. **One-Dimensional Oxide Nanostructures as Gas-Sensing Materials: Review and Issues**. *Sensors*. 2010, 10(4), 4083–4099.
- [³²] Johnson, J. C.; Yan, H.; Schaller, R. D.; Haber, L. H.; Saykally, R. J.; Yang, P. **Single Nanowire Lasers**. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105(46), 11387–11390.
- [³³] Rocha, A. R.; Rossi, M.; Fazzio, A.; da Silva, A. J. R. **Designing Real Nanotube-Based Gas Sensors**. *Physical Review Letters*. 2008, 100(17), 176803(1-4).
- [³⁴] Chen, W.; Yao, H.; Tzang, C. H.; Zhu, J.; Yang, M.; Lee, S. T. **Silicon Nanowires for High-sensitivity Glucose Detection**. *Applied Physics Letters*. 2006, 88(21), 213104(1-3).
- [³⁵] Stern, E., Klemic, J. F., Routenberg, D. A., Wyrembak, P. N., Turner-Evans, D. B., Hamilton, A. D., Reed, M. A. **Label-free Immunodetection with CMOS-compatible Semiconducting Nanowires**. *Nature*. 2007, 445(7127), 519–522.
- [³⁶] Gonçalves, A. B. **Síntese de Nanofios de Óxido de Cobre (CuO) e Fabricação de Nanodispositivos**. Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte. 2008, p. 10.
- [³⁷] Nakanishi, Y.; Miyake, A.; Kominami, H.; Aoki, T.; Hatanaka, Y.; Shimaoka, G. **Preparation of ZnO Thin Films for High-Resolution Field Emission Display by Electron Beam Evaporation**. *Applied Surface Science*. 1999, 142(1-4), 233–236.
- [³⁸] Inamdar, D. Y.; Lad, A. D.; Pathak, A. K.; Dubenko, I.; Ali, N.; Mahamuni, S. **Ferromagnetism in ZnO Nanocrystals: Doping and Surface Chemistry**. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2010, 114(3), 1451–1459.
- [³⁹] Kushwaha, A.; Tyagi, H.; Aslam, M. **Role of Defect States in Magnetic and Electrical Properties of ZnO Nanowires**. *AIP Advances*. 2013, 3(4), 042110(1-6).
- [⁴⁰] Jiang, T.; Wang, Y.; Meng, D.; Wu, X.; Wang, J.; Chen, J. **Controllable Fabrication of CuO Nanostructure by Hydrothermal Method and its Properties**. *Applied Surface Science*. 2014, 311, 602–608.
- [⁴¹] Cheng, G. **Synthesis and Characterisation of CuO Nanorods Via a Hydrothermal Method**. *Micro and Nano Letters*. 2011, 6(9), 774–776.
- [⁴²] Maruyama, T. **Copper Oxide Thin Films Prepared by Chemical Vapor Deposition from Copper Dipivaloylmethanate**. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 1998, 56(1), 85–92.

