



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação

MAURO VANDERLEI DE AMORIM

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE SIMULAÇÃO E EXPERIMENTAÇÃO SOBRE
EMISSÃO DE ELÉTRONS POR EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO DE NANOTUBOS
DE CARBONO ORIENTADOS**

CAMPINAS

2019

MAURO VANDERLEI DE AMORIM

**ESTUDO COMPARATIVO ENTRE SIMULAÇÃO E EXPERIMENTAÇÃO
SOBRE EMISSÃO DE ELÉTRONS POR EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO DE
NANOTUBOS DE CABONO ORIENTADOS**

Tese apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, na área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

Supervisor/Orientador: Prof. Dr. HUDSON GIOVANI ZANIN

Este trabalho corresponde à versão final da tese defendida pelo aluno Mauro Vanderlei de Amorim, orientada pelo Prof. Dr. Hudson Giovanni Zanin.

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2019

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Elizângela Aparecida dos Santos Souza - CRB 8/8098

Am68e Amorim, Mauro Vanderlei, 1965-
Estudo comparativo entre simulação e experimentação sobre emissão de elétrons por efeito de campo elétrico de nanotubos de carbono orientados / Mauro Vanderlei de Amorim. – Campinas, SP : [s.n.], 2019.

Orientador: Hudson Giovani Zanin.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Emissão de campo. 2. Modelagem. 3. Nanotubos de carbono. 4. Medidas elétricas. I. Zanin, Hudson Giovani, 1983-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Comparative study of simulation and experimental results electron field emission of oriented carbon nanotubes

Palavras-chave em inglês:

Field emission

Modeling

Carbon nanotubes

Electrical measurements

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:

Hudson Giovani Zanin [Orientador]

Francisco Tadeu Degasperi

Helder José Ceragioli

Jakson Tsukada

Alfredo Carlos Peterlevitz

Data de defesa: 19-11-2019

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0001-6864-9226>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/9459413290256586>

COMISSÃO JULGADORA – TESE DE DOUTORADO

Candidato(a): Mauro Vanderlei Amorin RA: 012833

Data da defesa: 19 de novembro de 2019

Título da Tese: “ESTUDO COMPARATIVO ENTRE SIMULAÇÃO E EXPERIMENTAÇÃO SOBRE EMISSÃO DE ELÉTRONS POR EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO DE NANOTUBOS DE CABONO ORIENTADOS”

Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin (Presidente)

Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi

Prof. Dr. Helder José Ceragioli

Prof. Dr. Jackson Tsukada

Prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz

A Ata de Defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no SIGA (Sistema de Fluxo de Dissertação/Tese) e na Secretaria de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

*Dedico este trabalho à minha esposa
Magali e meus filhos Raphael, Luigi e Gianluca.*

AGRADECIMENTOS

A Deus por me proteger em todo instante da minha vida.

Aos meus pais pelo esforço e dedicação durante toda minha vida.

A minha esposa Magali Amorim e aos meus filhos, pela compreensão e dedicação ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Hudson Giovani Zanin, pela orientação e preciosa colaboração e por acreditar que o projeto seria possível.

Ao Prof. Dr. Vitor Baranauskas (*in memorian*), pela incansável orientação e preciosa colaboração em parte sem as quais não seria possível realizar este trabalho.

Ao Prof. Dr. Fernando Fuzinato Dall'Agnol pelo apoio fundamental em todos os momentos das simulações.

Ao professor Ms. Edson Pedro Cecílio pelo apoio na programação em C#.

Aos amigos do Carbon Sci-Tech Labs, Willian Gonçalves Nunes e Lenon Henrique pela sintetização e discussões sobre espectroscopia Raman; ao Prof. Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz e Dr. Helder Ceragioli por sempre me auxiliar no laboratório e a Dra Aline pelas microscopias SEM.

Aos amigos do Carbon Sci-Tech Labs, não mencionados diretamente por me receberem no grupo de pesquisa e proporcionarem importantes discussões e sugestões.

Ao professor Dr. Francisco Tadeu Degasperri, por todas as orientações técnicas e auxílio no sistema de ultra alto-vácuo.

Ao amigo professor Ms. Eberval Oliveira Castro e ao Dr. Edison Franco Júnior pelo apoio incondicional em todas as fases desse trabalho oferecendo contribuições e participando de discussões sobre o tema.

Aos amigos do departamento de Física do Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Capivari por me substituírem no trabalho durante uma fase da pesquisa.

A todos os que não constam nesta nota, mas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho meu muito obrigado.

“A natureza tem perfeições para demonstrar que é a imagem de Deus, e imperfeições para provar que só é uma imagem.”

(Blaise Pascal).

RESUMO

Esse trabalho tem como objetivo o estudo teórico e experimental do fenômeno de emissão de campo em nanoestruturas de carbono. Tratamos aqui por modelagem, simulação computacional e medidas experimentais o carbono em arranjo de nanotubos. Para a simulação computacional foi utilizado o software COMSOL Multiphysics® baseado no método dos elementos finitos e foi realizada uma investigação por simulação de alguns dos principais fatores que influenciam o fenômeno de emissão de campo tais como a separação entre os nanotubos do arranjo, área efetiva de emissão, raio, função trabalho, e a altura dos nanotubos no arranjo. Para as medidas experimentais foi adaptada uma câmara de ultra alto vácuo para a aquisição de dados e para superar as dificuldades no controle da instrumentação eletrônica foi automatizado via computador um software desenvolvido no C#. Com isso, uma quantidade expressiva de parâmetros foram investigados atingindo maior precisão na estimativa da área efetiva de emissão e um maior controle dos dados relativos à estabilidade da corrente de emissão. Para análise da morfologia e estrutura foram realizadas análises *ex situ* por microscopia eletrônica de varredura e transmissão, e espectroscopia Raman. O fator de enriquecimento de campo e os resultados obtidos via modelo matemático e simulação foram extremamente concordantes com variação de 3,8% e 0,1% para as amostras analisadas. Para resultados esperados como divergentes aplicou-se um rigoroso e moderno teste físico matemático proposto na literatura a fim de verificar a razoabilidade do resultado numérico e os resultados encontrados nesse trabalho comprovaram-se confiáveis segundo esses critérios. Esse estudo contribuiu então para mitigar algumas discrepâncias que existentes na interpretação correta do fenômeno.

Palavras-chave: Emissão de campo, modelagem, CNTs, COMSOL, medidas elétricas, campo elétrico.

ABSTRACT

This work aims the theoretical and experimental study of the field emission phenomenon in carbon nanostructures. We deal here with modeling, computational simulation and experimental measurements on carbon in nanotube arrays. For computational simulation used by COMSOL Multiphysics® software based on finite element methods and performed a simulation investigation of some of the main factors that influence the field emission phenomenon, such as the selection between array nanotubes, effective emission area, radius, working function and height of the nanotubes in the arrangement. For experimental measurements, an ultra-high vacuum chamber was adapted for data capture and to overcome difficulties in controlling automated electronic instrumentation via computer or software developed in C#. Thus, a significant amount of parameters were investigated, reaching a larger estimate of the effective emission area and a better control of the data related to the stability of the emission current. For morphology and structure analysis, they were analyzed *ex situ* by scanning and transmission electron microscopy and Raman spectroscopy. The field improvement factor and the results obtained by mathematical model and changes were extremely concordant with variation of 3.8% and 0.1% for the analyzed analyzes. For expected results, as divergent, are applied in rigorous and modern mathematical physical test, analyzed in the literature, to verify the reasonableness of the numerical result and the results found in this work proved to be used according to these procedures. This study then contributed to mitigate some discrepancies that occur in the correct interpretation of the phenomenon.

Keywords: *Field emission, modeling, CNTs, COMSOL, electrical measurements, electric field.*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema representativo para a classificação de modelos. Adaptado de Garcia [21].	20
Figura 2 – Diagrama ilustrativo do método de carga imagem para o cálculo do potencial entre os elétrons e o sólido.	22
Figura 3 – Gráfico da Energia Potencial (em eV) versus distância (em Å). Adaptado de [26] [33].	23
Figura 4 – Diagrama esquemático do fenômeno de tunelamento. Adaptado de [39].	28
Figura 5 – Figura típica da discretização de uma superfície. Adaptado de [63].	35
Figura 6 – Coordenadas cilíndricas com o plano de simetria característico do modelo 2D Eixo simétrico. Adaptado de [64].	36
Figura 7 – Modelo 2D Eixo simétrico do retângulo com hemisfério na ponta, escolhido para simulação.	37
Figura 8 – Malha gerada para a geometria escolhida após o refino.	38
Figura 9 – Figuras utilizadas como modelo para simulação (a) nanotubo com hemisfério na ponta e (b) plano simétrico de aterramento.	39
Figura 10 – Modelo 3D equivalente ao 2D Eixo simétrico usado na Figura 9. O plano de simetria atua como um espelho que o CNT experimente um efeito de blindagem eletrostática semelhante a uma blindagem de um arranjo.	40
Figura 11 – A Área efetiva de emissão A_{ef} é função do espaçamento entre os CNTs representados para três valores de razão de aspecto f e dois valores de corrente I_M , considerando a função trabalho $\phi = 4,5$ eV.	42
Figura 12 – Vista superior da densidade de corrente local sobre um emissor tipo HCP para $\phi = 4,5$ eV. (a) $s = 0,3$; a proximidade dos CNTs vizinhos dificulta a emissão na periferia do hemisfério. (b) a densidade de corrente é mais distribuída e a área efetiva é maior.	43
Figura 13 – Representação da variação da razão de aspecto f para uma altura h constante à medida que diminuimos o raio r aumentamos f . Diminui-se a blindagem eletrostática e a A_{ef} aumenta com a razão de aspecto f .	44
Figura 14 – Gráfico da função $g(E_l)$ para uma função trabalho de 4,5 eV. O decréscimo exponencial mostra como a A_{ef} aumenta com o campo elétrico E_l , e consequentemente com I_M .	45
Figura 15 – Área efetiva em função da corrente adotando dois valores de separação s , com CNTs muito próximos ($s=0,02$) e aproximadamente isolados ($s=5$), para $\phi=4,5$ eV. As setas indicam o campo elétrico inicial e final usados.	46
Figura 16 – A_{ef} para valores típicos da função trabalho ϕ , onde se observa um pequeno efeito sobre A_{ef} .	47
Figura 17 – Relação entre a Norm $A_{ef}/2\pi r^2$ para $\phi = 4,5$ eV. Uma análise cuidadosa baseada no valor constante de I_M explica por que essas normalizações não produzem um valor constante para todos os r dos CNTs.	48
Figura 18 – Gráfico de β versus s para um arranjo com CNTs de raio constante 0,7 nm e altura variável.	50
Figura 19 – Gráfico de β versus θ (rad) para os CNTs.	51
Figura 20 – Diagrama esquemático da instrumentação eletrônica da câmara de emissão controlada por software desenvolvido em C#.	55

Figura 21 – Detalhe da tela de captura de dados relativos à corrente e tensão e ao tempo. Na janela de central é mostrado o gráfico relativo à medida e na janela à direita os dados são armazenados no formato de tabela.....	56
Figura 22 – Câmara para medida de emissão de elétrons por efeito de campo elétrico.	59
Figura 23 – Diagrama esquemático do sistema de ultra alto vácuo utilizado para as medidas de FE. Pode-se identificar o conjunto de bombeamento e a instrumentação de controle responsável pela aferição da pressão. Adaptado de [78].....	60
Figura 24 – (a) e (b) Microscopia eletrônica de varredura da amostra de CNTs@AISI malha (c) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de CNTs@AISI malha (d) e (e) Microscopia eletrônica de varredura da amostra de CNTs@AISI. (f) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de CNTs@AISI.	64
Figura 25 – Espectro Raman de amostras de CNTs depositadas sobre malha e placa de AISI. Espectros tomados utilizando laser de comprimento de onda de 514,5nm (linha verde de Ar ⁺).	65
Figura 26 – Gráfico característico da densidade de corrente <i>versus</i> campo elétrico aplicado. Para esse gráfico foi estabelecido uma densidade de corrente limiar de 1mA/cm ² e obtido os valores respectivos de campo elétrico limiar (E_{th}).....	67
Figura 27 – O gráfico típico de Fowler-Nordheim obtido para as nanoestruturas analisadas permite calcular os valores de β	68
Figura 28 – Densidade de corrente obtida das amostras em função do tempo. Cada amostra foi submetida a um campo elétrico diferente, onde CNTs@AISI malha $E = 4,6 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ e CNTs@AISI $E = 6,4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação entre β e as dimensões do CNT.....	30
Tabela 2 – Resultados do cálculo analítico e simulação para os parâmetros geométricos das amostras.	52
Tabela 3 – A tabela mostra as intensidades das bandas D e G e suas respectivas áreas	66
Tabela 4 – A tabela mostra a razão entre as intensidades das bandas e a razão entre as respectivas áreas.	66
Tabela 5 – Dados extraídos dos experimentos a partir da análise de FE proposta... ..	68
Tabela 6 – Algumas nanoestruturas importantes utilizadas como emissores de campo e seus principais parâmetros de emissão.	70
Tabela 7 – Parâmetros para a barreira de Schottky-Nordheim para reduzir a altura da barreira a zero ϕ , valores “razoáveis” f no intervalo $f_l \leq f^{ext} \leq f_u$ e “limite” $f^{ext} < f_{lb}$ e $f^{ext} > f_{ub}$	73

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

FE: Field Emission

F-N: Equação de Fowler-Nordheim

STEM: Scanning Tunneling Electron Microscopy

SEM: Scanning Electron Microscopy

CNTs: Carbon Nanotubes Arrays

HCP: Hemisphere-on-cylindrical post

MEF: Método dos Elementos Finitos

MWNTs: Multiwall Nanotubes (Nanotubos de paredes múltiplas)

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
1.1 ORGANIZAÇÃO DA TESE.....	17
2 MODELOS	20
2.1 MODELAMENTO DO FENÔMENO DE EMISSÃO DE ELÉTRON POR EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO	21
2.2 EFEITO DA CARGA IMAGEM E ESTUDOS SOBRE AS PROPRIEDADES DA BARREIRA DE POTENCIAL.....	22
2.3 EQUAÇÃO DE FOWLER-NORDHEIM	24
2.3.1 Interpretação do gráfico de Fowler-Nordheim	26
2.4 ESTUDO DO FATOR DE AMPLIFICAÇÃO DE CAMPO	29
2.5 ANÁLISE DA ÁREA EFETIVA DE EMISSÃO	31
3 MÉTODOS E PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO	33
3.1 DESCRIÇÕES DO SOFTWARE UTILIZADO	33
3.2 O MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS	34
3.3 PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO E CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O ARRANJO DE NANOTUBOS	38
3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
3.4.1 Relação entre a A_{ef} e a separação s	41
3.4.2 Relação entre a área efetiva A_{ef} e a razão de aspecto f	43
3.4.3 Relação entre a área efetiva A_{ef} e a corrente macroscópica I_M	44
3.4.4 Relação entre a área efetiva A_{ef} e a função trabalho ϕ	46
3.4.5 Relação entre a área efetiva A_{ef} e o raio	48
3.4.6 Relação entre o fator de enriquecimento de campo e a altura	49
3.4.7 Relação entre o campo local e o ângulo do hemisfério da ponta do nanotubo	50
3.4.8 Simulação de emissão de elétrons para eletrodos experimentais	52
4 MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE EMISSÃO DE ELÉTRONS DEVIDO AO CAMPO ELÉTRICO APLICADO	54
4.1 ARRANJOS EXPERIMENTAIS	55
4.1.1 Instrumentação para medidas de FE	55
4.1.2 Sistema de ultra alto vácuo	57
4.1.2.1 Procedimento experimental para medidas de emissão de elétrons.	60
4.1.3 Sínteses e Caracterização dos materiais	62

4.1.4 Resultados e Discussões	63
4.1.4.1 Caracterização <i>in situ</i> dos emissores de carbono.	66
4.1.4.2 Hipóteses de emissão ortodoxa (105):	71
4.1.4.3 Campo de barreira escalado f.....	72
4.1.5 Análise da Estabilidade da Emissão.....	74
5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	77
6 REFERÊNCIAS.....	80
APÊNDICE A – CÓDIGO FONTE DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS.....	93
APÊNDICE B – CÁLCULO DA FORÇA QUE ATUA SOBRE OS NANOTUBOS SUBMETIDOS A UM ALTO CAMPO ELÉTRICO	98

1 INTRODUÇÃO

O fenômeno de emissão de elétrons por efeito de campo (FE do inglês *Field emission* ou também denominada emissão a frio) tem despertado o interesse científico e tecnológico no estudo de fenômenos fundamentais bem como no desenvolvimento de dispositivos visando à redução do consumo de energia (e.g. eleva-se atenção para redução de corrente, e consequentemente de perdas ôhmicas). Alguns equipamentos funcionam por FE, dentre estes destaque: tubos de raio X (1–5), amplificadores de micro-ondas (3), telas (*displays*) (6–8), dispositivos armazenadores de hidrogênio (9,10), sensores magnéticos de pressão (11,12), transistores de efeito de campo (9), microscopia de emissão de elétrons (13,14), feixe de elétrons para litografia (15–17) e lâmpadas de emissão de campo (7,18). Esses dispositivos oferecem novas perspectivas na área de nanoeletrônica de sistema que funcionam ao vácuo.

O FE surge quando R. W. Wood (14) em 1897 o observa pela primeira vez, porém, somente em 1923, W. Schottky (15) apresentou uma explicação teórica inicial sobre o fenômeno, sugerindo que os elétrons emitidos, atravessavam uma barreira de potencial que era reduzida pela aplicação de um campo elétrico externo. Em 1926, R. A. Millikan, C.F. Eyring e B.S. Gossling observaram que a emissão de corrente não seria afetada por temperaturas acima de 1500K (16).

No ano de 1928 R. H. Fowler e L. W. Nordheim desenvolveram a teoria de emissão de campo baseado no efeito de tunelamento de elétrons da Mecânica Quântica onde esse efeito é obtido através da aplicação de um campo elétrico externo intenso (17,19) e é conhecida como a teoria de Fowler-Nordheim (F-N).

Atualmente, diversos grupos de pesquisa mundo a fora buscam estudar a teoria de FN e para tal investigam diversos materiais sob regime de FE. Em particular, os nanotubos de carbono (conhecidos pela sigla do inglês *Carbon Nanotubes*, CNTs) possuem formato

cilíndrico com elevada razão de aspecto (e.g. comprimento longo na ordem de micrômetros e diâmetro curto na ordem de nanômetros) (1,20).

Os catodos emissores de elétrons a partir de CNTs apresentam além da grande área emissora outras propriedades tais como: baixa tensão e emissão por acumulo de cargas nas pontas; alta densidade de emissão; estabilidade de emissão, médio a alto ponto de fusão em atmosfera inerte (9).

Utilizando CNTs para investigar as principais relações associadas aos parâmetros envolvidos no FE apresento nessa tese uma análise numérica via simulação computacional através do modelo poste cilíndrico com hemisfério (HCP, do inglês *hemisphere-on-cylindrical post*) e aplicando teoria FN para investigar: área efetiva de emissão (A_{ef}); o fator de enriquecimento de campo (β); a razão de aspecto (f) e a função trabalho (ϕ). Após aprendizado teórico realizamos experimentos e os resultados foram discutidos a fim de verificar a validade da barreira de Schottky-Nordheim (SN).

Para investigar o fenômeno experimentalmente eu reativei o funcionamento de um sistema de ultra alto vácuo acoplado a uma câmara de emissão, onde medi a tensão e a corrente de emissão. Os dados foram coletados através de um sistema de aquisição de dados e posteriormente tratados. Os emissores escolhidos foram dois arranjos de CNTs, crescidos de forma orientada sobre substrato de aço inox.

Devido as diferenças entre os resultados teóricos e experimentais, exige-se um cuidado na aplicação do modelo padrão de F-N para a explicação realística do fenômeno de emissão.

1.1 ORGANIZAÇÃO DA TESE

A apresentação desta tese é realizada em cinco Capítulos. O Capítulo 0 é introdutório e serve apenas para contextualizar o leitor sobre de estudo. O Capítulo 2 apresenta o conceito

de modelos e suas classificações. Nele é discutida a barreira de potencial e apresentada o desenvolvimento analítico que culmina com a equação de Fowler-Nordheim. Na sequência, discuto a interpretação do gráfico relativo à equação e suas limitações. Para concluir, apresento os principais modelos matemáticos encontrados na literatura sobre o fator de enriquecimento de campo, a área efetiva de emissão, a correção proposta por Schottky-Nordheim (SN) na barreira de potencial, e o ângulo de emissão no ápice dos CNTs.

No Capítulo 3 apresento método e parâmetros de simulação, bem como discuto sucintamente o método dos elementos finitos no qual está baseado o princípio de funcionamento do software escolhido para este estudo. Subdivido as etapas de pré-processamento, definindo e explicando a geometria HCP escolhida para a simulação do arranjo de CNTs.

Na sequência discuto a geração de malhas e mostro a forma de visualização dos resultados na etapa de pós-processamento. Apresento também os resultados e a discussão dos mesmos. Destaco os gráficos de fator de enriquecimento de campo β em função da separação, raio e altura dos CNTs, comparando entre os valores de β obtidos nos modelos matemáticos apresentados pela literatura e o valor obtido pela simulação computacional deste estudo. Adicionalmente investigo a área efetiva de emissão (A_{ef}) em função do espaçamento, raio, razão de aspecto, corrente macroscópica (i_M) dos CNTs. Por fim investigo a relação entre a função trabalho e a densidade de corrente na emissão.

No Capítulo 4 apresento as medidas experimentais da densidade de corrente e dos campos elétricos obtidos para arranjos de CNTs crescidos sobre substrato em aço inox pelo nosso grupo. O material preparado para os estudos de FE é caracterizado por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. Das medidas de FE, extraio os fatores de enriquecimento de campo β obtidos experimentalmente e com os dados simulados e

estabeleço uma correlação discutindo possíveis fontes de variações. Adicionalmente realizo e apresento um estudo de estabilidade de emissão.

No Capítulo 5 apresento as considerações finais, conclusões e perspectiva futuras.

2 MODELOS

Nesse capítulo serão mostrados os principais modelos físicos e matemáticos para o estudo analítico e computacional do fenômeno de emissão e é razoável definirmos alguns conceitos iniciais. Segundo Garcia (21) os modelos são classificados de maneira geral como mostrado na Figura 1.

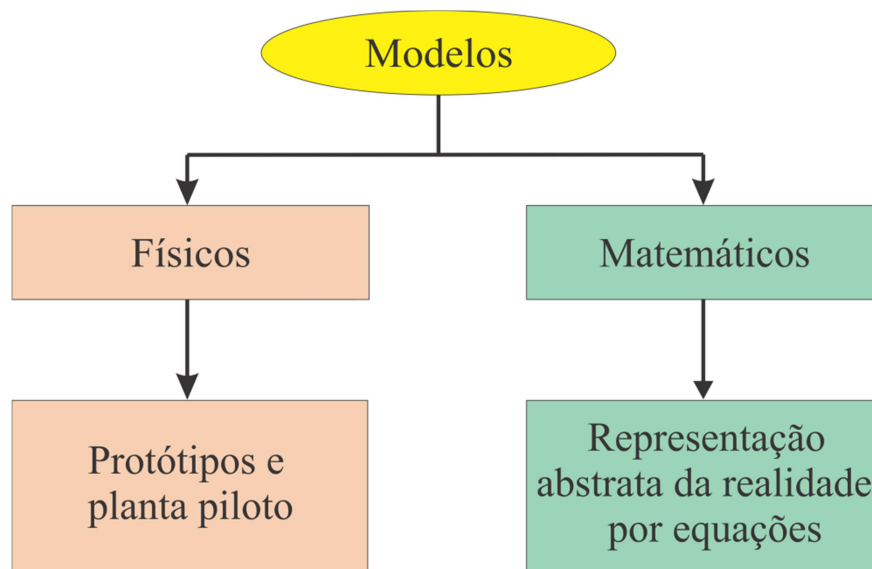


Figura 1 – Esquema representativo para a classificação de modelos. Adaptado de Garcia (21).

Dentro dos modelos matemáticos ainda destacam-se dois tipos utilizados para sistemas dinâmicos: modelos gráficos e modelos analíticos (21).

Os modelos analíticos, segundo Garcia (21) ainda subdividem-se em:

- Estatístico e Dinâmico
- Linear e Não-Linear
- Siso x Miso x Mimo
- Paramétricos e Não-Paramétricos
- Invariantes no tempo e variantes no tempo.

- No domínio do tempo e no domínio da frequência.
- Em tempo contínuo e em tempo discreto.
- Amplitude contínua e amplitude discreta.
- Parâmetros concentrados e parâmetros distribuídos.
- Determinísticos e Estocásticos.

De acordo com a classificação apresentada, a determinação do melhor modelo considera-se as formas teórica, empírica ou heurística e por analogia (22–25). O processo de modelagem escolhido para este estudo foi separado em duas partes, paramétrico na simulação e físico, na análise dos CNTs que serão melhores abordados nos Capítulos 3 e 4, respectivamente.

A seguir apresento estas teorias e técnicas em prática para modelar e simular o fenômeno descrito pela equação de Fowler-Nordheim.

2.1 MODELAMENTO DO FENÔMENO DE EMISSÃO DE ELÉTRON POR EFEITO DE CAMPO ELÉTRICO

O modelo de Fowler-Nordheim vem sendo largamente discutido na literatura nos últimos 90 anos e vem evoluindo (26,27). Trabalhos recentes aprimoraram o modelo original na tentativa de obter uma abordagem mais próxima dos valores experimentais obtidos (28–32). Brevemente aponto os tópicos que considero mais relevante a seguir.

2.2 EFEITO DA CARGA IMAGEM E ESTUDOS SOBRE AS PROPRIEDADES DA BARREIRA DE POTENCIAL

Uma abordagem do fenômeno inicia-se pela aplicação do método das imagens que é conveniente para estudar o potencial elétrico através da integração da força elétrica. O método das imagens é uma abordagem para alcançar a solução de um problema sem necessidade de resolver uma equação diferencial. No entanto, a carga imagem deve ser escolhida de modo a reproduzir as condições de contorno dentro da região que o problema está definido.

A Figura 2 ilustra o método das cargas imagens.

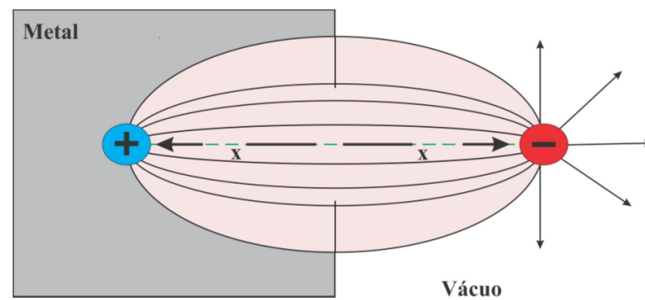


Figura 2 – Diagrama ilustrativo do método de carga imagem para o cálculo do potencial entre os elétrons e o sólido.

Para obter potencial nulo na superfície neste caso, bastaria considerar uma única carga imagem (+ e) na posição x . A força imagem entre as cargas é dada por:

$$F_{imagem} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(2x)^2} \quad (1)$$

A integração do ponto x até o infinito representa uma contribuição ao potencial e fornece a energia potencial. Nesse modelo e nas equações que segue E_M é o campo elétrico externo aplicado, e a carga fundamental do elétron e x a distância até a superfície

$$U(x) = \int_x^\infty F_{imagem}(x)dx = - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad (2)$$

O modelo de Fowler-Nordheim (17) se mostra extremamente útil na interpretação do fenômeno de emissão, sobretudo para se estimar o comportamento da densidade de corrente

de elétrons em função do campo elétrico externo aplicado. Para obter tal relação é necessária a investigação do potencial que “prende” os elétrons ao sólido, conhecida por função trabalho (ϕ). Na Figura 3 apresento o gráfico típico do comportamento da barreira de potencial na superfície do sólido, considerando então o nível de Fermi (E_{Fermi}), que é o último nível de energia ocupado por elétrons no metal. A curva (a) da Figura 3 representa a barreira de potencial eletrostático para a saída do elétron na ausência de campo elétrico, enquanto que a curva (b) representa a barreira resultante da aplicação de um campo elétrico externo. Para uma melhor interpretação do gráfico será apresentado alguns passos na direção de obtê-lo, conforme também apresentado em Mammana (33).

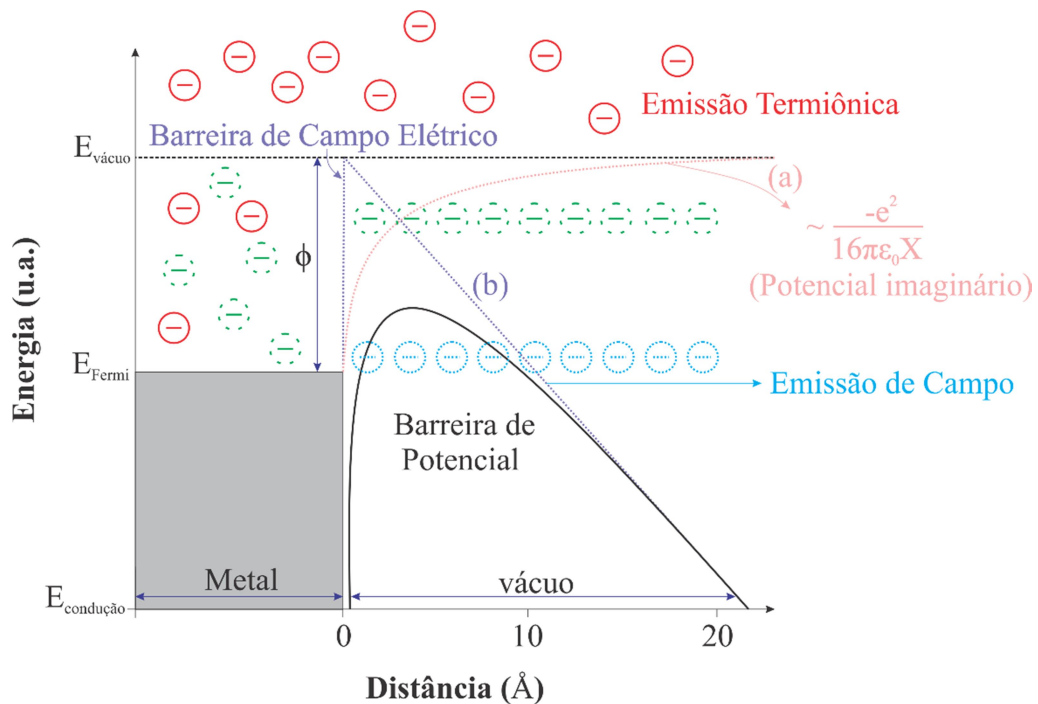


Figura 3 – Gráfico da Energia Potencial (em eV) versus distância (em Å). Adaptado de [26] [33].

Considerando que a energia para levar um elétron a uma grande distância da superfície é:

$$U(x) = E_{vac} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{1}{x} \quad (3)$$

Observa-se uma pequena descontinuidade na energia potencial para distâncias muito próximas da superfície e isso representa o fato de que existe dificuldade de caracterização da superfície (33).

É possível determinar o formato da barreira de potencial após a aplicação do campo elétrico uniforme externo. O potencial pode ser escrito da seguinte forma:

$$U(x) = E_{vac} - eE_M - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{1}{x} \quad (4)$$

Na curva representativa mostrada no item (b) observamos um ponto de máximo cujas coordenadas são dadas por:

Abscissa

$$x_{max} = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon_0 E_M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Ordenada

$$U_{max} = E_{vac} - \left(\frac{e}{16\pi\epsilon_0 E_M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Fazendo substituições pertinentes da ordenada, obtemos uma expressão que mostra a função trabalho dependente do campo elétrico externo (27,33,35):

$$\phi(E_M) = \phi - \left(\frac{e^3 E_M}{4\pi\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

Desta forma, este modelo nos possibilita mostrar que a função trabalho não é uma constante, mas sim uma função do potencial externo aplicado.

2.3 EQUAÇÃO DE FOWLER-NORDHEIM

A fim de obtermos a densidade de corrente, J , o modelo matemático para a corrente de emissão na direção do eixo x da Figura 2 é dado por:

$$J_x = \int_0^{\infty} N(E_x) D(E_x) dE_x \quad (8)$$

Onde: $N(E_x)dE_x$ fornece o número de elétrons que atravessam a barreira a partir da superfície emissora e $D(E_x)$ representa o coeficiente de transmissão ou probabilidade de tunelamento. Para o cálculo da probabilidade é usado o método de aproximação proposto por Jeffreys-Wetzel-Kramers-Brillouim (JWKB). Quando essa barreira se torna suficientemente fina através da aplicação de um campo elétrico externo, ocorre o tunelamento quântico.

Resolvendo essa equação com as respectivas condições de contorno Fowler e Nordheim (17) propuseram a equação:

$$J = A_{FN} \frac{E_M^2}{\phi} \exp \left(- \frac{B_{FN} \phi^{\frac{3}{2}}}{E_M} \right) \quad (9)$$

As constantes A_{FN} e B_{FN} assumem os valores:

$$A_{FN} = \frac{e^3}{16\pi^2 \hbar} = 1,54 \times 10^{-6} \text{ A eV V}^{-2}$$

$$B_{FN} = \frac{4}{3} \frac{\sqrt{2m_e}}{\hbar e} = 6,83 \times 10^9 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V m}^{-1}$$

onde e = carga do elétron;

m_e = massa do elétron;

\hbar = constante de Planck ($h/2\pi$).

Um modelo que corrige os efeitos da barreira de potencial foi proposto e denominado de Shottky-Nordheim e é dado por:

$$J = \lambda_M A_{FN} \frac{E_M^2}{\phi} \exp \left(- \frac{\nu_F B_{FN} \phi^{\frac{3}{2}}}{E_M} \right) \quad (10)$$

onde λ_M é um fator de correção pré-exponencial e ν_F é um fator de correção do potencial imagem.

2.3.1 Interpretação do gráfico de Fowler-Nordheim

A partir do gráfico de Fowler-Nordheim será possível interpretar alguns parâmetros do fenômeno de emissão. Um exemplo disso é a obtenção da densidade de corrente através de um modelo simplificado que pode ser encontrado em Fursey (36) e Mammana (33). Nesse modelo verifica-se apenas uma dependência com o campo elétrico externo aplicado E_M . Na Equação abaixo, a e b representam outros parâmetros.

$$J(E_M) = aE_M^2 e^{\frac{-b}{p}} \quad (11)$$

Ajustando-se a equação acima, fazendo a divisão por E_M^2 , aplicando \ln nos dois membros tem-se:

$$\ln\left(\frac{J}{E_M^2}\right) = \ln(a) - \frac{b}{p} \quad (12)$$

Esta equação mostra que o modelo resulta em uma linha reta quando é colocado $1/E_M$ no eixo horizontal e J/E_M^2 no eixo vertical logarítmico.

A declividade da reta é proporcional a $\phi^{3/2}$ que é a função trabalho e inversamente proporcional a β . No entanto isso não é suficiente para o ajuste da equação e a necessidade de outros parâmetros eleva a complexidade da investigação.

Outra versão da equação de Fowler-Nordheim utilizada na literatura permite esboçar o gráfico de I/V^2 no eixo logarítmico vertical e $1/V$ no eixo horizontal.

$$I = A_{ef} V^2 e^{\frac{-b}{v}} \quad (13)$$

onde temos:

A_{ef} a área de emissão,

$$I = A_{ef} J$$

$$A_{ef} = A_{ef}(\phi, E, \beta_E)$$

$$b = b(\phi, \beta_E)$$

Nessa expressão β_E é o fator de amplificação de campo Brodie e Spindt, citado em Hawkes (37) sugerem uma modificação matemática que é sua derivação em relação ao potencial V e fazendo uma adequação dos termos chega-se a expressão:

$$\frac{dI}{dV} = \frac{I}{V} \left(2 + \frac{b}{V} \right) \quad (14)$$

Essa expressão permite calcular b uma vez que é possível medir a corrente e o potencial e com uma substituição de termos cuidadosa, pode-se obter o valor da A_{ef} . Entretanto restam ainda alguns parâmetros como β_E , α e ϕ , evidenciando que somente com esse procedimento não é possível a total caracterização do FE (33).

Tradicionalmente a equação de Fowler-Nordheim vem sendo utilizada pela facilidade de interpretação dos resultados através do seu gráfico. Esta será a forma utilizada nessa tese no Capítulo IV para verificar a relação entre a função de β de diferentes materiais e a densidade de corrente.

A teoria semi-clássica de FN tem explicado de maneira bastante satisfatória, o fenômeno de emissão de sistemas não só com geometria planar, mas também com dimensões microestruturais. Porém em nanoestruturas ela tem apresentado desvios entre valores esperados e medidos, uma vez que seu pressuposto é que o emissor seja plano. Outros estudos indicam que a superfície emissora pode não ser bem definida fisicamente (e.g. a ponta de CNTs) (38). Na interpretação dos resultados no Capítulo 4 analisarei amostras de CNTs que apresentam uma densidade não uniforme de pontas e lá mostro e discuto as discrepâncias entre o modelo e o resultado experimental.

Com isso em mente, para descrever quantitativamente o fenômeno de emissão de elétrons a partir dos CNTs tem-se que considerar uma abordagem quântica que leva em consideração a estrutura atômica tridimensional, portanto mais realista. Usando essa abordagem, vários métodos têm sido propostos para calcular a emissão de corrente dos CNTs, sendo que os mais conhecidos são:

- Integração da Equação de Schrödinger dependente do tempo;
- Método de matriz de transferência;
- Abordagem semi-clássica.

No método de integração da equação de Schrödinger dependente do tempo, o processo de tunelamento pode ser simulado diretamente monitorando a evolução temporal da função de onda. O primeiro princípio desse método é estabelecer os parâmetros do ápice da nanoestrutura emissora quando a mesma está sob influência de um campo elétrico externo, para em seguida obter as funções de ondas. Após as configurações eletrônicas iniciais, o próximo passo é resolver computacionalmente a equação.

A Figura 4 mostra o diagrama esquemático ilustrando o fenômeno de tunelamento descrito para CNTs, nela observa-se para $t < 0$ a função de onda é forçada no lado interno e para $t > 0$ ocorre o processo de tunelamento que é obtido pela integração da equação de Schrödinger dependente do tempo [16].

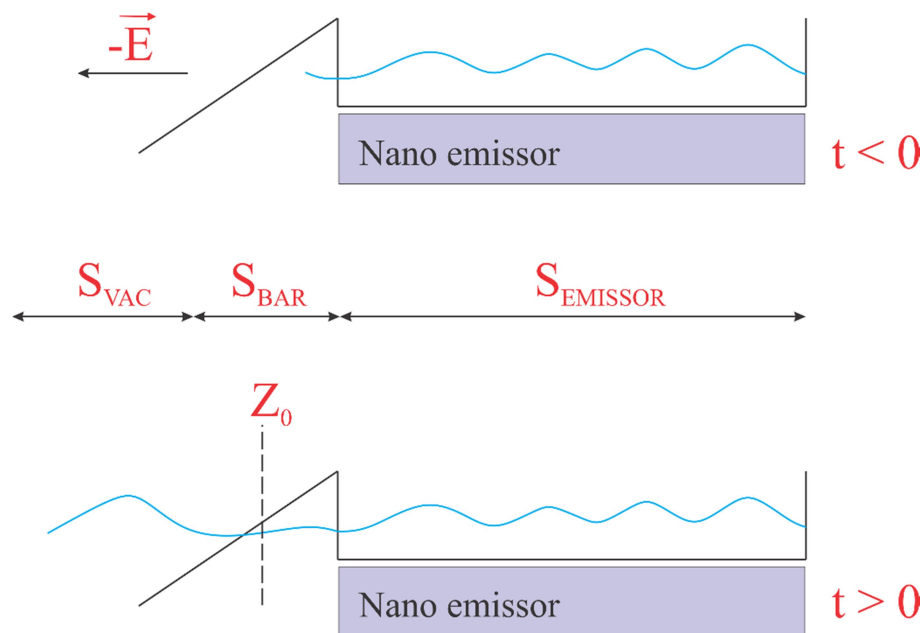


Figura 4 – Diagrama esquemático do fenômeno de tunelamento. Adaptado de (39).

Os outros dois métodos não serão tratados aqui na tese uma vez que se optou pelo método de FN e nosso objetivo neste documento é ser direto e focado em melhor explicar a teoria que melhor encaixa ao nosso estudo experimental.

2.4 ESTUDO DO FATOR DE AMPLIFICAÇÃO DE CAMPO

Para o sucesso das aplicações tecnológicas citadas no Capítulo 1 dessa tese, o fator de enriquecimento de campo representado aqui por β é de extrema importância, uma vez que na equação de Fowler-Nordheim mostra que existe uma dependência muito forte da densidade de corrente e do campo elétrico externo aplicado. Esse fenômeno pode ser visto no modelo abaixo, onde, E_M é o campo externo aplicado e E_l é o campo local.

$$\beta = \frac{E_l}{E_M} \quad (15)$$

Também se verifica que o fator de enriquecimento de campo depende nitidamente da geometria local de emissão. Logo temos dois aspectos para investigar, a geometria emissora e o material emissor. Com isso, sendo β intrinsecamente ligado à densidade de corrente, o seu entendimento para diversas formas geométricas torna-se fundamental.

Assim como β , a função trabalho também depende do tipo de estrutura e está relacionada com a densidade de corrente e será discutido no Capítulo 3.

O β tem sido objeto de estudo de muitos pesquisadores e seus resultados podem ser vistos em Forbes (31); Forbes e Jensen (40); Jensen e Zaidman (41); C. J. Edgcombe e U. Valdre (42); Nicolaescu (43); Nicolaescu *et.al.* (44,45); Zuber *et al.* (46); Kokkorakis, Roumeliotis e Xanthakis (47); X.Q.Wang *et al.* (48); S. Podenok *et al.* (49); Pogorelov *et al.* (50).

Em geral, para estudo do campo elétrico e de β , será considerado uma geometria planar. O campo macroscópico E_M como sendo uma razão entre a diferença de potencial

aplicada e a distância entre anodo e catodo. Sendo V a diferença de potencial aplicada, d a distância entre a ponta do emissor e o anodo defini-se:

$$E_M = \frac{V}{d} \quad (16)$$

A definição de E_M adotada neste trabalho, coincide com a mesma adotada por Miller (51), Smith *et al.* (52), Axelsson *et al.* (53).

Em uma matriz de CNTs, resolver a equação de Laplace analiticamente torna-se um trabalho exaustivo, havendo a necessidade de outras técnicas para avaliar o valor do fator de enriquecimento de campo β . Após essa análise, modelos empíricos são utilizados para ajustar os dados, no entanto, esse procedimento deve ser cauteloso, como aponta Podenok *et al.* (49) uma vez que o ajuste incorreto pode levar ao afastamento entre os resultados teóricos e os dados experimentais.

A Tabela 1 mostra os principais modelos adotados pela literatura para o cálculo teórico de β . Esses modelos levam em consideração os parâmetros geométricos das nanoestruturas.

Tabela 1 – Relação entre β e as dimensões do CNT.