- [43] Hirate, T.; Sasaki, S.; Li, W.; Miyashita, H.; Kimpara, T.; Satoh, T. **Effects of Laser-ablated Impurity on Aligned ZnO Nanorods Grown by Chemical Vapor Deposition**. *Thin Solid Films*. 2005, 487(1-2), 35–39.
- [44] Sun, Y.; Fuge, G. M.; Ashfold, M. N. R. **Growth of Aligned ZnO Nanorod Arrays by Catalyst-free Pulsed Laser Deposition Methods**. *Chemical Physics Letters*. 2004, 396(1-3), 21–26.
- [45] Akgul, F. A.; Akgul, G.; Yildirim, N.; Unalan, H. E.; Turan, R. **Influence of Thermal Annealing on Microstructural, Morphological, Optical Properties and Surface Electronic Structure of Copper Oxide Thin Films**. *Materials Chemistry and Physics*. 2014, 147, 987-995.
- [46] Mallick, P.; Sahu S. **Structure, Microstructure and Optical Absorption Analysis of CuO Nanoparticles Synthesized by Sol–gel Route**. *Nanoscience Nanotechnology* 2012, 2(3), 71–74.
- [47] Gonçalves, A. M. B.; Campos, L. C.; Ferlauto, A. S.; Lacerda, R. G. (2009). **On the Growth and Electrical Characterization of CuO Nanowires by Thermal Oxidation**. *Journal of Applied Physics*. 2009, 106(3), 034303(1-5) 2009.
- [48] Hien, V. X.; Kim, S. Y.; Lee, J. H.; Kim, J. J.; Heo, Y. W. (2013). **Growth of CuO nanowires on graphene-deposited Cu foil by thermal oxidation method**. *Journal of Crystal Growth*. 2013, 384, 100–106.
- [49] Yuan, L.; Wang, Y.; Mema, R.; Zhou, G. **Driving Force and Growth Mechanism for Spontaneous Oxide Nanowire Formation During the Thermal Oxidation of Metals**. *Acta Materialia*. 2011, 59(6), 2491–2500.
- [50] Rivaldo-Gómez, C. M.; Cabrera-Pasca, G. A.; Zuniga, A.; Carbonari, A. W.; Souza, J. A. **Hierarchically Structured Nanowires on and Nanosticks in ZnO Microtubes**. *Scientific Reports*. 2015, 5, 15128 (1-13).
- [51] Pomar, C. D.; Martinho, H.; Ferreira, F. F.; Goia, T. S.; Rodas, A. C. D.; Santos, S. F.; Souza, J. A. **Synthesis of Magnetic Microtubes Decorated With Nanowires and Cells**. *AIP Advances*. 2018, 8(4), 045008(1-10).
- [52] Daothong, S.; Songmee, N.; Thongtem, S.; Singjai, P. **Size-controlled Growth of TiO₂ Nanowires by Oxidation of Titanium Substrates in the Presence of Ethanol Vapor**. *Scripta Materialia*. 2007, 57(7), 567–570.
- [53] Lin, Z.; Zhao, P.; Ye, P.; Chen, Y.; Gan, H.; She, J.; Deng, S.; Xu, N.; Chen, J. **Maximum Field Emission Current Density of CuO Nanowires: Theoretical Study Using a Defect-related Semiconductor Field Emission Model and in Situ Measurements**. *Scientific Reports*. 2018, 8, 2131(1-8).
- [54] Xu, S.; Wang, Z. L. **One-dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties**. *Nano Research*. 2011, 4, 1013–1098.

- [⁵⁵] Wongrat, E.; Pimpang, P.; Choopun, S. **Comparative Study of Ethanol Sensor Based on Gold Nanoparticles: ZnO nanostructure and gold: ZnO nanostructure.** Appl. Surface Sci. 2009, 256, 968–971.
- [⁵⁶] Choopun, S.; Hongsith, N.; Wongrat, E. **Metal-Oxide Nanowires by Thermal Oxidation Reaction Technique.** First ed., Intech, Thailand, 2010.
- [⁵⁷] Belousov, V. V. (2007). **Mechanisms of Accelerated Oxidation of Copper in the Presence of Molten Oxides.** Oxidation of Metals, 67(5-6), 235–250. doi:10.1007/s11085-007-9054-1
- [⁵⁸] Martin, M., & Fromm, E. (1997). **Low-temperature Oxidation of Metal Surfaces.** Journal of Alloys and Compounds, 258(1-2), 7–16. doi:10.1016/s0925-8388(97)00076-5
- [⁵⁹] Zhao, C. X.; Li, Y. F.; Zhou, J.; Li, L. Y.; Deng, S. Z.; Xu, N. S.; Chen, J. **Large-Scale Synthesis of Bicrystalline ZnO Nanowire Arrays by Thermal Oxidation of Zinc Film: Growth Mechanism and High-Performance Field Emission.** Cryst. Growth Des. 2013, 13, 2897–2905.
- [⁶⁰] Rackauskas, S.; Nasibulin, A. G.; Jiang, H.; Tian, Y.; Statkute, G.; Shandakov, S. D.; Lipsanen, H.; Kauppinen, E. I. **Mechanistic Investigation of ZnO Nanowire Growth.** Appl. Phys. Lett. 2009, 95, 183114.
- [⁶¹] Chen, M.; Yue, Y.; Jua, Y. **Growth of Metal and Metal Oxide Nanowires Driven by the Stress-induced Migration.** J. Appl. Phys. 2012, 111, 104305.
- [⁶²] Rivaldo-Gómez, C. M. **Nano/micro Estruturas Hierárquicas de ZnO: Síntese, Propriedades Morfológicas, Estruturais e de Transporte Elétrico.** Dissertação (Mestrado em Física). Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do ABC, Santo André - São Paulo. 2015, p. 11-12.
- [⁶³] Kestenbach, H. J.; Bota Filho, W. J. **Microscopia Eletrônica de Transmissão e Varredura.** São Paulo: Associação Brasileira de Metais (ABM), 1994.
- [⁶⁴] De Bloglie, L.V.P.R. **Recherches Sur la Théorie des Quanta.** Annales de Physique, v.3, p.22, 1925.
- [⁶⁵] Goldstein, J. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Fiori, C. Lifshin, E. **Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis: A Text for Biologists, Materials Scientists, and Geologists.** New York; London: Plenum Press, 1981.
- [⁶⁶] Knoll, M. **Aufladepotential und Sekundäremission elektronenbestrahlter Körper.** Z Tech. Phys. 1935, v.16, 467-475.
- [⁶⁷] Von Ardenne M. **Das Elektronen-Rastermikroskop. Theoretische Grundlagen.** Z. Tech. Phys. 1938, v. 109, 553-572.
- [⁶⁸] Zworykin, V. K.; Hiller, J.; Snyder, R. L. **ASTM Bulletin.** 1942, n. 15, p.117.