Autor	Modelo	Descrição	Referências
Miller	$\beta = 3,5 + \frac{h}{r}$	$\frac{h}{r}$ é a razão de aspecto	(51)
Edgcombe e Valdre	$\beta = 1,2 \left(3,15 + \frac{h}{r} \right)^{0,9}$	$\frac{h}{r}$ é a razão de aspecto	(42)
Wang <i>et al</i>	$\beta = \frac{h}{r} + 3,5 - W$	Onde $W = \frac{h}{s}K$ é função da distância entre os CNTs	(48,54)
Bonard <i>et al.</i>	$\beta = 1,2 \left(3,15 + \frac{h}{r} \right)^{0,9} x \left(1 + 0,013 \frac{d}{D} \right)$	$\frac{h}{r}$ é a razão de aspecto. D é a distância entre o substrato e o catodo. d é a distância entre a ponta dos CNTs e o anodo.	(55)

S. Podenok <i>et al</i>	$\beta = 1 + \left(-7,71 \times 10^{-2} - 0,659 \frac{r}{h}\right) x \left(1 + 0,232 \frac{r}{D} + 2,81 \left(\frac{r}{D}\right)^2\right) \theta^2$	□ = setor angular de emissão na extremidade do CNT.	(49)
Pogorelov <i>et al.</i>	<p>Distância Infinita do catodo ao anodo $\beta_{esf} = \frac{2+7\eta-\eta^2}{2\eta}$</p> <p>Distância Finita $\beta_{esf} = \frac{(2+7\eta-\eta^2)(\lambda^2-2\lambda+2)}{2\eta(1-\lambda)(2-\lambda)}$</p>	$\eta = \frac{r}{h}$ onde $\gamma = \frac{r}{l}$, l é a distância do corpo do cilindro até o anodo	(50)

Os modelos mostrados na Tabela 1 não apresentam desvios para pequenos valores de d , que é a distância entre a ponta do CNT e o anodo. Entretanto, S. Podenok *et al.* (49) afirma que se for realizada uma rigorosa comparação entre os modelos teóricos e os dados experimentais ocorre algumas variações devido aos outros parâmetros presentes no modelo do fenômeno de emissão, como por exemplo, a função trabalho ϕ e a blindagem eletrostática na extremidade dos CNTs que afetam a amplificação do campo local.

2.5 ANÁLISE DA ÁREA EFETIVA DE EMISSÃO

A área de emissão desempenha um papel importante no fenômeno FE, dado sua relação com a estabilidade e o tempo de emissão (56).

No Capítulo 3, através de simulações, será mostrada a relação da área efetiva com outros parâmetros físicos, tais como o espaçamento entre os CNTs, razão de aspecto, corrente de emissão, função trabalho e o raio dos CNTs. Para análise, vamos considerar que a densidade de corrente macroscópica J_M está relacionada com a densidade de corrente local através do modelo.

$$J_M = \alpha_n J_C \quad (17)$$

onde α_n representa a razão entre a área efetiva de emissão A_{ef} ou também chamada de área formal de emissão A_f e a área macroscópica A_M . Recentemente alguns pesquisadores verificaram que existe uma relação entre a área formal de emissão e o campo elétrico externo aplicado (28,30).

A corrente pode ser obtida integrando-se a densidade de corrente local sobre a ponta do CNT. O modelo matemático pode ser visto na equação abaixo:

$$i_m = \int J_l da = A_n J_C = A_f J_{KC} \quad (18)$$

onde A_n é um parâmetro da área extraído do gráfico de FN, se a emissão for ortodoxa (28,30). Para analisar o parâmetro de Schottky-Nordheim usarei a relação proposta por Forbes *et al.* (30) que trata da correção na altura da barreira de potencial.

$$v_F^{SN} \approx 1 - \left(\frac{\beta E_M}{E_R}\right) + \left(\frac{\beta E_M}{6E_R}\right) \ln\left(\frac{\beta E_M}{E_R}\right) \quad (19)$$

$$E_R = c^{-2} \phi^2 \quad (20)$$

onde c é a constante de Schottky-Nordheim (SN).

$$c = \left(\frac{e^3}{4\pi\epsilon_0}\right)^{1/2} = 1.199985 \text{ eV (Vnm}^{-1}\text{)}^{-1/2}$$

Para estimarmos o β experimental utilizaremos o modelo proposto mostrado abaixo

$$\beta = -\frac{B_{FN}\phi^{3/2}}{S^{F-N}} \quad (21)$$

Onde B_{FN} é a constante de Fowler-Nordheim e S^{F-N} é a declividade da reta no gráfico de FN.

O resultado será comparado com o valor teórico e serão discutidos no Capítulo 4.

Os modelos matemáticos propostos visam mitigar as contínuas discrepâncias encontradas na análise experimental em contraposição aos resultados teóricos. O objetivo é interligar as áreas e contribuir na melhoria dos métodos de interpretação do FE.

3 MÉTODOS E PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO

Neste capítulo inicio fazendo um estudo exploratório no âmbito da simulação. Após aprendizado, aplico as características dos catodos que podemos produzir em laboratório e tiramos dados de β , área efetiva de emissão, comportamento da função trabalho e da razão de aspecto.

Apresento as análises principais das simulações realizadas com arranjos de nanotubos de carbono. Essa análise numérica envolverá área efetiva de emissão, separação entre os CNTs e resultados na corrente de emissão, onde evidencio as possíveis interdependências. O modelo utilizado é um hemisfério sobre um poste cilíndrico (HCP) que garante uma simplificação no procedimento de integração da densidade de corrente sobre a extremidade. A análise considera a teoria de Fowler-Nordheim e aplica valores de correntes comumente observadas experimentalmente. Para conduzir o leitor ao ponto que defendo, inicio a discussão pelas características do software utilizado.

3.1 DESCRIÇÕES DO SOFTWARE UTILIZADO

O software utilizado foi o COMSOL[®] Multiphysics , utilizado largamente por pesquisadores e engenheiros para explorar o comportamento de diferentes estruturas físicas de materiais e dispositivos. Os modelos construídos nesse software são analisados utilizando a técnica dos primeiros princípios. O COMSOL[®] Multiphysics é um simulador potente que utiliza o Método dos Elementos Finitos (FEM) e de resoluções de equações diferenciais parciais.

Nessa tese procurou-se aproveitar ao máximo a potencialidade de simulação de campo eletrostático e a visualização dos resultados. Embora se tenha optado por uma simulação 2D Eixo simétrico, o software também oferece a capacidade de simulação em 3D.

O software comercial escolhido com licença devida adquirida pelo Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer na Divisão de *Displays* e pelo Instituto Federal Educação Ciência e Tecnologia de São Paulo, parceiros deste trabalho.

3.2 O MÉTODO DOS ELEMENTOS FINITOS

O desenvolvimento do FEM, veio da necessidade de se resolver equações diferenciais parciais que analiticamente são extremamente trabalhosas. Assim, o FEM é uma aproximação numérica com a qual essas equações diferenciais parciais podem ser resolvidas de modo aproximado por um programa computacional, encontrando vasta aplicação na engenharia (57–61).

O software COMSOL[®] Multiphysics utiliza o FEM, apesar de sua origem ser da década de 50, somente a partir da década de 70 começou a ser aplicado ao Eletromagnetismo (62). Como em geral um dispositivo elétrico está relacionado aos campos elétrico e magnético na sua estrutura o FEM adquiriu um grande número de usuários na área de modelagem com aplicações industriais. O software parte do pressuposto que o modelo em estudo seja subdividido em pequenas parcelas chamadas “elementos finitos”. O nó que aparece é o vértice dos elementos geométricos nos quais o modelo foi discretizado. Segundo Sadiku (63), a análise do problema envolve quatro etapas:

- A discretização do domínio em um número finito de sub-regiões ou elementos;
- Obtenção das equações que regem um elemento típico;
- Conexão de todos os elementos no domínio;

- Resolução do sistema de equações obtido.

A Figura 5 mostra uma subdivisão em elementos finitos típica para um elemento irregular.

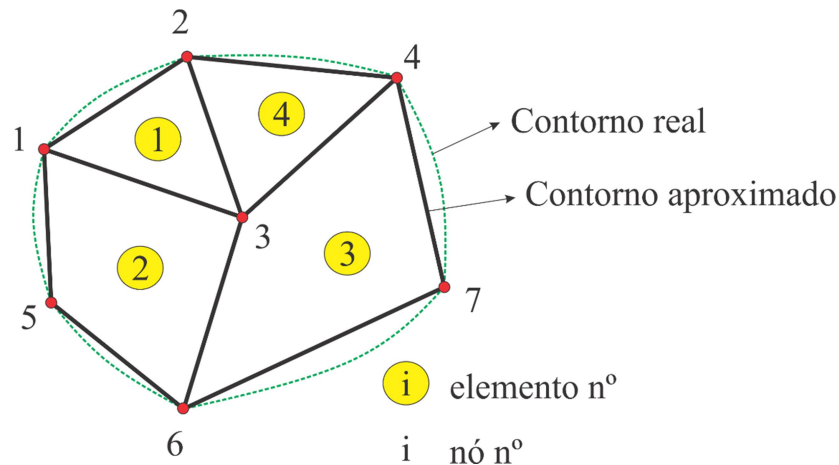


Figura 5 – Figura típica da discretização de uma superfície. Adaptado de (63)

A aplicação do FEM utilizada no software COMSOL[®] Multiphysics baseia-se na resolução das equações de Maxwell, que é uma janela de operação na qual se insere os domínios do modelo.

Para a simulação o software obedece às seguintes etapas:

- Pré-Processamento:
 - Nessa etapa definem-se as propriedades físicas do sistema a ser modelado sistema de unidades a ser utilizado, os elementos e as propriedades dos materiais. A seguir define-se o desenho da geometria, gera-se a malha e estabelecem-se as condições de contorno.
- Processamento:
 - Nessa etapa efetiva-se a solução do problema.
- Pós-Processamento:
 - Realiza-se a análise dos resultados obtidos.

Na etapa do pré-processamento para modelar o arranjo de CNTs, foi escolhido o modelo 2D Eixo simétrico por oferecer algumas vantagens que serão discutidas no Capítulo 4. Nessa etapa a modelagem deve ser bastante criteriosa quanto aos dados apresentados, pois isso irá implicar na qualidade dos resultados na etapa do pós-processamento e na análise dos resultados.

Dentro do modelo 2D Eixo simétrico existem duas coordenadas geométricas: no eixo horizontal (r) e no eixo vertical (z) conforme mostra a Figura 6. Dessa forma, nesse modelo os parâmetros podem variar somente nas direções radial (r) e axial (z). Os valores atribuídos para essas coordenadas deverão ficar compreendidos no intervalo $r_{\min} \leq r \leq r_{\max}$ e $z_{\min} \leq z \leq z_{\max}$. Na Figura 6 observa-se as coordenadas cilíndricas e o plano de simetria característico do modelo 2D Eixo simétrico (64).

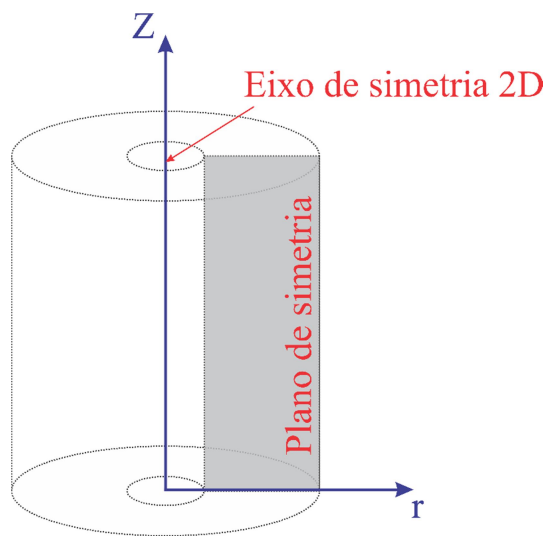


Figura 6 – Coordenadas cilíndricas com o plano de simetria característico do modelo 2D Eixo simétrico. Adaptado de (64).

Após a definição das coordenadas adequadas ao modelo proposto, definem-se as constantes pertinentes ao problema numa janela específica para essa finalidade e na sequência seleciona-se o objeto, que no nosso caso particular é o retângulo.

A partir daí se inclui os parâmetros pertinentes à largura e altura, ajustando os parâmetros da simulação, na sequência modela-se um hemisfério na extremidade da superfície, como mostra a Figura 7 (65).

Após a montagem da geometria pode-se então gerar a malha pertinente ao modelo, que é uma etapa importante para a posterior interpretação correta dos resultados. Pode-se ajustar um refino da malha para uma análise mais precisa dos dados. Na Figura 8, observa-se a malha gerada para essa simulação e o respectivo refino na malha (*Malha*) pertinente ao modelo.

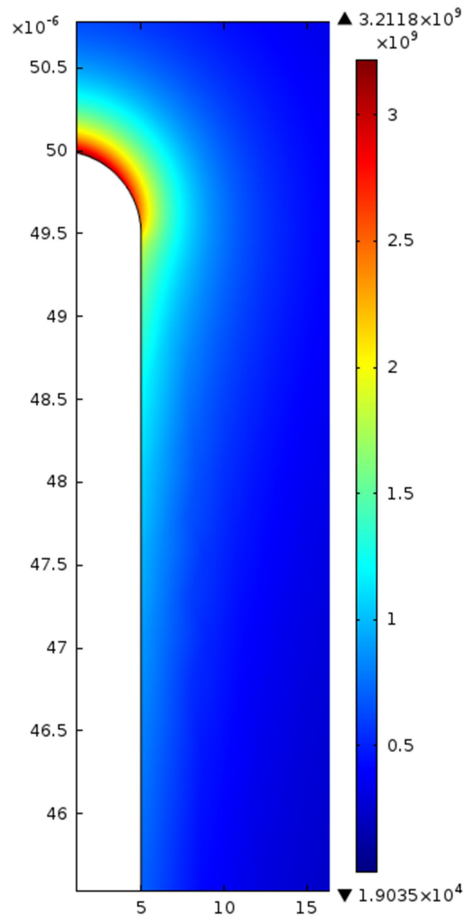


Figura 7 – Modelo 2D Eixo simétrico do retângulo com hemisfério na ponta, escolhido para simulação.

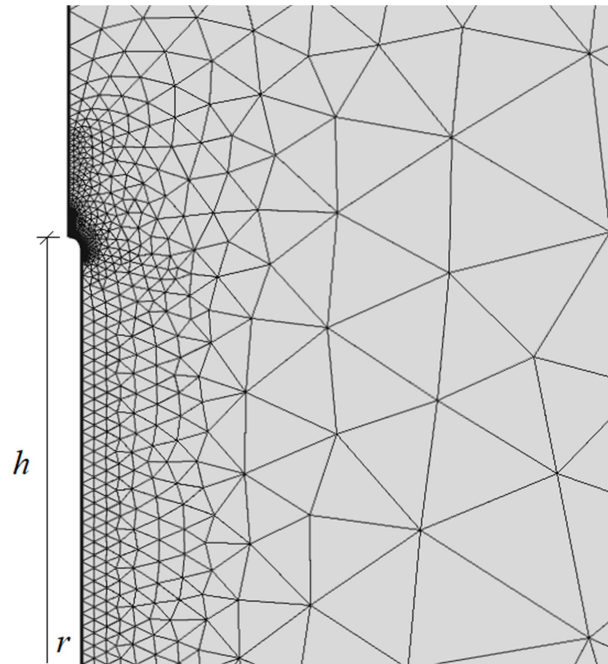


Figura 8 – Malha gerada para a geometria escolhida após o refino.

3.3 PARÂMETROS DE SIMULAÇÃO E CONDIÇÕES DE CONTORNO PARA O ARRANJO DE NANOTUBOS

*Esta e as secções subsequentes até 3.4.6 são elaborados de acordo com a referência (66).

Aqui, ainda na etapa de pré-processamento deve-se impor as condições de contorno para a situação que se deseja modelar.

As Figura 7 e Figura 8 são representações CAD (*Computer Aided Design*) dos sistemas 2D Eixo simétrico simulados. As diferentes tonalidades mostram a distribuição do campo elétrico entre a ponta emissora e o anodo na região de simulação.

Os contornos do campo elétrico apresentam cores diferentes e denotam intensidades de campo elétrico diferentes. A Figura 9 (a) mostra as condições de contorno usadas, sendo h a

altura do CNT, d a distância entre o anodo e a extremidade do CNT e $L/2$ a largura do domínio de simulação.

A superfície do arranjo de CNTs e os limites inferiores foram aterrados conforme mostra a Figura 9 (b). O interior dos CNTs não possui campo elétrico e pode ser excluído do domínio da simulação e foi aplicado um campo elétrico uniforme.

Para as condições limites superiores será considerado uma densidade superficial de carga (σ) constante dada por $\sigma = \epsilon_0 E_M$, onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e E_M , o campo elétrico macroscópico aplicado. A fim de obter linhas verticais e paralelas de campo elétrico é necessário que o sistema assuma a posição do anodo no infinito, como mostradas na Figura 9 (a).

O plano simétrico do lado direito é definido como limite de simetria. A condição de contorno neste plano impõe que o componente do campo elétrico, perpendicular ao limite, seja nulo, ou seja, $\mathbf{n} \cdot \mathbf{E} = 0$. Essa linha de simetria atua como um espelho, ou seja, revolvendo a geometria mostrada na Figura 9 (b) por 360° .

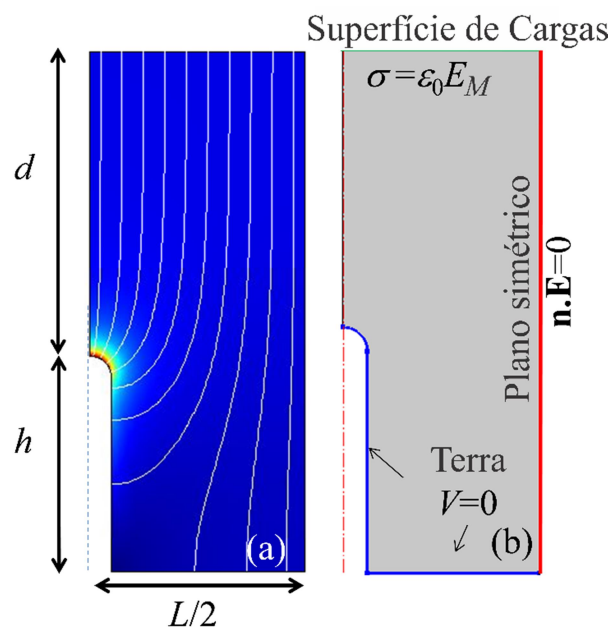


Figura 9 – Figuras utilizadas como modelo para simulação (a) nanotubo com hemisfério na ponta e (b) plano simétrico de aterramento.

O sistema 3D equivalente aparece como um anel localizando o CNT no centro, como mostrado na Figura 10. Essa condição de contorno causa um efeito de imagem como se o CNT estivesse em um arranjo com o parâmetro de rede L , duas vezes a largura do domínio de simulação.

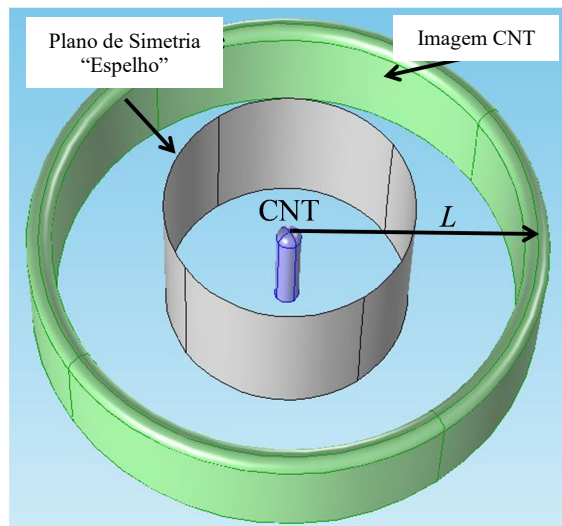


Figura 10 – Modelo 3D equivalente ao 2D Eixo simétrico usado na Figura 9. O plano de simetria atua como um espelho que o CNT experimente um efeito de blindagem eletrostática semelhante a uma blindagem de um arranjo.

Nas simulações, foi determinado A_{ef} para uma corrente inicial denominada de I_M e não para um dado campo elétrico aplicado (E_M). A maioria das teorias na literatura analisa somente a influência do E_M na área efetiva (A_{ef}), no entanto preferimos analisar a corrente elétrica total (I_M) na área efetiva de emissão (A_{ef}).

Experimentalmente, o intervalo da corrente total I_M é o que determina o intervalo do campo elétrico aplicado E_M , isto é, E_M varia até que a curva de emissão seja obtida desde o início da medida até a corrente máxima obtida sem deteriorar a amostra de CNTs.

Se as simulações fossem comparadas com o mesmo E_M para todos os CNTs, poderíamos obter emissões desprezíveis para um arranjo, enquanto que para outro obteríamos correntes excessivamente altas. Para contornar esse problema otimizamos, através de iterações, o E_M para obter a corrente total I_M desejada.

Nos sistemas apresentados, as propriedades microscópicas da eletrostática foram utilizadas para minimizar os parâmetros variáveis utilizados. Foi tomado o valor $r=50\text{nm}$ para o raio do nanotubo.

Para os arranjos de CNTs no modelo HCP, foi representada a altura do nanotubo por h , e a separação por L , a razão de aspecto por $f = h/r$ e a separação normalizada por $s = L/h$.

Na simulação, o intervalo para a razão de aspecto foi $10 \leq f \leq 1000$ e a separação $2+0,4f < s < 6f$. Para $s > 6f$ o β atinge um valor limiar e o arranjo de CNT se comporta como se fosse um nanotubo isolado. A separação mínima ocorre quando $s=0,1$ no caso em que o arranjo está muito fechado. As etapas seguintes serão o processamento dos dados, que consiste na resolução efetiva do problema e a o pós-processamento.

Para análise dos resultados podemos obter gráficos, tabelas ou a própria geometria proposta para simulação, como no caso dos CNTs, pode-se observar a variação na intensidade do campo elétrico próximo a extremidade emissora através de diferentes cores, como mostrado posteriormente.

3.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.4.1 Relação entre a A_{ef} e a separação s

A Figura 11 mostra a área efetiva de emissão (*notional area*) representada por A_{ef} para uma função trabalho $\phi = 4.5$ eV. Os resultados são apresentados em função do espaçamento s para três valores respectivos da razão de aspecto f e dois valores de corrente macroscópica de emissão i_M de 10nA e 10 μ A que são comumente encontradas experimentalmente para CNTs (52,67,68).

A área efetiva A_{ef} aumenta exponencialmente até um nível de saturação com a distância s entre os CNTs. Observa-se que quanto menor a razão de aspecto (relação diâmetro e comprimento) e a separação s , menor é a A_{ef} . Isso ocorre devido ao efeito de blindagem eletrostática que dificulta a penetração do campo elétrico abaixo da ponta hemisférica dos CNTs, restringindo a emissão para o ápice, que de fato é um concentrado de cargas, como previsto pela lei de Gauss.

A Figura 12 ilustra esse efeito de compressão eletrostática comparando dois arranjos de CNTs com separação $s = 0,3$ e $s = 1$, com o mesmo campo elétrico aplicado. A figura mostra a vista superior da ponta e a densidade de corrente sendo amplamente distribuída quando a separação $s = 1$.

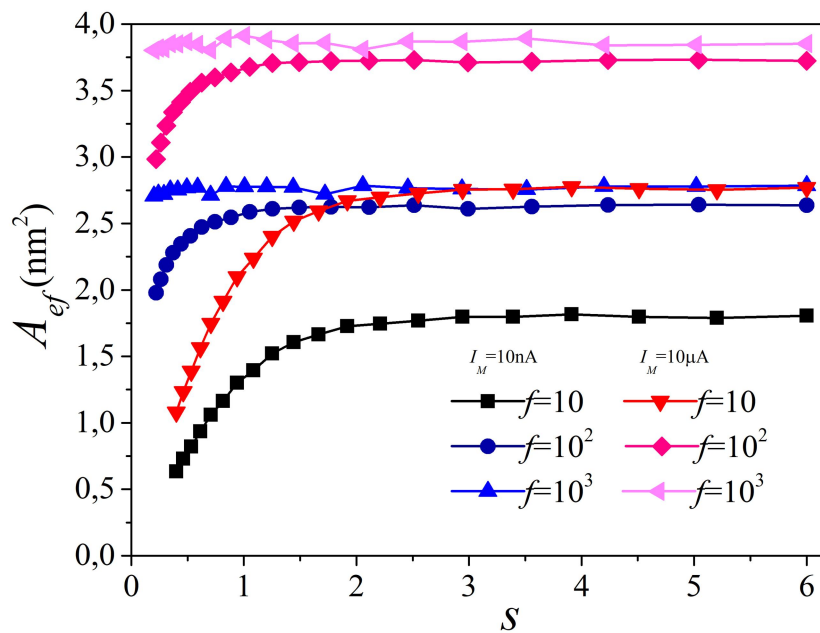


Figura 11 – A Área efetiva de emissão A_{ef} é função do espaçamento entre os CNTs representados para três valores de razão de aspecto f e dois valores de corrente I_M , considerando a função trabalho $\phi = 4,5$ eV.

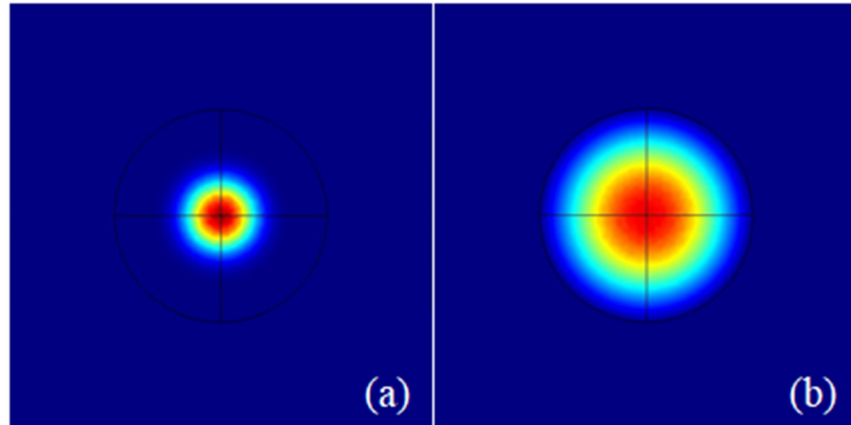


Figura 12 – Vista superior da densidade de corrente local sobre um emissor tipo HCP para $\phi = 4,5$ eV. (a) $s = 0,3$; a proximidade dos CNTs vizinhos dificulta a emissão na periferia do hemisfério. (b) a densidade de corrente é mais distribuída e a área efetiva é maior.

3.4.2 Relação entre a área efetiva A_{ef} e a razão de aspecto f

A relação de dependência entre a razão de aspecto f e a área efetiva A_{ef} é semelhante à dependência da A_{ef} com a separação s , em que a blindagem eletrostática faz com que a emissão se concentre próximo ao ápice. A Figura 13 mostra a diferença entre $f=3$, $f=10$ e $f=30$ para o mesmo raio do CNT. Como f aumenta com a separação s , o CNT ganha um aspecto mais fino em relação ao comprimento da célula, portanto, há uma menor blindagem com os CNTs vizinhos e a emissão se distribui sobre o ápice e isso torna a A_{ef} maior.

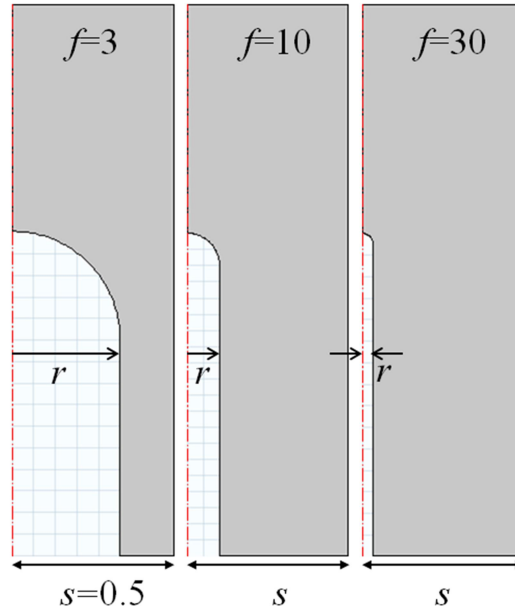


Figura 13 – Representação da variação da razão de aspecto f para uma altura h constante à medida que diminuimos o raio r aumentamos f . Diminui-se a blindagem eletrostática e a A_{ef} aumenta com a razão de aspecto f .

3.4.3 Relação entre a área efetiva A_{ef} e a corrente macroscópica I_M

A relação entre a A_{ef} e o campo elétrico aplicado foi realizada teoricamente por Zuber *et al.* (46) que mostrou uma dependência explícita entre esses parâmetros em uma ponta esferoidal. A dependência entre a A_{ef} e a corrente I_M pode ser entendida a partir da análise da equação de Fowler-Nordheim. A Figura 14 mostra o gráfico de uma função $g(E_l)$, para uma função trabalho de 4,5 eV, definida como a derivada da densidade de corrente em relação ao campo elétrico aplicado e a densidade de corrente.

$$g = \frac{1}{J} \frac{\partial J}{\partial E_l} \quad (22)$$

A função g mostra o aumento da densidade de corrente J_l local devido ao aumento no campo elétrico local E_l . O decréscimo da função $g(E_l)$ indica que em regiões no CNT com menor campo elétrico sempre contribui mais para o aumento na corrente total I_M do que as regiões com maior campo elétrico local (E_l). Portanto a distribuição da corrente se espalha

para fora da extremidade (ápice) numa região onde o campo elétrico é menos intenso e a A_{ef} aumenta. A Figura 14 mostra que regiões com E_l tendendo a zero têm $g(E_l)$ tendendo ao infinito; no entanto, apesar do enorme aumento na A_{ef} , a densidade J_l tende rapidamente a zero se E_l estiver sob um limiar arbitrário representado como uma linha vertical. A integração da densidade de corrente J_l sobre a ponta do CNT é suficiente para computar um aumento na A_{ef} .

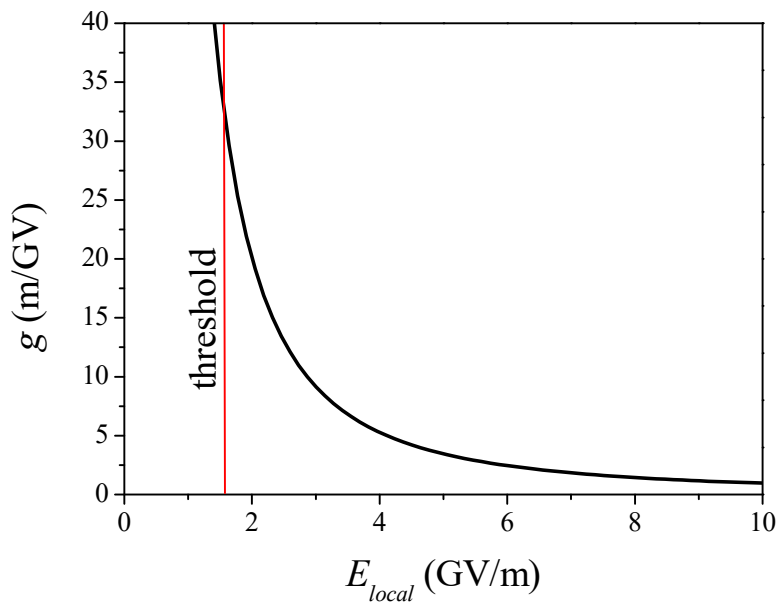


Figura 14 – Gráfico da função $g(E_l)$ para uma função trabalho de 4,5 eV. O decréscimo exponencial mostra como a A_{ef} aumenta com o campo elétrico E_l , e consequentemente com I_M .

A Figura 15 mostra área efetiva como função da corrente macroscópica de 10 nA a 10 μ A para dois valores de separação s ($s = 0,02$) bem próximos e ($s = 5$) aproximadamente isolados, simulados para $\phi = 4,5$ eV. Os valores da corrente macroscópica i_M adotados corresponde a correntes experimentalmente aceitáveis e obtidas no fenômeno de emissão. Pode-se observar o campo elétrico macroscópico inicial e final adotados em cada caso. A linearidade mostrada na escala log-log indica que a área efetiva aumenta aproximadamente na mesma proporção que a i_M na faixa do campo considerado.

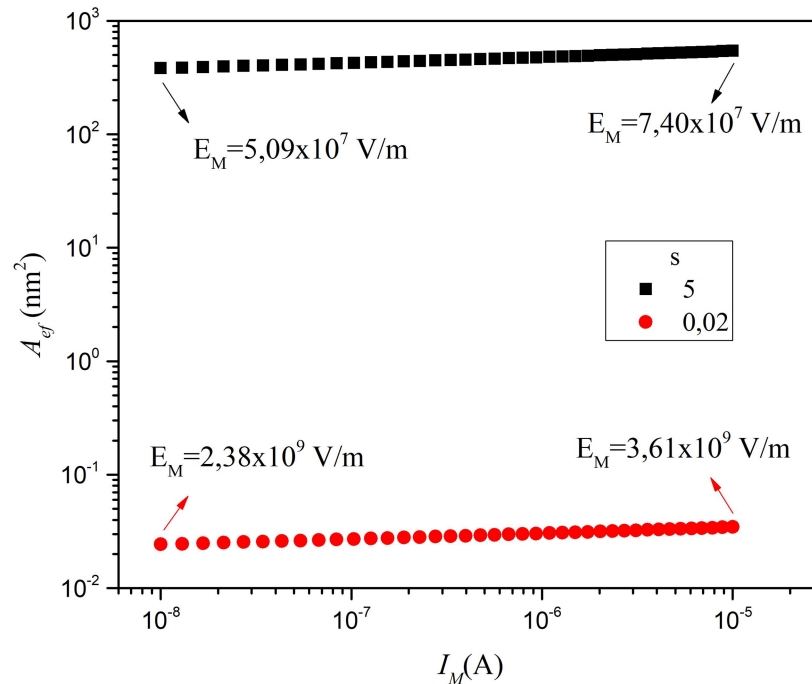


Figura 15 – Área efetiva em função da corrente adotando dois valores de separação s , com CNTs muito próximos ($s=0,02$) e aproximadamente isolados ($s=5$), para $\phi=4,5\text{eV}$. As setas indicam o campo elétrico inicial e final usados.

3.4.4 Relação entre a área efetiva A_{ef} e a função trabalho ϕ

A função trabalho é um parâmetro importante no processo de emissão do material uma vez que ela é definida como a diferença entre a energia potencial de um elétron no nível de vácuo e no nível de Fermi, onde este é o último nível de energia ocupado por elétrons no metal (69).

Para aplicações práticas faz-se opção por emissores que apresentam os menores valores de função trabalho. Para se medir a função trabalho experimentalmente alguns pesquisadores usam métodos como *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy* (UPS), *Field Emission Electronic Energy Distribution* (FEED), *Ambient Kelvin-Probe*, e outros. Porém, mesmo utilizando diferentes técnicas ainda se verifica grandes variações nos resultados (70).

A partir da literatura se observa que enquanto Shirahsi *et al.* (71) obteve 4,95 eV utilizando a técnica UPS para um nanotubos de paredes multiplas, Fransen *et al.* (71) encontrou 7,3 eV medido por FEED para material semelhante, enquanto Xu *et al.* (71) obteve valores entre 4,5 eV e 4,8 eV. Utilizando *Ambient Kelvin-Probe* os valores encontrados por S. Chooker *et al.* (71) estão compreendidos entre 4,3 eV e 5,0 eV.

A Figura 16 exemplifica o efeito da função trabalho para $f = 100$ e $I_M = 10$ nA. A função trabalho aparece na equação de F-N dividindo o campo elétrico, então sua influência sobre a A_{ef} é oposta à exercida pelo campo aplicado. Na Figura 16, observamos que o efeito é pequeno no intervalo típico para a função trabalho $1,5 \text{ eV} < \phi < 5,5 \text{ eV}$ e não pode ser percebido dentro dos erros numéricos significativos. Esses resultados são esperados experimentalmente quando a emissão é ortodoxa e exemplifica por que é melhor a análise da corrente de emissão como uma função do campo elétrico aplicado.

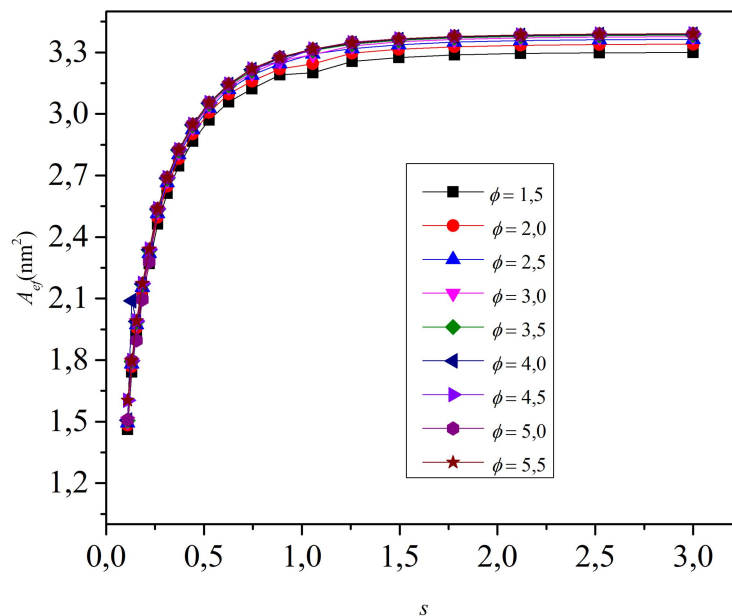


Figura 16 – A_{ef} para valores típicos da função trabalho ϕ , onde se observa um pequeno efeito sobre A_{ef} .

3.4.5 Relação entre a área efetiva A_{ef} e o raio

Na eletrostática, alterar a escala da geometria modifica a distribuição do campo elétrico pelo mesmo fator de escala. O raio dos CNTs em nosso modelo funciona como um fator de escala global, onde $h=f \times r$ e $L= s \times f \times r$. Assim, a A_{ef} e, conseqüentemente, a I_M (corrente macroscópica) devem aumentar proporcionalmente ao quadrado de r para um dado campo elétrico aplicado.

Aqui, optamos por mostrar na Figura 17 o gráfico da normalização da A_{ef} no eixo vertical $Norm A_{ef} = A_{ef}/2\pi r^2$. No entanto, o campo elétrico aplicado não foi o parâmetro mantido constante. Optamos por manter constante a I_M . Portanto, quanto maior o r menor será o campo elétrico aplicado, a fim de obtermos um determinado valor para I_M . Assim diminuindo o campo aplicado faz com que a A_{ef} diminua e essa é a razão para a diminuição da $Norm A_{ef}$ mostrada na Figura 17.

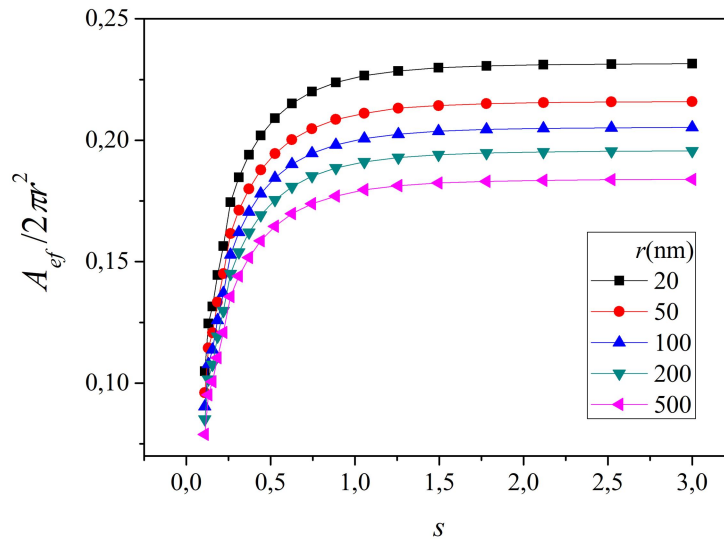


Figura 17 – Relação entre a $Norm A_{ef}/2\pi r^2$ para $\phi= 4,5$ eV. Uma análise cuidadosa baseada no valor constante de I_M explica por que essas normalizações não produzem um valor constante para todos os r dos CNTs.

3.4.6 Relação entre o fator de enriquecimento de campo e a altura

Nesta seção será apresentada a influência da altura no fator de enriquecimento do campo. Esse fato vem sendo discutido em muitos trabalhos da literatura (20,42,48,54). Geralmente adota-se a tensão do anodo, denominado de V_{anodo} , como constante. Assim o máximo valor do campo no ápice do hemisfério é proporcional ao fator de enriquecimento.

Para uma melhor análise, apresentamos os resultados obtidos em diferentes raios, especificados no topo do gráfico. O gráfico mostra que o fator de enriquecimento de campo β no topo do arranjo é função da separação entre os CNTs e da altura. Pode-se observar que para os CNT menores ocorre uma saturação para um fator de enriquecimento menor.

Quando a densidade de CNTs é pequena, ou seja, a separação entre eles é elevada, o comportamento do arranjo de CNTs se torna semelhante a um único nanotubo isolado, efeito que também foi observado por Murata *et al.* (20) e outros pesquisadores (42,48,54).

Outra característica observada por Wang *et al.* (48,54) relaciona a distância entre o anodo e o catodo. Foi observado que esse parâmetro, quando comparado com o espaçamento, apresenta uma influência menor. No entanto, o fator de enriquecimento aumentará quando a distância entre o anodo e o catodo for menor que dez vezes a altura do CNTs.

O gráfico da Figura 18 mostra a variação de β com a distância entre o anodo e o catodo. O. E. Glukhova *et al.* (72) sugerem a distância real a ser considerada deve ser entre o anodo e a ponta dos CNTs e não entre o anodo e o substrato. Essa troca leva a desprezar as forças de campo na extremidade do nanotubo, responsáveis pela blindagem eletrostática que produz uma notável redução do campo local.

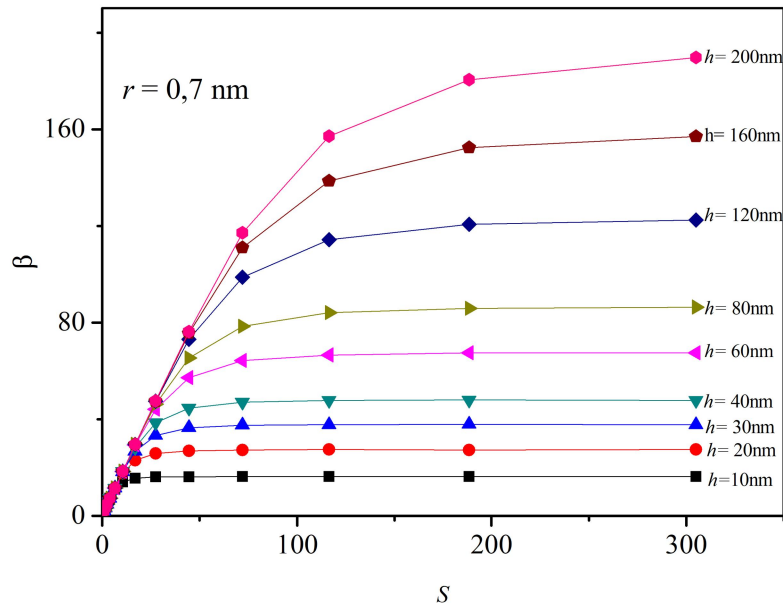


Figura 18 – Gráfico de β versus s para um arranjo com CNTs de raio constante 0,7 nm e altura variável

Lan *et al.* (73) e Takikawa *et al.* (74) discutem o efeito das diferentes alturas dos CNTs e concluem que os maiores provocam um efeito de blindagem eletrostática sobre os menores, logo a emissão ocorre preferencialmente dos maiores o que pode acarretar em destruição do material.