[⁶⁹] Dedavid, B. A.; Gomes, G. M. **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras: Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores.** – Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

[⁷⁰] Stokes, D. J. **Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM).** John Wiley and Sons Ltd, West Sussex, 2008, p. 17-62.

[⁷¹] Maliska, A. M. **Apostila Microscopia Eletrônica de Varredura** - Universidade Federal de Santa Catarina - Departamento de Engenharia Mecânica - LABMAT. Disponível em: <http://www.usp.br/nanobiodev/wpcontent/uploads/MEV_Apostila.pdf>. Acesso em: 20 de maio de 2019.

[⁷²] Grimstone, A. V. **O Microscópio Eletrônico em Biologia.** E. P. U. / Editora da Universidade de São Paulo, 1980.

[⁷³] W. L. Bragg, Proc. Cambridge Phil. Soc., 17,43 1913.

[⁷⁴] Albers, A. P. F.; Melchades, F. G.; Machado, R.; Baldo, J. B.; Boschi, A. O. **Um Método Simples de Caracterização de Argilominerais por Difração de Raios X.** Cerâmica. 2002, 48(305), 34–37.

[⁸⁶] Cullity, B. D. **Elements of X-ray Diffraction,** Addison-Wesley, 1956.

[⁸⁷] Dunworth, J. **The application of the Method of Coincidence Counting to Experiments in Nuclear Physics.** Rev. Sci. Instr. 11, n. 16, 1940.

[⁸⁸] Hamilton, D. **On directional Correlations of Successive Quanta.** Phys. Rev. 58, 122-131, 1940.

[⁸⁹] Goertzel, G. **Angular Correlation of Gamma-Rays.** Phys. Rev. 70, p. 897-909, 1946.

[⁹⁰] Frauenfelder, H. **Influence of the Atomic Shell on Nuclear Angular Correlations.** Phys. Rev. 82, p. 549-550, 1951.

[⁹¹] Abragam, A; Pound, R. V. **Influence of Electric and Magnetic Fields on Angular Correlations.** Phys. Rev. 92, p. 943-961, 1953.

[⁹²] Corrêa, B. B. S. **Investigação das interações hiperfinas nos compostos ternários RMn₂Si₂ e RMn₂Ge₂ (R = La, Nd, Pr) pela espectroscopia de correlação angular γ - γ perturbada.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 2015.

[⁹³] Carbonari, A. W.; Mestnik-Filho, J.; Saxena, R. N. **Impurities in Magnetic Materials Studied by PAC Spectroscopy.** Defect and Diffusion Forum 2011, 311, 39–61.

[⁹⁴] Corrêa, E. L. **Produção, Caracterização e Aplicação de Nanopartículas de Gd₂O₃ e Er₂O₃ como Radiossensibilizadores em Feixes de Radioterapia.** Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. 2017.