3.4.7 Relação entre o campo local e o ângulo do hemisfério da ponta do nanotubo

A relação entre o ângulo e o campo elétrico na ponta do nanotubo é um fator importante para a determinação da área efetiva a partir da qual ocorre a emissão e ultimamente vem despertando interesse no seu estudo. A partir de simulações S. Podenok *et al.* (49) sugerem um modelo matemático interessante para o cálculo.

$$\beta = \frac{F(\theta)}{F_0} = 1 + C_0 \theta^2 \quad (23)$$

Onde $C_0 = -7,71 \times 10^{-2}$ é um valor parametrizado.

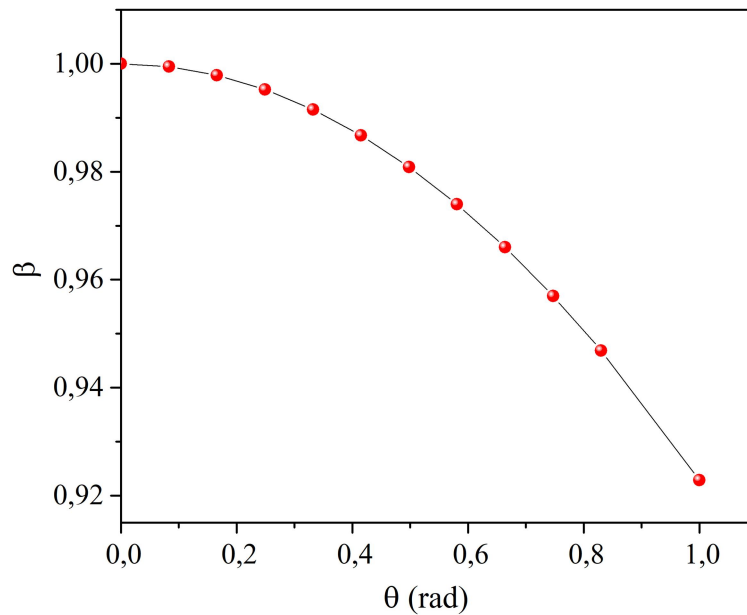


Figura 19 – Gráfico de β versus θ (rad) para os CNTs.

Esse modelo é válido quando a razão de aspecto assume valores elevados. A Figura 19 abaixo mostra a dependência angular e o fator de enriquecimento de campo a partir da qual podemos obter uma boa descrição de como ocorre a variação de β e consecutivamente do campo elétrico local no topo do nanotubo fechado que é, nesse caso, a geometria escolhida para este estudo.

No gráfico da Figura 19 é possível observar que o fator de enriquecimento de campo possui uma dependência quadrática muito forte com a variação angular, bem como possui um valor máximo em torno de zero radiano, sendo este a extremidade do CNT.

3.4.8 Simulação de emissão de elétrons para eletrodos experimentais

A fim de verificar uma condição ótima de emissão para amostras caracterizadas experimentalmente de CNTs @AISI malha e CNTs @AISI nessa seção eu calculei o valor de β_M a partir do modelo analítico de Edgcombe e Valdrè (42), mostrado na Tabela 1 e o β_S a partir da simulação no COMSOL[®] Multiphysics.

Embora os CNTs apresentem características geométricas diferentes, que podem ser verificadas a partir de imagem de SEM a ser mostrada na seção **Erro! Fonte de referência não encontrada.** do Capítulo 4, é possível estimar um valor médio para os principais parâmetros mostrados na Tabela 2.

Em suma a Tabela 2 apresenta os valores de comprimento (h), raio (r), espaçamento (s). Com estes valores utilizando o modelo analítico já apresentado previamente na Tabela 1.

Tabela 2 – Resultados do cálculo analítico e simulação para os parâmetros geométricos das amostras.

Amostras	h (μm)	r (nm)	s	β_M	β_S	Erro(%)
CNTs @ AISI malha	40	10	6	2095	2174	3,8
CNTs @ AISI	10	20	3	1123	1121	0,1

A diferença entre os valores de β obtidos para as duas amostras consideradas pode ser justificado pelo alto grau de emaranhamento nos CNTs@ AISI onde a distribuição entre as extremidades potencializa a blindagem eletrostática diminuindo a capacidade de emissão.

Os resultados desse capítulo indicam que o estudo de FE via simulação permite otimizar os principais parâmetros de emissão. A separação S entre os (HCPs) implica na redução da A_{ef} de emissão. Para pequenos valores de S a emissão é restrita ao topo dos CNTs.

O aumento na razão de aspecto contribui para o aumento da A_{ef} assim como o aumento no E_M também produz um acréscimo na corrente de emissão I_M e na A_{ef} . No entanto, a variação na função trabalho ϕ não produziu variações significativas na A_{ef} . Essas correlações podem ser úteis para modelar a corrente e a tensão aplicada sobre o arranjo de CNTs uma vez que esses parâmetros não são facilmente obtidos a partir da equação de F-N se a A_{ef} não for conhecida. No entanto o comportamento da A_{ef} pode ser inferido a partir dos gráficos. No geral e no que tange principalmente ao fator de enriquecimento.

4 MEDIDAS EXPERIMENTAIS DE EMISSÃO DE ELÉTRONS DEVIDO AO CAMPO ELÉTRICO APLICADO

Neste capítulo apresento os resultados que obtivemos das medidas utilizando alguns arranjos de nanotubos de carbono orientados depositados sobre suporte de aço inox. As amostras aqui investigadas são diferentes no que se refere a comprimento, espaçamento entre os tubos, diâmetros e orientações. Utilizarei as teorias e modelos apresentados no Capítulo sobre simulação de nanotubos de carbono para explicar os resultados experimentais obtidos e apresentado neste capítulo.

Início descrevendo a instrumentação eletrônica responsável pela aquisição dos dados de corrente de emissão em função da tensão aplicada bem como maiores detalhes do sistema de ultra alto vácuo que mantém as condições de pressão satisfatória para não espalhamento dos elétrons. Após descrição da instrumentação apresentarei como foram sintetizados os eletrodos escolhidos para esse estudo, bem como sua respectiva caracterização *ex situ* e em modo de emissão. Apresentarei e discutirei os resultados de emissão de elétrons devido aplicação de diferença de potencial entre nanotubos e coletores de corrente. Para concluir farei um estudo comparativo entre os nossos resultados experimental e teórico encontrados para fator de enriquecimento β .

4.1 ARRANJOS EXPERIMENTAIS

4.1.1 Instrumentação para medidas de FE

O sistema elétrico de instrumentação para medida da corrente e tensão é composto por uma fonte de alta tensão Keithley 248, um pico amperímetro Keithley modelo 485 responsável por medidas de corrente até 2nA e um multímetro modelo 2110 5½ dígitos Keithley, cujo fundo de escala vai de 0mA até 10A. A Figura 20 mostra o diagrama esquemático de ligação da instrumentação eletrônica associada à câmara de emissão.

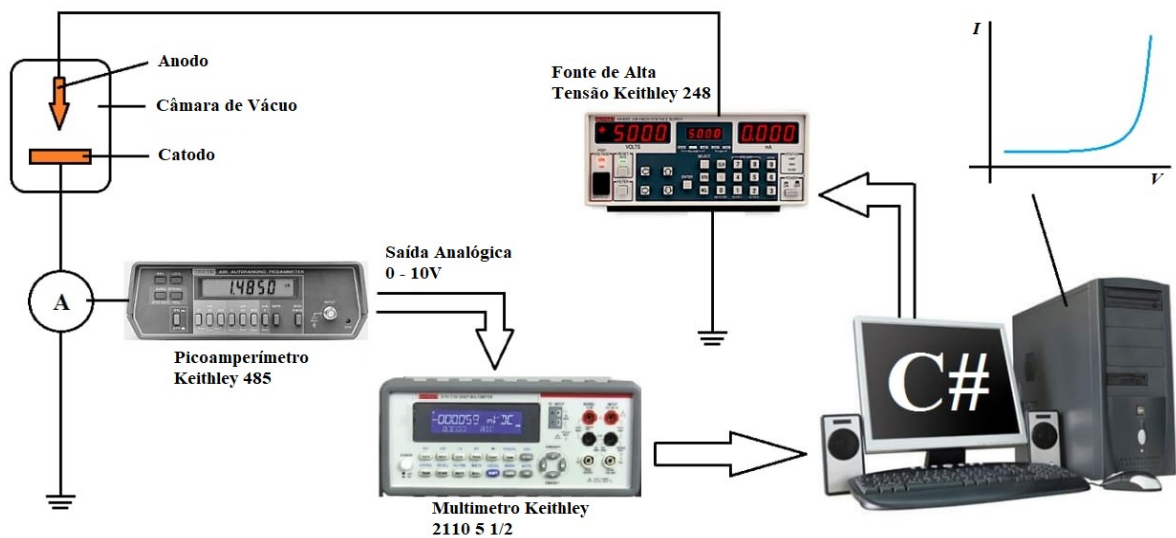


Figura 20 – Diagrama esquemático da instrumentação eletrônica da câmara de emissão controlada por software desenvolvido em C#.

A interface entre a instrumentação e o computador foi realizada via software desenvolvido pelo nosso grupo utilizando C#. Na diagonal direita da parte superior da Figura 20 fica ilustrado o tipo de curva que pode ser retirada da instrumentação de forma automática. Desta forma, a aquisição de dados pode ser obtida em uma tabela o que facilita a construção dos gráficos diversos.

Através da janela central é possível acompanhar em tempo real o comportamento da corrente de emissão e caso se detecte alguma anomalia típica de altas tensões (e.g. corrente de arco) pode se interromper a aquisição reiniciando o processo de medida na sequência.

Com esta instrumentação desenvolvida é possível estabelecer um intervalo de medida da tensão (e.g. passo) através do software indicando uma tensão mínima e máxima a ser inserida pela fonte auxilia na identificação dos valores limiares do campo elétrico com maior precisão e confiabilidade. Adicionalmente, a versatilidade na aquisição dos dados de tensão e corrente permite ao usuário acompanhar a rampa de subida e descida de tensão, o que além de tudo viabiliza a investigação do fenômeno de histerese elétrica. Além da medida de histerese, a corrente pode ser acompanhada em função do tempo para análise a tensão constante para gerar dados de estabilidade de emissão. Caso ocorra um surto de corrente os dados são preservados. A Figura 21 mostra a disposição desses controles na interface desenvolvida e o código fonte do programa pode ser consultado no Apêndice I desse estudo.

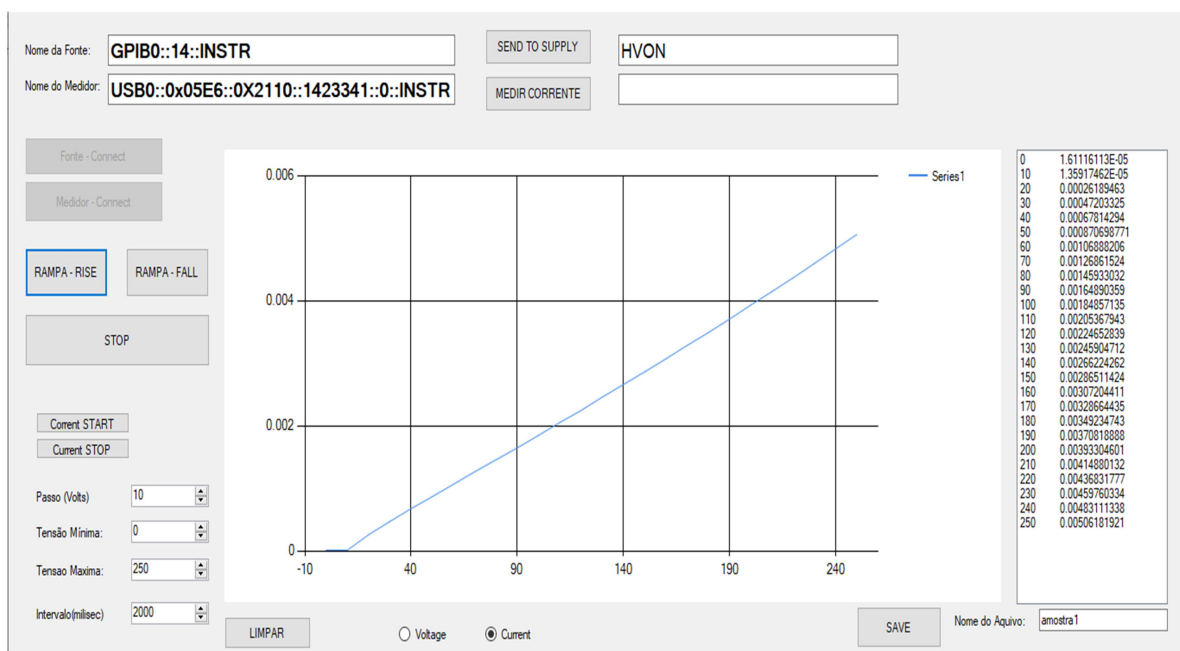


Figura 21 – Detalhe da tela de captura de dados relativos à corrente e tensão e ao tempo. Na janela de central é mostrado o gráfico relativo à medida e na janela à direita os dados são armazenados no formato de tabela.

4.1.2 Sistema de ultra alto vácuo

A principal tarefa para a tecnologia de vácuo é a produção eficiente de baixas pressões em câmaras de vácuo. Nesse sentido, Degasperri (75) sugere que alguns pontos fundamentais sejam observados na montagem e operação do sistema de vácuo. Entre eles podemos citar:

- A pressão final a ser atingida pela câmara de emissão e a pressão de trabalho;
- Informações relevantes acerca das características fundamentais do processo analisado, por exemplo, se haverá gases corrosivos ou explosivos;
- Verificação do regime de escoamento dos gases e vapores;
- Cálculo das condutâncias e velocidade efetiva de bombeamento;
- Seleção da tecnologia de vácuo a ser aplicada incluindo bombas de vácuo, sensores de pressão e dos componentes assessores;
- Métodos de limpeza e proteção do sistema de vácuo;
- Plano de supervisão da performance do sistema de vácuo;
- Cronograma para assistência e correções preventivas.

O sistema de ultra alto vácuo é uma câmara de aço inox proposta por Roos (76), montada com finalidade de multi-propósitos incluindo caracterização do fenômeno de emissão. A Figura 22 é a fotografia da câmara para medida do fenômeno de emissão de elétrons por efeito de campo, utilizada nesta tese. O sistema de bombeamento é realizado por uma bomba mecânica rotativa de palhetas, duas bombas turbo moleculares e uma bomba iônica.

O fato de se trabalhar em vácuo decorre de três fatores principais (77):

1. Aumentar o livre caminho médio para que um elétron produzido no catodo consiga chegar ao anodo sem interagir com as partículas do gás residual.

2. Diminuir a probabilidade de descarga pela ionização do gás, reduzindo a produção de danos aos emissores e garantindo que a corrente medida é de emissão e não de descarga.
3. Diminuir a quantidade de moléculas de gases adsorvido na superfície, reduzindo alterações na função trabalho que alteram as propriedades de emissão da superfície limpa.

O processo de bombeamento começa com a partida da bomba mecânica rotativa de palhetas (Pfeiffer Duo 10M) com capacidade para atingir o pré-vácuo ($\sim 10^{-4}$ mbar). Para obter-se a pressão de operação ($\sim 10^{-8}$ mbar) das medidas de FE, a câmara principal do sistema utiliza uma bomba turbo molecular, cuja velocidade é 210 L/s para N_2 . A fim de obter uma escala de pressão compatível com o desejado ($\sim 10^{-11}$ mbar) (UHV), o sistema conta com uma bomba iônica desenvolvendo a velocidade de bombeamento de 300 L/s para N_2 (Varian Valcon Plus 300 tipo diodo).

No procedimento de troca das amostras o sistema conta com uma pré-câmara conectada com uma bomba turbomolecular cuja velocidade de bombeamento é de 59 L/s para N_2 .

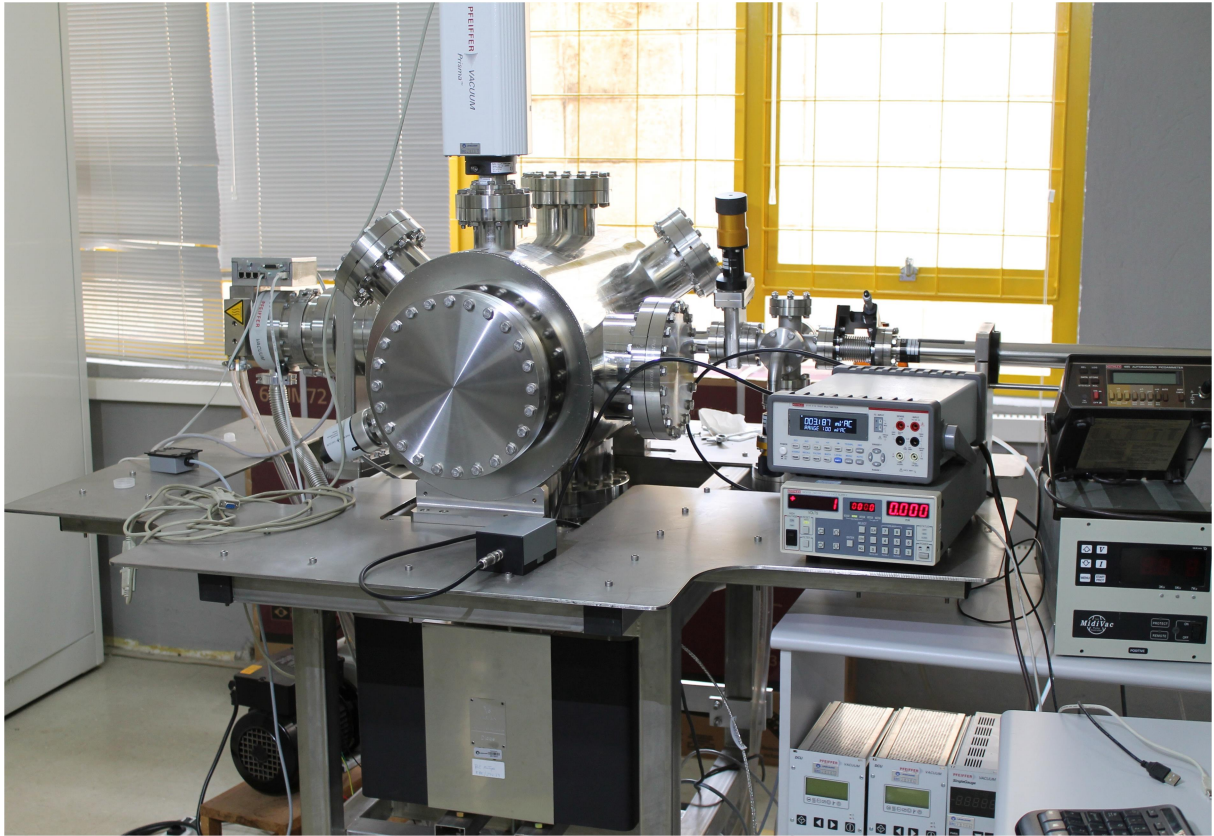


Figura 22 – Câmara para medida de emissão de elétrons por efeito de campo elétrico.

O diagrama esquemático mostrado na Figura 23 apresenta o posicionamento do sistema de bombeamento os instrumentos de medidas utilizados compostos por dois sensores de pressão cuja escala é de 10^{-2} até 10^{-11} mbar (JKR270) e outro com escala de 10^{-2} até 10^{-9} mbar (JKR261). O sistema conta com espectrômetro de massa tipo quadrupolo (QMS200F1) para análise de gases residuais.

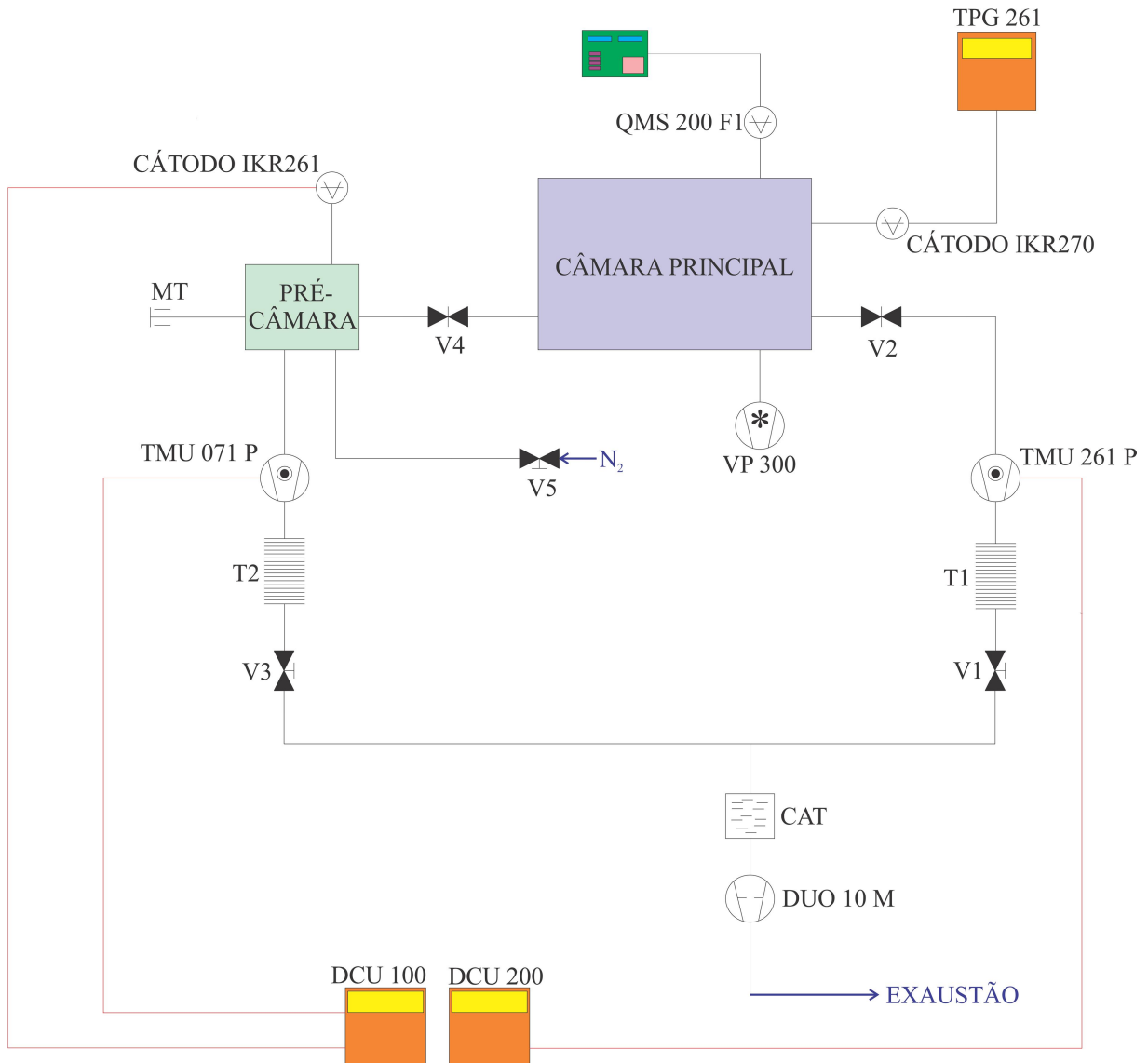


Figura 23 – Diagrama esquemático do sistema de ultra alto vácuo utilizado para as medidas de FE. Pode-se identificar o conjunto de bombeamento e a instrumentação de controle responsável pela aferição da pressão. Adaptado de (78)

4.1.2.1 Procedimento experimental para medidas de emissão de elétrons.

A fim de obter as medidas de FE, foi usada a câmara de ultra alto vácuo, cujo diagrama esquemático é mostrado na Figura 23, configurada em modo diodo na temperatura

ambiente e a medida da pressão obtida foi de aproximadamente 10^{-9} mbar. O sistema operando em modo diodo é composto por um cilindro de aço (anodo), nesse experimento posicionado a uma distância de $150\mu\text{m}$, ajustados a partir do micrômetro vertical (eixo z) da câmara.

O catodo é formado por filmes de CNTs@AISI malha e CNTs@AISI, fixados com cola prata sobre um suporte metálico utilizado como porta amostra da câmara. A câmara de ultra alto vácuo é equipada com uma fonte de alta tensão (Keithley, Modelo 248) e a corrente de emissão foi medida com um amperímetro (Keithley, Model 2110 5½) controlada por computador.

Durante a caracterização a tensão foi aplicada ao anodo aumentando numa razão de 10 V/s eliminando as medidas de oscilações de ruídos que podem ocorrer no início da aquisição de dados, enquanto o catodo foi aterrado. Para a escolha da melhor curva representativa do fenômeno, foram realizadas cerca de 30 rampas de acréscimo de tensão na subida e descida. Os dados da corrente obtida da emissão (I) versus a tensão aplicada (V) foi colocada em uma tabela automaticamente por um programa de computador desenvolvido em C# desenvolvido especialmente para a instrumentação em questão, trabalhos anteriores já desenvolveram sistemas de aquisição utilizando outras linguagens (79,80).

O campo elétrico macroscópico (E_M) foi calculado dividindo-se a tensão V pela distância entre o anodo e o catodo e a densidade de corrente J foi obtida dividindo a corrente (I) pela área de emissão.

A área de emissão foi estabelecida experimentalmente como um orifício de 0,1 cm de diâmetro produzido sobre uma fita adesiva colocada sobre amostra e o anodo posicionado sobre o orifício para que toda corrente emitida fosse captada pela ponta (catodo). Ao mesmo tempo em que a fita garantia a área constante de emissão, estabelecia um espaçamento fixo entre catodo e anodo também constante para todas as amostras e igual a espessura da fita de $150\mu\text{m}$.

Para estudarmos as propriedades de emissão dos materiais apresentados foi levantada as curvas de densidade de corrente em função do campo elétrico. O gráfico obtido é característico do fenômeno de emissão (27,30) através da equação de Fowler-Nordheim. A partir dessa curva característica é possível se obter os valores de E_{on} e E_{th} definindo-se arbitrariamente os pares de valores para a mínima corrente de emissão e sua respectiva tensão. Dividindo-se a tensão pela distância entre o anodo e o catodo estima-se os valores dos respectivos campo elétricos. Quanto menor o valor de E_{on} e E_{th} maior a chance de sucesso do emissor (34), no entanto, esses valores vêm sendo definidos de maneiras inconsistentes variando muito na literatura (81–85).

4.1.3 Sínteses e Caracterização dos materiais

A amostra designada por CNTs@AISI malha é composta por nanotubos de carbono de paredes múltiplas radialmente orientados crescidos sobre um substrato de malha fina aço inox (M100) AISI 304L, utilizando o método de deposição química de vapor (conhecido pela sigla de inglês *Chemical Vapor Deposition*, CVD).

Todos os detalhes experimentais dessa síntese podem ser encontrados em (86). A amostra de CNTs@ AISI utilizou um substrato de aço inox, no entanto, se apresenta na forma de um *carpete* ou *floresta* com um orientação vertical.

Muitos materiais poderiam ser escolhidos para suportar os MWCNTs. Dentre as várias razões pela escolha do substrato, destaco que o AISI 304 suporta bem as condições de crescimento e tem em sua composição cromo, níquel e ferro, principais catalizadores de MWCNTs.

Dentre os parâmetros utilizados para a síntese dos CNTs sobre AISI 304 destaca-se: o tempo de crescimento padronizado em 45 min. e o fluxo em 15000 sccm; o número de

utilizações da fonte de carbono (solução de etanol 54,5% w/w, cânfora 43,5% w/w e nitrato de níquel e a quantidade de fonte de carbono por síntese, que passou a ser calculada tendo-se como base 100 mL de etanol.

Tais materiais podem ser utilizados em dispositivos além de emissores de elétrons também em supercapacitores com eletrólitos alcalinos, ácidos e neutros (87,88) e baterias em meio orgânico (89).

A morfologia foi caracterizada por microscopia eletrônica de varredura (SEM, do inglês *Scanning Electron Microscopy*) usando um microscópio eletrônico de varredura FEI *Inspect F50*. Microscopia eletrônica de transmissão foram obtidas usando *JEOL 2100 MSC*.

A análise Raman foi realizada usando um espectroscópio Raman (*Renishaw inVia*), com comprimento de onda de Ar^+ 514,5nm (2,41eV). Os espectros foram medidos à temperatura ambiente, usando uma objetiva 40× no espectro ultravioleta (UV) e uma objetiva de 100× para outros comprimentos de onda.

Os resultados obtidos da caracterização *ex situ* dos materiais e *in situ* deles aplicado como emissores são apresentados na secção seguinte.

4.1.4 Resultados e Discussões

A Figura 24 apresenta micrografias das amostras, onde (a & b, d & e) são de varredura e (c & f) de transmissão. Os itens (a & b) evidenciam amostras de nanotubos de carbono sintetizados sobre a malha de aço inox, apresentando orientação de alinhamento radial ao diâmetro do fio com CNTs, cujo comprimento é de aproximadamente 40 μm . Com esta e outras SEM, estima-se a concentração de 10^{10} nanotubos por cm^2 .

Ainda na Figura 24 (c), a microscopia de transmissão evidencia que os nanotubos apresentam ampla quantidade de defeitos e são turbostáticos (e.g. planos basais do grafeno

crecem em desalinhamento não formando tubos concêntricos perfeitos) com diâmetro final de ~ 40 nm. Estes defeitos refletem na ponta dos nanotubos onde ocorre a emissão. Mais detalhes sobre estes defeitos serão discutidos com os dados de Raman.

Na Figura 24 (d & e) apresento a microscopia de varredura de uma amostra de nanotubos de carbono orientados ortogonalmente a superfície de um substrato de AISI. Além da orientação fica evidente que os nanotubos são mais longos que os anteriores e têm até $\sim 50\mu\text{m}$ de comprimento. Além de possuírem comprimento maior, são mais densos, isto é, com uma concentração estimada de $3,0 \times 10^{10}$ nanotubos por cm^2 . Adicionalmente na Figura 24 (f) fica evidente que a amostra é menos defeituosa e com a ponta mais próxima do hemisfério que simulei. O diâmetro do nanotubo que aparece na microscopia e considerado médio é de $\sim 40\text{nm}$.

A Figura 24 mostra dois tipos diferentes de arranjos de nanotubos de carbono orientados, os quais serão muito úteis para discutir os resultados de simulação e emissão medidos.

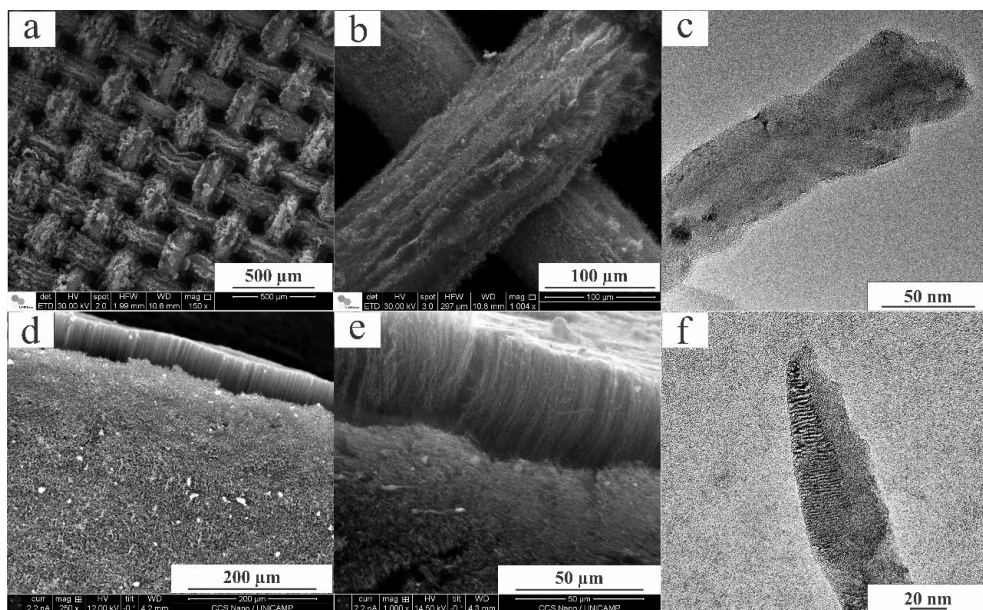


Figura 24 – (a) e (b) Microscopia eletrônica de varredura da amostra de CNTs@AISI malha (c) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de CNTs@AISI malha (d) e (e) Microscopia eletrônica de varredura da amostra de CNTs@AISI. (f) Microscopia eletrônica de transmissão da amostra de CNTs@AISI.

A Figura 25 mostra os espectros Raman dos CNTs apresentados na Figura 24. Os espectros evidenciam a presença das bandas D e G do carbono. A banda G, centrada entre 1578 e 1600cm^{-1} , representa o espalhamento dos fótons incidentes devido a vibração dos átomos de carbono nos anéis benzênicos da estrutura. A banda D ($\sim 1350\text{cm}^{-1}$) só é ativa quando a vibração da G é espalhada por um defeito. Esses resultados são mostrados na Tabela 3. Desta forma, a razão entre intensidade de banda D e G (I_D/I_G) é um indicativo da quantidade de defeitos no material. O resultado das análises de I_D/I_G para os materiais utilizados são mostrados na Tabela 4, onde obtive para CNTs@ AISI malha $I_D/I_G= 0,54$ e para CNTs@ AISI $I_D/I_G= 0,58$. O último tem valor maior como esperado e de acordo com o que foi observado comparando a Figura 24 (c & f).

A Tabela 3 mostra todas as intensidades das bandas I_D e I_G , $I_{D'}$ e $I_{G'}$ para as duas amostras analisadas. Observa-se também as áreas aqui representadas por A_D , A_G , $A_{D'}$ e $A_{G'}$.

A Tabela 4 mostra as razões entre as intensidades medidas para G e D

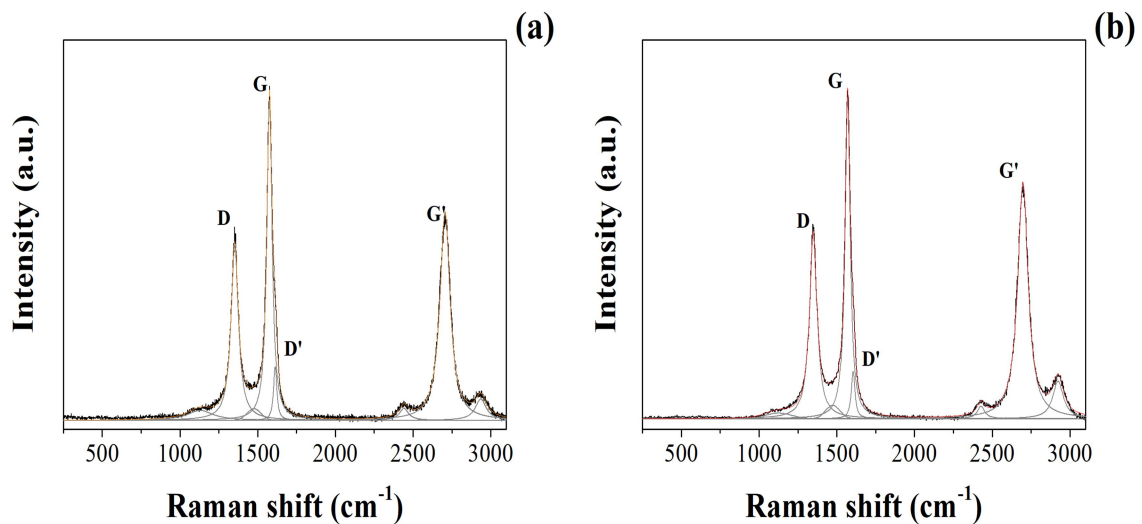


Figura 25 – Espectro Raman de amostras de CNTs depositadas sobre malha e placa de AISI. Espectros tomados utilizando laser de comprimento de onda de $514,5\text{nm}$ (linha verde de Ar^+).

Tabela 3 – A tabela mostra as intensidades das bandas D e G e suas respectivas áreas

	I_D	I_G	$I_{D'}$	$I_{G'}$
<u>CNT@AISI malha</u>	1945,4	3580,6	602,3	2321,7
<u>CNT@AISI placa</u>	1758,6	3043,0	455,0	2239,2
	A_D	A_G	$A_{D'}$	$A_{G'}$
<u>CNT@AISI malha</u>	174850,0	226588,0	23976,2	285074,0
<u>CNT@AISI placa</u>	160340,0	192463,0	20602,8	283033,0

Tabela 4 – A tabela mostra a razão entre as intensidades das bandas e a razão entre as respectivas áreas.

	CNT@AISI malha	CNT@AISI
I_D/I_G	0,54	0,58
$I_{G'}/I_G$	0,65	0,74
$I_{D'}/I_D$	0,31	0,26
$I_{D'}/I_G$	0,17	0,15
$A_{D'}/A_G$	0,77	0,83
$A_{G'}/A_G$	1,26	1,47
$A_{D'}/A_D$	0,14	0,13
$A_{D'}/A_G$	0,11	0,11

4.1.4.1 Caracterização *in situ* dos emissores de carbono.

O fenômeno de emissão de campo é investigado experimentalmente adotando um sistema de placas paralelas constituído por um anodo e um catodo como usualmente realizado na literatura (90–94) e descrito na secção experimental deste capítulo.

O gráfico de Fowler-Nordheim mostrado na Figura 27 permite obter o valor do fator de enriquecimento de campo β , através da declividade da reta esse valor experimental obtido para as amostras. Devido as diferentes configurações de amostra *i.e.* disposição dos nanotubos no formato de *floresta* ou *carpete*; é esperado que β seja diferente para cada material e logo diferente do valor teórico apresentado no Capítulo 3.

Os valores para β são obtidos pela declividade da reta e os valores serão apresentados na Tabela 5 que mostra os principais parâmetros experimentais obtidos a partir da interpretação dos gráficos mostrados nas Figura 26 e Figura 27.

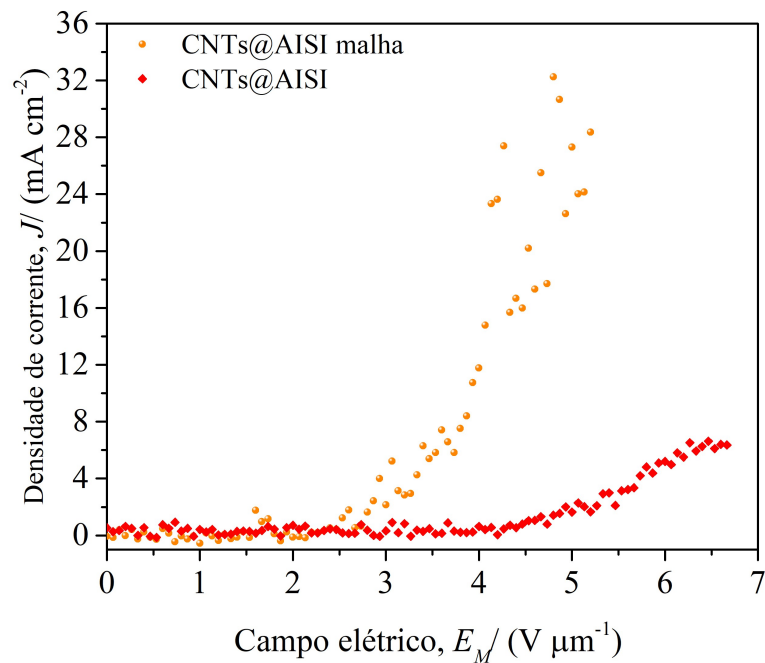


Figura 26 – Gráfico característico da densidade de corrente *versus* campo elétrico aplicado. Para esse gráfico foi estabelecido uma densidade de corrente limiar de 1mA/cm²e obtido os valores respectivos de campo elétrico limiar (E_{th}).

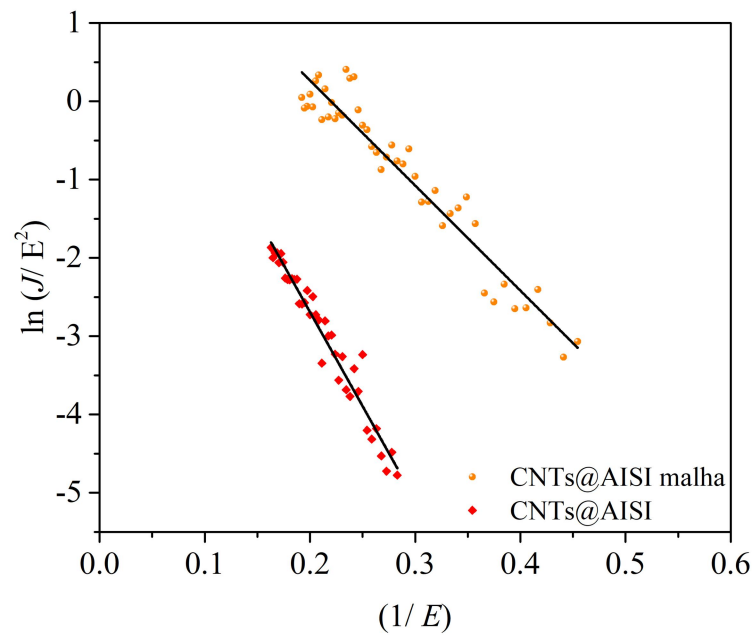


Figura 27 – O gráfico típico de Fowler-Nordheim obtido para as nanoestruturas analisadas permite calcular os valores de β .

Tabela 5 – Dados extraídos dos experimentos a partir da análise de FE proposta.

Emissores	E_{on} V/ μ m	J_{min} (mA/cm ²)	E_{th} V/ μ m	β	ϕ (eV)
CNTs @AISI malha	1.96	0.1	2.6	5863	5.1
CNTs@AISI	3.1	0.003	4.5	3272	5.1

Na Tabela 5, E_{on} é o campo mínimo de emissão (campo de *Turn-on*), J_{min} é a menor densidade de corrente emitida, E_h é o campo limiar para emissão de uma densidade de corrente de 1 mA/cm² (campo de *threshold*), β é o fator de enriquecimento de campo, ϕ é a função trabalho do material.

Ficou evidente a discrepância entre os valores de β obtidos experimentalmente e teoricamente. Entre as possíveis causas para as diferenças destaco:

- Assimetria entre o tamanho dos nanotubos ou outras estruturas de carbono gerando perturbações no campo elétrico local (95). Na prática, a diferença de

tamanho dos materiais, força com que algumas regiões emitam mais do que outras, levando a degradação/queima se houver O₂ adsorvido (55), o que não foi considerado no modelo teórico que apresentei como primeira aproximação no Capítulo 3;

- A blindagem eletrostática provocada por várias pontas adjacentes (96), diferentes do modelo de Edgcombe & Valdrè (42,97) mostrado na Tabela 1 que considera uma ponta isolada;
- Aumento na temperatura local;
- Alto fator de enriquecimento na junção dos CNTs com o substrato e o vácuo provocando o tunelamento direto para o nível de vácuo (98).
- Presença de forças não lineares (*Ponderomotive forces*) em função da variação do campo elétrico que provocam mudanças nas estruturas físicas e na orientação vertical dos CNTs. A intensidade atinge o valor de 10⁵ vezes maior que o peso do CNT (72,99). Para mais detalhes, ver Apêndice B
- Presença de gases residuais adsorvidos pela superfície (100).
- Dificuldade na determinação precisa da forma da ponta dos CNTs (101).
- Variação da função trabalho ϕ sobre a superfície emissora (102) e indesejáveis avarias sobre a superfície (103).