- [⁹⁵] Guimarães, A. P., Oliveira, I. S. **Magnetism and Magnetic Resonance in Solids**. John Wiley and Sons, Chichester, 1998.
- [⁹⁶] Ren, S.; Bai, Y. F.; Chen, J.; Deng, S. Z.; Xu, N. S.; Wu, Q. B.; Yang, S. **Catalyst-Free Synthesis of ZnO Nanowire Arrays on Zinc Substrate by Low Temperature Thermal Oxidation**. *Materials Letters*. 2017, 61(3), 666–670.
- [⁹⁷] Shih, P. H.; Wu, S. Y. **Growth Mechanism Studies of ZnO Nanowires: Experimental Observations and Short-Circuit Diffusion Analysis**. *Nanomaterials*. 2017, 7, 188.
- [⁹⁸] SALES, T. S. N. **Estudo de Interações Hiperfinas em Materiais Nanoestruturados de HfO₂ Dopados com Si, Fe, Y, La e HfSiO₄ Dopado com Fe Pela Técnica de Correlação Angular gama-gama Perturbada**. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Aplicações) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo. 2018.
- [⁹⁹] Sombrio, G.; Rivaldo-Gómez, C. M.; Pomar, C. A. D.; Souza, J. A. **Lattice Diffusion and Vapor Solid Growths Forming Nanoarchitectures on ZnO Nanowires**. *Superlattices and Microstructures* 2017, 112, 180–185.
- [¹⁰⁰] Greene, L. E.; Yuhas, B. D.; Law, M.; Zitoun, D.; Yang, P. **Solution-Grown Zinc Oxide Nanowires**. *Inorganic Chemistry*. 2006, 45(19), 7535–7543.
- [¹⁰¹] Alshehri, N. A.; Lewis, A. R.; Pleydell-Pearce, C.; Maffei, T. G. **Investigation of The Growth Parameters of Hydrothermal ZnO Nanowires for Scale up Applications**. *Journal of Saudi Chemical Society*. 2018, 22(5), 538–545.
- [¹⁰³] Agrawal, R.; Peng, B.; Gdoutos, E. E.; Espinosa, H. D. **Elasticity Size Effects in ZnO Nanowires-A Combined Experimental-Computational Approach**. *Nano Lett.* 2008, 8, 3668–3674.
- [¹⁰⁴] Vazinishayan, A.; Yang, S.; Lambada, D. R.; Wang, Y. **Mechanical Behavior Enhancement of ZnO Nanowire by Embedding Different Nanowires**. *Results in Physics* 2018, 9, 218–224.
- [¹⁰⁵] Meyer, F.; Deubler, S.; Plank, H.; Witthuhn, W.; Wolf, H. **Grain Size Dependence of the Electric Field Gradient**. *Hyperfine Interact.* 1987, 34, 243–246.
- [¹⁰⁶] Raghavan, P.; Raghavan, R. S.; Kaufmann, E. N.; Krien, K.; Naumann, R. A. **Nuclear Quadrupole Interaction of ¹¹¹Cd in Zinc (by PAC)**. *J. Phys. F: Metal Phys.* 1974, 4, L80–L83.
- [¹⁰⁷] Wichert, T.; Deicher, M.; Grübel, G.; Keller, R.; Schulz, N.; Skudlik, H. **Indium-defect Complexes in Silicon Studied by Perturbed Angular Correlation Spectroscopy**. *Appl. Phys. A*. 1989, 48, 59–85.
- [¹⁰⁸] Mercurio, M. E.; Carbonari, A. W.; Cordeiro, R. M.; Saxena, R. N.; D’Agostino, L. Z. **Local Investigation of Hyperfine Interactions in Pure and Co-doped ZnO**. *J. Magn. Magn. Mater.* 2010, 322, 1195–1197.

[¹⁰⁹] Collins, G. S.; Jiang, X.; Bevington, J. P.; Selim, F.; Zacate, M. O. **Change of Diffusion Mechanism with Lattice Parameter in the Series of Lanthanide Indides Having L12 Structure**. Phys. Rev. Lett. 2009, 102, 155901.

[¹¹⁰] Yin, X. Y.; Collins, G. S. **The Solubility of Indium in Liquid Gallium Supercooled to 12 K**. Defect and Diffusion Forum. 2012, 323-325, 503–508.

[¹¹¹] Newhouse, R.; Collins, G. S.; Zacate, M. O. **Site Occupation of Indium and Jump Frequencies of Cadmium in FeGa₃**. Hyperfine Interact. 2016, 237, 137.