Frente a essas justificativas verifico que é necessário um melhor entendimento da teoria de FN para uma aplicabilidade além dos limites atuais. Forbes (31,104,105) propõe uma revisão nos critérios de avaliação para os valores de β , especialmente os valores muito altos que aparentemente não são razoáveis e indicam equívocos na aplicação da teoria de FN ou erros experimentais.

Para evoluir a discussão apresento a seguir um levantamento literário sobre dados de emissão de amostras similares.

Tabela 6 – Algumas nanoestruturas importantes utilizadas como emissores de campo e seus principais parâmetros de emissão.

Estruturas	$E_{To}(V\mu m^{-1})$	$J(mAcm^{-2})$	β	ref.
Filme de Tungstênio NW sobre substrato de Si	4.2	0.22 a 5.5 V μm^{-1}	38256	(93)
Oxido de Tungstênio NW sobre micropontas de tungstênio	0.95	170 μA por emissor	19800	(106)
Arranjo de Oxido de Tungstênio NW sobre tecido flexível de carbono	NA	12 até 4.8 V μm^{-1}	1657	(107)
Filme agregado de Grafeno	1	2.1 a 2.4 V μm^{-1}	5110	(108)
Poucas camadas de Nano folhas de Grafeno	1.7	2.4 a 4.5 V μm^{-1}	7300	(109)
Poucas camadas de Grafeno alinhadas verticalmente	1	12 até 4.0 V μm^{-1}	5000	(110)
Filme verticalmente alinhado de grafeno sobre substrato de Cobre	1.3	1.3 até 3.0 V μm^{-1}	11000	(111)
Grafenos – CNTs, emissores transparentes sobre substrato de PET	2.2	0.4 até 1.8 V μm^{-1}	16434	(112)
Grafeno (<i>Spin-coated</i>) sobre arranjo de ZnO NW	1.8	2.0 até 4.9 V μm^{-1}	10179	(113)
Arranjo de Si NW-ZnO (<i>core-shell</i>)	7.6	0.051 até 10 V μm^{-1}	4227	(114)
Nanocones ultrafinos de diamante	1.3	10 até 2.9 V μm^{-1}	NNA	(115)
Nanodiamantes ultra finos sobre nanoagulhas de Si	2.2	2.4 até 13 V μm^{-1}	11491	(116)

Emissores compósitos CNT-Ni	1.1	1 até 1.7 V μm^{-1}	2860	(117)
CNF/SiC-Arranjo de nanocones de Si	0.32	668 até 1.05 V μm^{-1}	48349	(118)
Arranjo para nanotransporte SnO ₂	0.6	10 até 5.5 V μm^{-1}	130000	(119)
Buckypaper feito através de SWNTs e modificado por plasma	0.1	0.6 até 0.18 V μm^{-1}	24250	(120)

Observando a Tabela 6 encontramos algumas referências que determinam valores de β apontado por Forbes (105) como duvidosos. Especialmente os que apresentam valores muito elevados e sugere uma análise para verificar se o mesmo não se trata de uma emissão espúria.

A fim de estabelecer uma melhor análise acerca dos parâmetros de emissão, Forbes (105) propôs um método de verificação do fenômeno denominado de hipótese de emissão ortodoxa. Trata-se de um conjunto de condições físicas e matemáticas propostas para serem aplicadas nas análises dos dados das medidas de tensão e corrente. O estudo desenvolvido por ele investigou os principais experimentos publicados no período de 1925-1975.

4.1.4.2 Hipóteses de emissão ortodoxa (105):

A diferença de tensão entre as regiões emissoras deverão ser tratadas como uniformes ao longo da superfície emissora;

- A corrente elétrica medida no amperímetro deve ser igual a corrente emitida pela superfície e controlada pela teoria de emissão a frio na interface vácuo/emissor;

- A emissão poderá ser tratada como um tunelamento profundo através da barreira de Schottky-Nordheim e o comportamento da corrente emitida pela superfície será descrita pela equação básica de F-N.
- A função trabalho da superfície emissora é constante durante o processo de emissão.

Embora as emissões por efeito de campo, reais não sejam exatamente ortodoxas, para os resultados das análises é esperado pelo menos próximo do ortodoxo (105,121,122). Essas hipóteses excluem vários efeitos significativos que ocorrem durante a emissão real. Entre eles, presença de cargas espaciais, correntes de fuga, confinamento quântico associado com as nanoestruturas cuja ponta emissora apresenta um raio menor que 10nm (123), alterações na geometria do emissor entre outros.

4.1.4.3 Campo de barreira escalado f

Conforme mostrado na equação 24, Forbes introduziu o parâmetro f (campo de barreira escalado) (124) dado pela razão entre o campo elétrico que define o tunelamento (E_M) e o campo elétrico necessário para reduzir a altura da barreira de potencial para zero E_R .

$$f = \frac{E_M}{E_R} \quad (24)$$

Para obter esse parâmetro é necessário utilizar a intensidade do campo elétrico relativo ao ponto médio da reta representativa do gráfico de F-N mostrado na Figura 27 e representado X^T denominado de ponto de trabalho.

Para a amostra CNTs@AISI malha a declividade da reta da Figura 27 é $S^{exp} = -13,41974$. Para o valor da função trabalho foi adotado $\phi = 5,0$

η é um parâmetro dependente da função trabalho dada por:

$$\eta = bc^2\phi^{-1/2}$$

s_t é um fator de correção que varia em torno de 0,95 (121,122) adotado como uma constante.

Os principais valores dos parâmetros aqui definidos são mostrados na Tabela 7

$$s_t = 0,95 \quad \eta = 4,1942; \quad X^T = 0,323529412 \text{ } \mu\text{m/V.}$$

$$f^{ext} = -\frac{s_t \eta}{S^{exp}(X^{-1})^{exp}} \quad (25)$$

Substituindo então os dados na Equação 25 encontrei o valor de f:

$$f^{ext} = 0,95$$

Para a amostra CNTs@ AISI a declividade da reta é $S^{exp} = -24,04302$

$X^T = 0,2221 \text{ } \mu\text{m/V}$, valor encontrado foi de:

$$f^{ext} = 0,78$$

Observando os dados da Tabela 7 fornecidos por Forbes vemos que os nossos resultados estão muito próximos do valor limite do razoável. Dado os critérios adotados para o teste de ortodoxia concluímos que os valores encontrados para β das duas amostras são muito razoáveis.

Tabela 7 – Parâmetros para a barreira de Schottky-Nordheim para reduzir a altura da barreira a zero ϕ , valores “razoáveis” f no intervalo $f_l \leq f^{ext} \leq f_u$ e “limite” $f^{ext} < f_{lb}$ e $f^{ext} > f_{ub}$

ϕ (eV)	E_R (Vnm ⁻¹)	η	θ (Am ⁻²)	f_{lb}	f_l	f_u	f_{ub}
5,5	21,01	4,1942	$1,24 \times 10^{14}$	0,99	0,14	0,41	0,69
5,0	17,63	4,3989	$9,29 \times 10^{13}$	0,095	0,14	0,43	0,71
4,5	14,06	4,6368	$6,77 \times 10^{13}$	0,10	0,15	0,45	0,75
4,0	11,11	4,9181	$4,76 \times 10^{13}$	0,105	0,16	0,48	0,79
3,5	8,51	5,2577	$3,19 \times 10^{13}$	0,11	0,17	0,51	0,85
3,0	6,25	5,6790	$2,01 \times 10^{13}$	0,12	0,18	0,54	0,91
2,5	4,34	6,2210	$1,16 \times 10^{13}$	0,13	0,20	0,59	0,98

onde, f_l e f_u representam respectivamente os limites inferior e superior de um intervalo confiável dentro dos critérios estabelecidos por Forbes (105);

f_{lb} e f_{ub} , representam os limites extremos do intervalo aceitável.

Nossas amostras estão próximas do critério adotado por Forbes como limite da razoabilidade.

Esse é um dos critérios mais modernos para se estudar o fenômeno de emissão.

4.1.5 Análise da Estabilidade da Emissão

Para que o dispositivo de emissão de campo seja viável comercialmente é necessário investigar a estabilidade de emissão da amostra que dará origem ao dispositivo. A estabilidade temporal é avaliada pela capacidade da amostra de emitir durante longo intervalo de tempo. Essa característica será responsável pelo desempenho, confiabilidade e durabilidade do dispositivo a ser desenvolvido.

Para se estudar essas características das amostras analisadas nesse trabalho elas foram submetidas a uma tensão constante durante diferentes intervalos de tempo como descrito na secção experimental. A Figura 28 mostra o comportamento da densidade de corrente de emissão em função do tempo. A amostra de CNTs@AISI malha teve um tempo de emissão superior a 166 h com uma pequena oscilação quando aplicada sobre ela um campo de $4,6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ e registrado uma corrente elevada de 20 mA cm^{-2} .

Para estudar a estabilidade de emissão da amostra de CNTs@AISI, o campo elétrico aplicado foi de $6,4 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$ e a densidade de corrente $8,5 \text{ mA cm}^{-2}$ foi testada num tempo acima de 37,5 h.

Outro ponto a se destacar é a flutuação na densidade de corrente muito maior para caso da amostra na malha. Isso provavelmente surgiu em função das diferenças entre as geometrias das pontas emissoras, da razão de aspecto, degradação do material e a rugosidade local da superfície emissora (e.g. malha é muito mais flexível do que placas de AISI).

Embora os tempos e condições de emissão sejam diferentes o teste é suficiente para nos dar uma ideia central e desejável de que estes materiais apresentam excelente capacidade e estabilidade de emissão.

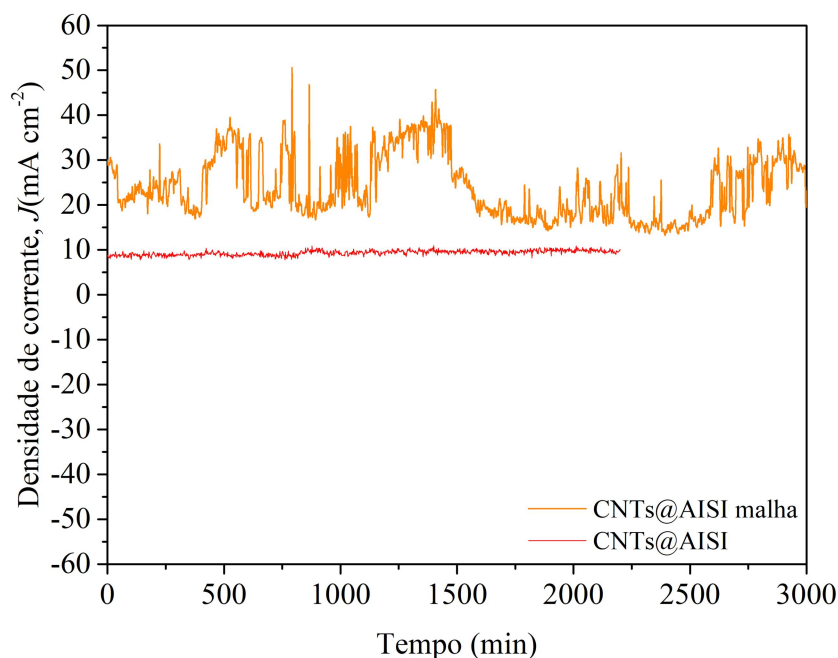


Figura 28 – Densidade de corrente obtida das amostras em função do tempo. Cada amostra foi submetida a um campo elétrico diferente, onde CNTs@AISI malha $E = 4,6 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$ e CNTs@AISI $E = 6,4 \text{ V}\mu\text{m}^{-1}$.

Acredito que as flutuações sejam decorrentes da emissão por diferentes regiões do material, ou até mesmo pela queima ou derretimento de alguns nanotubos mais longos ou simplesmente mais próximos do coletor de corrente (e.g. amostras na malha são muito mais maleáveis e dobram mínima e significativamente). M.M. Kopelvski et al. (125) afirmam que essas flutuações são normais aos processos de FE e podem comprometer a análise da performance dos emissores, no entanto, indicam que isso pode ser minimizado utilizando o valor médio da densidade de corrente em função do tempo.

Este capítulo mostrou resultados significativos relacionados à análise experimental das amostras de CNTs escolhidas. O sistema de aquisição de dados desenvolvido e apresentado nessa tese associado ao sistema de ultra alto vácuo revitalizado e fundamental para a execução

dos experimentos proporcionaram ótimas condições de medidas e agilidade no tratamento e análise dos dados.

Apresentei as caracterizações dos emissores realizados através das microscopias SEM e TEM sendo possível avaliar os comprimentos dos CNTs da ordem de 40 μm a 50 μm e diâmetros de 10 nm a 50 nm respectivamente.

Através da análise Raman os espectros evidenciaram as bandas D e G características do carbono com a razão $I_D/I_G = 0,54$ para os CNTs radialmente orientados e 0,58 para os verticalmente alinhados que mostram a desordem nas estruturas.

Na caracterização *in situ* dos emissores a amostra de CNTs@AISI malha apresentou um campo limiar $E_{th} = 2,6 \text{ V}/\mu\text{m}$ enquanto que a amostra de CNTs@AISI o $E_{th} = 4,5 \text{ V}/\mu\text{m}$ evidenciando um material promissor quanto a sua aplicabilidade.

Os valores para β experimentais de ~ 5863 e ~ 3272 são divergentes dos resultados teóricos obtidos via simulação de ~ 2174 e ~ 1121 dado as condições reais presentes na câmara de emissão e no comportamento das amostras. No entanto, quando submetidos a um teste proposto pela moderna literatura para verificar o comportamento da emissão os resultados se mostraram confiáveis.

Enfatizo mais uma vez que a geometria dos CNTs bem como os efeitos de blindagem eletrostática a presença de cargas espaciais e os gases adsorvidos pela superfície alteram sobremaneira o fenômeno de emissão.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Nessa tese discuto os principais modelos matemáticos que descrevem a teoria de emissão de campo e contraste com valores experimentais que obtive com amostras dos nossos colegas de grupo. Foi realizado em particular através do Método de Elementos Finitos utilizando o Software COMSOL Multiphysics um estudo sobre a área efetiva de emissão e suas correlações com a separação entre os CNTs a razão de aspecto o campo elétrico aplicado e a função trabalho do material. Verifica-se que separação S entre os (HCPs) implica na redução da A_{ef} de emissão. Em um modelo bastante denso onde os valores de S são pequenos emissão é restrita ao topo dos CNTs.

Outro fator importante discutido aqui foi a influência da razão de aspecto sobre a A_{ef} produzindo um aumento. Esse comportamento também é verificado ao se aumentar o campo elétrico macroscópico E_M . A corrente macroscópica I_M também aumenta com o acréscimo do E_M . Na análise da função trabalho ϕ isso não se verificou. O fator de enriquecimento de campo β quando analisados teoricamente e computacionalmente se mostraram bastante razoáveis, no entanto quando comparados com os valores experimentais são divergentes e isso se deve aos fatores inerentes ao experimento e as características das amostras.

O sistema experimental foi desenvolvido reativando uma câmara de emissão de elétrons de ultra alto vácuo com condições de pressão da ordem de 10^{-10} mbar impondo as condições experimentais adequadas às medidas elétricas de corrente e tensão. O sistema de aquisição de dados foi realizado implementando-se um software desenvolvido em C#, otimizando o tempo no tratamento dos dados e conferindo uma maior confiabilidade.

As amostras escolhidas e discutidas no escopo do trabalho apresentaram como resposta entre outros parâmetros um fator de enriquecimento de campo diferente do teórico, no entanto, essas divergências se dão em função das simplificações feitas para o modelo

extremamente controlado que é o computacional e o experimental onde se confere uma gama extensa de variáveis. As dimensões de comprimento dos CNTs da ordem de $50\mu\text{m}$ e raio de 20nm foram avaliadas pelas microscopias. Conforme comentado no escopo do trabalho existe uma dificuldade experimental no alinhamento vertical do arranjo e isso leva a um entrelaçamento das estruturas emissoras podendo levar a uma emissão de elétrons não uniforme. Esse fenômeno provoca um valor do fator de enriquecimento de campo bastante expressivo, que pode não fazer sentido físico. Evidentemente, este é um problema que deve ser corrigido e eventualmente, pode levar a uma alteração no modelo computacional aqui proposto.

Nossos valores experimentais ($\beta \sim 5863$ e $\beta \sim 3272$) foram submetidos a um teste denominado de emissão ortodoxa a fim de verificar a consistência do resultado e quando comparado com a literatura se mostrou bastante consistente.

Nossas amostras também se mostraram consistentes quanto aos testes de estabilidade de emissão onde foram submetidas a testes por até 166 h sob campo elétrico de $4,6 \text{ V } \mu\text{m}^{-1}$.

Foram apresentadas várias interpretações gráficas pertinentes ao fenômeno enriquecendo de detalhes a exploração do tema proposto, no entanto, a metodologia utilizada abre vários caminhos para estudos mais abrangentes e completos como as emissões espúrias detectadas na parte experimental e a correção do fator de Schottky-Nordheim (SN) na barreira de potencial.

Como proposta de trabalhos futuros destaca-se a necessidade de uma melhoria técnica experimental de determinação na área efetiva de emissão. Também é necessária uma interpretação mais profunda sobre o fenômeno de blindagem eletrostática que acontece próximo à superfície do catodo. Acrescenta-se ainda a necessidade de um trabalho complementar de modelagem e simulação da trajetória dos elétrons após a emissão uma vez que o controle desse parâmetro é fundamental para o controle do processo. O efeito de cargas

especiais presentes no fenômeno de emissão também merece ser investigado. Além disso, faz-se necessário uma revisão na Equação de Fowler-Nordheim já proposta na literatura.

6 REFERÊNCIAS

- 1 Heer, W.A. de; Ch telain, A.; et al. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. **Science**, v. 270, n. 5239, p. 1179–1180, 1995.
- 2 Heo, S.H.; Ihsan, A.; et al. Transmission-type microfocus x-ray tube using carbon nanotube field emitters. **Applied Physics Letters**, v. 90, n. 18, p. 183109, 2007.
- 3 Hsu, D.S.Y., Shaw, J.L. Open aperture microgated carbon nanotube FEAs. In: **2007 IEEE 20th International Vacuum Nanoelectronics Conference**. IEEE, 2007, p. 80–81.
- Uemura, S. (2001). Electron-emitting source and method of manufacturing the same. *Society for Information Display 2001, International Symposium Digest of Technical Papers*.
- 5 Choi, W.B.; Chung, D.S.; et al. Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 20, p. 3129–3131, 1999.
- 6 Santos, C.D.B. **Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica**. Editora Livraria da Física, 2003.
- 7 Sugiyama, Y. Recent progress on magnetic sensors with nanostructures and applications. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 13, n. 3, p. 1075, 1995.
- 8 Fujitsuka, M.; Fujiwara, K.; et al. Properties of Photoexcited States of C₁₈₀, a Triangle Trimer of C₆₀. **Chemistry Letters**, v. 30, n. 5, p. 384–385, 2001.
- 9 C.A. Spindt A thin film field emission cathode. **Journal of Applied Physics**, v. 39 (7), n. 3504, 1968.
- 10 Bauer, E. Low-energy-electron microscopy. **Reports on Progress in Physics**, v. 57, p. 895–938, 1994.
- 11 Pawley, J. The development of field-emission scanning electron microscopy for

imaging biological surfaces. **Scanning**, v. 19, p. 324–336, 1997.

12 Jonge, N. & Bonard, J.M. de Carbon nanotube electron sources and applications. **Philosophical Transactions of the Royal Society a-Mathematical Physical and Engineering Sciences**, v. 362, p. 2239–2266, 2004.

13 Saito, Y.; Uemura, S.; et al. Cathode Ray Tube Lighting Elements with Carbon Nanotube Field Emitters. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 37, n. Part 2, No. 3B, p. L346–L348, 1998.

14 R.W.Wood A new form cathode discharge and the production of X-rays, together with some notes of diffraction. **Phys. Rev.**, v. 5, n. 1, p. 1–10, 1897.

15 Schottky, W. Überkalt und warme electronenentladungen. **Z. Physik**, v. 14, p. 63–106, 1923.

16 B.S.Gosling The Emission of electrons under the influence of intense electric fields. **Phil. Mag**, v. 1, n. 3, p. 609–635, 1926.

17 Fowler, R.H.; Nordheim, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 119, n. 781, p. 173–181, 1928.

18 Tjahjani dan Yusniawati Field-Emission Lamps Based on Diamond Coated Silicon Emitters. In: **10th International Conference on Vacuum Microelectronics**. IEEE, v.53.1997, p. 490–493.

19 Nordheim, L.W. The effect of the image force on the emission and reflection of electrons by metals. **Proc. Royal Soc. (London)**, v. A121, n. A788, p. 626–639, 1928.

20 Saito, Y. **Carbon Nanotube and Related Field Emitters: Fundamentals and Applications**. Wiley, 2010.

21 Garcia, C. **Modelagem e Simulação de Processos Industriais e de Sistemas Eletromecânicos Vol. 1**. São Paulo: EdUSP, 2005.

- 22 Ljung, L. **System Identification: Theory for the User**. Prentice Hall PTR, 1999.
- 23 Close, C.M.; Frederick, D.K. **Modeling and Analysis of Dynamic Systems**. Houghton Mifflin Company, 1993.
- 24 Edgar, T.F. **Optimization of Chemical Processes**. McGraw-Hill Education, 1988.
- 25 Soderstrom, T.S.; Stoica, P.G. **System Identification**. Prentice Hall, 1989.
- 26 Flügge, S. **Electron-Emission Gas Discharges I / Elektronen-Emission Gasentladungen I**. Springer Berlin Heidelberg, 2012.
- 27 Gomer, R. **Field Emissions and Field Ionization**. American Inst. of Physics, 1992.
- 28 Forbes, R.G.; Deane, J.H.B. Reformulation of the standard theory of Fowler-Nordheim tunnelling and cold field electron emission. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 463, n. 2087, p. 2907–2927, 2007.
- 29 Forbes, R.G. Field emission: New theory for the derivation of emission area from a Fowler-Nordheim plot. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 17, n. 2, p. 526–533, 1999.
- 30 Forbes, R.G.; Fischer, A.; et al. Improved approach to Fowler–Nordheim plot analysis. **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 31, n. 2, p. 02B103, 2013.
- 31 Forbes, R.G. Refining the application of Fowler-Nordheim theory. **Ultramicroscopy**, v. 79, n. 1–4, p. 11–23, 1999.
- 32 Forbes, R.G. Low-macroscopic-field electron emission from carbon films and other electrically nanostructured heterogeneous materials: Hypotheses about emission mechanism. **Solid-State Electronics**, v. 45, n. 6, p. 779–808, 2001.

Mammana, V.P. (2000). Novos Processos e Configurações para Mostradores Planos de Informação.

Collins, C.M. (2017). Ordered Nanomaterials for Electron Field Emission.

Jensen, K.L. (2001). Theory of Field Emission. *Vacuum Microelectronics*, 33–104.

36 Fursey, G.N. **Field Emission in Vacuum Microelectronics**. Springer US, 2007.

37 Hawkes, P.W. **Advances in Electronics and Electron Physics**. Elsevier Science, 1992.

38 Gadzuk, J.W.; Plummer, E.W. Field Emission Energy Distribution (FEED). **Reviews of Modern Physics**, v. 45, n. 3, p. 487–548, 1973.

39 Han, S.; Lee, M.H.; et al. Dynamical simulation of field emission in nanostructures. **Physical Review B**, v. 65, n. 8, p. 085405, 2002.

40 Forbes, R.G.; Jensen, K.L. New results in the theory of Fowler–Nordheim plots and the modelling of hemi-ellipsoidal emitters. **Ultramicroscopy**, v. 89, n. 1–3, p. 17–22, 2001.

41 Jensen, K.L. Analytic expressions for emission characteristics as a function of experimental parameters in sharp field emitter devices. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 13, n. 2, p. 511, 1995.

42 Edgcombe, C.J.; Valdrè, U. Field Emission and Electron Microscopy. **Microscopy and Microanalysis**, v. 6, n. 4, p. 380–387, 2000.

43 Nicolaescu, D. Physical basis for applying the Fowler–Nordheim J–E relationship to experimental I–V data. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 11, n. 2, p. 392, 1993.

44 Filip, V.; Nicolaescu, D.; et al. Modeling the electron field emission from carbon nanotube films. **Ultramicroscopy**, v. 89, n. 1–3, p. 39–49, 2001.

45 Nicolaescu, D.; Sato, T.; et al. Characterization of enhanced field emission from

HfC-coated Si emitter arrays through parameter extraction. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 22, n. 3, p. 1227, 2004.

46 Zuber, J.D.; Jensen, K.L.; et al. An analytical solution for microtip field emission current and effective emission area. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 11, p. 9379–9384, 2002.

47 Kokkorakis, G.C.; Roumeliotis, J.A.; et al. Enhancement factor of open thick-wall carbon nanotubes. **Journal of Applied Physics**, v. 95, n. 3, p. 1468–1472, 2004.

48 Wang, X.Q.; Wang, M.; et al. Modeling and calculation of field emission enhancement factor for carbon nanotubes array. **Ultramicroscopy**, v. 102, n. 3, p. 181–187, 2005.

49 Podenok, S.; Sveningsson, M.; et al. Electric Field Enhancement Factor Around a Metallic, End-Capped Cylinder. **Nano**, v. 01, n. 01, p. 87–93, 2006.

50 Zhbanov, A.I.; Pogorelov, E.G.; et al. Van der Waals Interaction between Two Crossed Carbon Nanotubes. **ACS Nano**, v. 4, n. 10, p. 5937–5945, 2010.

51 Miller, M.K.; Forbes, R.G. **Atom-probe tomography: The local electrode atom probe**. 2014.

52 Smith, R.C.; Cox, D.C.; et al. Electron field emission from a single carbon nanotube: Effects of anode location. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 10, p. 103112, 2005.

53 Axelsson, S.; Campbell, E.E.B.; et al. Theoretical and experimental investigations of three-terminal carbon nanotube relays. **New Journal of Physics**, v. 7, 2005.

54 Wang, X.Q.; Wang, M.; et al. Modeling and simulation for the field emission of carbon nanotubes array. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 30, n. 1–2, p. 101–106, 2005.

55 Bonard, J.-M.; Dean, K.A.; et al. Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope. **Physical Review Letters**, v. 89, n. 19, p. 197602, 2002.

56 Popov, E.O., Filippov, S. V., et al. Extracting formal emission area by on-line processing of current-voltage data, using FN-type equations for the Schottky-Nordheim barrier. In: **2016 29th International Vacuum Nanoelectronics Conference (IVNC)**. IEEE, 2016, p. 1–2.

57 Takeuti, D.F.; Tirolli, M.N.; et al. Fabrication of silicon field-emission arrays using masks of amorphous hydrogenated carbon films. **Microelectronics Journal**, v. 38, n. 1, p. 31–34, 2007.

Correa, M.A. (2001). Ambiente MATLAB - elementos finitos para eletromagnetismo.

Kaijiro, H. (1998). Estudo do Método de Elementos Finitos Aplicado a Problemas de Eletromagnetismo.

60 Assan, A.E. **Método dos elementos finitos: primeiros passos**. UNICAMP, 2003.

61 Belytschko, T.; Fish, J. **Um Primeiro Curso de Elementos Finitos**. LTC, .

62 Bastos, J.P.A.; Sadowski, N. **Electromagnetic Modeling by Finite Element Methods**. Taylor & Francis, 2003.

Sadiku, M.N.O. (2012). Elementos do Eletromagnetismo. 91 a 145.

64 Pryor, R.W. **Multiphysics Modeling Using COMSOL®: A First Principles Approach**. Jones & Bartlett Learning, 2009.

65 Zimmerman, W.B.J. Introduction To Comsol Multiphysics. p. 1–26, 2006.

66 Amorim, M. V.; Dall’Agnol, F.F.; et al. Numerical analysis of the notional area in cold field electron emission from arrays. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 30, n. 38, p. 385303, 2018.

67 Kirkpatrick, D.A.; Mankofsky, A.; et al. Analysis of field emission from three-dimensional structures. **Applied Physics Letters**, v. 60, n. 17, p. 2065–2067, 1992.

68 Purcell, S.T.; Vincent, P.; et al. Evolution of the field-emission properties of

individual multiwalled carbon nanotubes submitted to temperature and field treatments.

Chemical Vapor Deposition, v. 12, n. 6, p. 331–344, 2006.

69 Kittel, C. **Introdução a física do estado sólido**. LTC, 2006.

70 Hamanaka, M.H.M.O.; Dall’Agnol, F.F.; et al. Work function measurements using a field emission retarding potential technique. **Review of Scientific Instruments**, v. 87, n. 3, p. 035116, 2016.

71 Chhoker, S., Srivastava, S.K., et al. Field emission properties of carbon nanostructures: A review. In: **2007 International Workshop on Physics of Semiconductor Devices**. IEEE, 2007, p. 820–826.

72 Glukhova, O.; Zhanov, A.; et al. Ponderomotive forces effect on the field emission of carbon nanotube films. **Applied Surface Science**, v. 215, n. 1–4, p. 149–159, 2003.

73 Lan, Y.-C.; Yan, M.; et al. Screen effects on field emission from an array of one-dimensional nanostructures grown on silicon substrates: A simulation study using classical transport model. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 25, n. 2, p. 497, 2007.

74 Takikawa, T.; Oki, H.; et al. Effects of carbon nanotube diameters of the screen printed cathode on the field emission characteristics. **Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena**, v. 28, n. 2, p. C2C41-C2C44, 2010.

Degasperi, F.T. (2002). Modelagem e Análise Detalhadas de Sistemas de Vácuo.

76 Roos, D.R.; Lorena, A.C.; et al. Comparing ORB and AKAZE for visual odometry of unmanned aerial vehicles. **Proceedings of Conference of Computational Interdisciplinary Science**, p. 121, 2016.

77 Mammana, V.P.; Santos, T.E.A.; et al. Field emission properties of porous

diamond-like films produced by chemical vapor deposition. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 18, p. 3470–3472, 2002.

Roos, M. (2007). Emissão de elétrons por efeito de campo em diamante policristalino dopado com boro e desenvolvimento de um novo sistema de ultra alto vácuo .

79 Iannini, R.F. D Desenvolvimento De Um Sistema De Aquisição De Dados E De Controle Para a Realização De Ensaios De Emissão Eletrônica Na Câmara De Ultra Alto Vácuo. 2012.

80 Iannini, R.; Degasperi, F.T.; et al. Desenvolvimento de um sistema de aquisição de dados e de controle para a realização de ensaios de emissão de elétrons. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 35, n. 2, p. 78, 2016.

81 Zheng, K.; Li, X.; et al. Enhanced field emission and patterned emitter device fabrication of metal-tetracyanoquinodimethane nanowires array. **Applied Surface Science**, v. 256, n. 9, p. 2764–2768, 2010.

82 Chavan, P.G.; Kashid, R. V.; et al. CdS nanowires: Ultra-long growth and enhanced field emission properties. **Vacuum**, v. 101, p. 38–45, 2014.

83 Ge, T.; Kuai, L.; et al. Solution-phase chemical route to branched single-crystalline CdS nanoarchitectures and their field emission property. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 39, p. L353–L358, 2011.

84 Bonard, J.-M.; Salvetat, J.-P.; et al. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 69, n. 3, p. 245–254, 1999.

85 Hallam, T.; Cole, M.T.; et al. Field Emission Characteristics of Contact Printed Graphene Fins. **Small**, v. 10, n. 1, p. 95–99, 2014.

Nunes, W.G. (2019). Desenvolvimento de capacitores eletroquímicos para armazenamento de Energia.

87 Nunes, W.G.; Vicentini, R.; et al. Surface and Electrochemical Properties of Radially Oriented Multiwalled Carbon Nanotubes Grown on Stainless Steel Mesh. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 165, n. 16, p. A3684–A3696, 2018.

88 Nunes, W.G.; Silva, L.M. Da; et al. Nickel oxide nanoparticles supported onto oriented multi-walled carbon nanotube as electrodes for electrochemical capacitors. **Electrochimica Acta**, v. 298, p. 468–483, 2019.

89 Carvalho, V.S.; Miranda, A.N.; et al. Radially ordered carbon nanotubes performance for Li-O₂ batteries: Pre-treatment influence on capacity and discharge products. **Catalysis Today**, 2019.

90 Mao, C.; Wang, X.; et al. Synthesis and field emission of single-crystalline copper vanadate nanobelts. **Nanotechnology**, v. 19, n. 3, p. 035607, 2008.

91 Ng, D.K.T.; Hong, M.H.; et al. Field emission enhancement from patterned gallium nitride nanowires. **Nanotechnology**, v. 18, n. 37, p. 375707, 2007.

92 Liu, J.; Zhang, Z.; et al. Enhanced field emission properties of MoO₂ nanorods with controllable shape and orientation. **Materials Letters**, v. 58, n. 29, p. 3812–3815, 2004.

93 Lee, Y.-H.; Choi, C.-H.; et al. Tungsten nanowires and their field electron emission properties. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 4, p. 745–747, 2002.

94 Nayeri, F.D.; Darbari, S.; et al. Surface structure and field emission properties of cost effectively synthesized zinc oxide nanowire/multiwalled carbon nanotube heterojunction arrays. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 45, n. 28, p. 285101, 2012.

95 Zanin, H.; May, P.W.; et al. Field Emission from Hybrid Diamond-like Carbon and Carbon Nanotube Composite Structures. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 5, n. 23, p. 12238–12243, 2013.

96 Huang, J.Y.; Kempa, K.; et al. Giant field enhancement at carbon nanotube tips induced by multistage effect. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 5, p. 053110, 2005.

97 Forbes, R.G. Field electron and ion emission from charged surfaces: A strategic historical review of theoretical concepts. **Ultramicroscopy**, v. 95, n. SUPPL., p. 1–18, 2003.

98 Asli, N.A.; Shamsudin, M.S.; et al. Field electron emission properties of vertically aligned carbon nanotubes deposited on a nanostructured porous silicon template: The hidden role of the hydrocarbon/catalyst ratio. **Microelectronic Engineering**, v. 108, p. 86–92, 2013.

99 Musatov, A.L.; Kiselev, N.A.; et al. Field electron emission from nanotube carbon layers grown by CVD process. **Applied Surface Science**, v. 183, n. 1–2, p. 111–119, 2001.

100 Zuo, Y.; Ren, Y.; et al. Enhanced field emission and hysteresis characteristics of aligned carbon nanotubes with Ti decoration. **Organic Electronics**, v. 14, n. 9, p. 2306–2314, 2013.

101 Hu, Y.; Huang, C.-H. Computer simulation of the field emission properties of multiwalled carbon nanotubes for flat panel displays. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 21, n. 4, p. 1648, 2003.

102 Mackie, W.A. Field emission from ZrC and ZrC films on Mo field emitters. **Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 16, n. 4, p. 2057, 1998.

103 Feng, Y.; Verboncoeur, J.P. A model for effective field enhancement for Fowler–Nordheim field emission. **Physics of Plasmas**, v. 12, n. 10, p. 103301, 2005.

104 Forbes, R.G. Physics of generalized Fowler-Nordheim-type equations. **Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures**, v. 26, n. 2, p. 788–793, 2008.

105 Forbes, R.G. Development of a simple quantitative test for lack of field emission orthodoxy. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering**

Sciences, v. 469, n. 2158, p. 20130271, 2013.

106 Seelaboyina, R.; Huang, J.; et al. Multistage field enhancement of tungsten oxide nanowires and its field emission in various vacuum conditions. **Nanotechnology**, v. 17, n. 19, p. 4840–4844, 2006.

107 Zhang, X.; Gong, L.; et al. Tungsten Oxide Nanowires Grown on Carbon Cloth as a Flexible Cold Cathode. **Advanced Materials**, v. 22, n. 46, p. 5292–5296, 2010.

108 Lu, Z.; Wang, W.; et al. The Field Emission Properties of Graphene Aggregates Films Deposited on Fe-Cr-Ni alloy Substrates. **Journal of Nanomaterials**, v. 2010, p. 1–4, 2010.

109 Dong, J.; Zeng, B.; et al. Field Emission from Few-Layer Graphene Nanosheets Produced by Liquid Phase Exfoliation of Graphite. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 10, n. 8, p. 5051–5055, 2010.

110 Malesevic, A.; Kemps, R.; et al. Field emission from vertically aligned few-layer graphene. **Journal of Applied Physics**, v. 104, n. 8, p. 084301, 2008.

111 Jiang, L.; Yang, T.; et al. Controlled Synthesis of Large-Scale, Uniform, Vertically Standing Graphene for High-Performance Field Emitters. **Advanced Materials**, v. 25, n. 2, p. 250–255, 2013.

112 Lahiri, I.; Verma, V.P.; et al. An all-graphene based transparent and flexible field emission device. **Carbon**, v. 49, n. 5, p. 1614–1619, 2011.

113 Maiti, U.N.; Maiti, S.; et al. Ultra-thin graphene edges at the nanowire tips: a cascade cold cathode with two-stage field amplification. **Nanotechnology**, v. 22, n. 50, p. 505703, 2011.

114 Kale, V.S.; Prabhakar, R.R.; et al. Enhanced electron field emission properties of high aspect ratio silicon nanowire–zinc oxide core–shell arrays. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, n. 13, p. 4614, 2012.

115 Shang, N.; Papakonstantinou, P.; et al. Self-Assembled Growth, Microstructure, and Field-Emission High-Performance of Ultrathin Diamond Nanorods. **ACS Nano**, v. 3, n. 4, p. 1032–1038, 2009.

116 Thomas, J.P.; Chen, H.-C.; et al. Preferentially Grown Ultrananometer c-Diamond and n-Diamond Grains on Silicon Nanoneedles from Energetic Species with Enhanced Field-Emission Properties. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, n. 10, p. 5103–5108, 2012.

117 Huang, B.-R.; Lin, T.-C.; et al. The stability of the CNT/Ni field emission cathode fabricated by the composite plating method. **Diamond and Related Materials**, v. 19, n. 2–3, p. 158–161, 2010.

118 Teng, I.-J.; Hsu, H.-L.; et al. Fabrication of cone-shaped CNF/SiC-coated Si-nanocone composite structures and their excellent field emission performance. **Nanoscale**, v. 4, n. 23, p. 7362, 2012.

119 Li, J.; Chen, M.; et al. Single-crystal SnO₂ nanoshuttles: shape-controlled synthesis, perfect flexibility and high-performance field emission. **Nanotechnology**, v. 22, n. 50, p. 505601, 2011.

120 Roy, S.; Bajpai, R.; et al. Enhanced Field Emission and Improved Supercapacitor Obtained from Plasma-Modified Bucky Paper. **Small**, v. 7, n. 5, p. 688–693, 2011.

121 Castro, C.P. De Geometry and Electron Emission Analyses of Random Surfaces. n. October, 2017.

122 Popov, E.O.; Filippov, S. V.; et al. Experimental confirmation of the nearly power-law relation between macroscopic current and characteristic current density in carbon nanotube-based large-area field emitters. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 4, p. 044304, 2019.

123 Qin, X.-Z.; Wang, W.-L.; et al. Analytical treatment of cold field electron

emission from a nanowall emitter, including quantum confinement effects. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 467, n. 2128, p. 1029–1051, 2011.

124 Forbes, R.G. Simple good approximations for the special elliptic functions in standard Fowler-Nordheim tunneling theory for a Schottky-Nordheim barrier. **Applied Physics Letters**, v. 89, n. 11, p. 58–61, 2006.

125 Kopelvski, M.M.; Galeazzo, E.; et al. Characterization system based on image mapping for field emission devices. **Measurement**, v. 93, p. 208–214, 2016.

126 Murata, H., Ohye, T., et al. Improved 3D boundary charge method. In: E Munro (Ed.); 1996, p. 103–114.

APÊNDICE A – CÓDIGO FONTE DO SISTEMA DE AQUISIÇÃO DE DADOS

```

using System;
using System.Collections.Generic;
using System.ComponentModel;
using System.Data;
using System.Drawing;
using System.Linq;
using System.Text;
using System.Threading.Tasks;
using System.Windows.Forms;
using System.Diagnostics;
using Ivi.Visa.Interop;
using System.IO;

namespace WindowsFormsApplication3
{
    public partial class Form1 : Form
    {
        private KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.IKe2100 driver;
        public KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100FunctionEnum func = new
KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100FunctionEnum();

        ResourceManager RM = new ResourceManager();
        FormattedIO488 OBJ = new FormattedIO488();
        int A = 0;
        int AMAX = 0;
        int AMIN = 0;
        char LF = (char)10;
        double Voltage;
        string Medida;

        int T = 0;

        public Form1()
        {
            InitializeComponent();
        }

        private void Form1_Load(object sender, EventArgs e)
        {
        }

        private void button1_Click(object sender, EventArgs e)
        {
            try
            {
                OBJ.IO = (IMessage)RM.Open(textBox1.Text, AccessMode.NO_LOCK, 0,
""");
                OBJ.WriteString("VSET" + ("0").ToString() + LF.ToString(),
true);
                OBJ.WriteString("HVON" + LF.ToString(), true);
                MessageBox.Show("Fonte Disponivel");
                button1.Enabled = false;
            }
            catch

```

```

        {
            MessageBox.Show("Fonte Indisponivel");
        }
    }

    private void DoInstrumentIO()
    {
    }

    private void button2_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        OBJ.WriteString(textBox2.Text + LF.ToString(), true);
    }

    private void button3_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        timer1.Interval = (int) numericUpDown3.Value;
        timer1.Start();
        AMAX = (int)numericUpDown2.Value;
        AMIN = (int)numericUpDown4.Value;
        A = 0;
    }

    private void timer1_Tick(object sender, EventArgs e)
    {
        Voltage = A * (int)numericUpDown1.Value + AMIN;

        OBJ.WriteString("VSET" + Voltage.ToString() + LF.ToString(), true);

        if (radioButton1.Checked == true)
        {
            Medida =
driver.Measure(KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100FunctionEnum.Ke2100FunctionDCV
olts, Double.Parse("1.0"), Double.Parse("1.0e-5")).ToString();
        }

        if (radioButton2.Checked == true)
        {
            Medida =
driver.Measure(KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100FunctionEnum.Ke2100FunctionDCC
urrent, Double.Parse("0,01"), Double.Parse("1.0e-6")).ToString();
        }

        chart1.Series["Series1"].Points.AddXY(Voltage,
Convert.ToDouble(Medida));

        listBox1.Items.Add(Voltage + "\t" + Medida);

        A = A + 1;

        if (Voltage >= AMAX) {timer1.Stop();

        }
    }

    private void button4_Click(object sender, EventArgs e)
    {

```

```

        listBox1.Items.Clear();
        chart1.Series["Series1"].Points.Clear();
        A = 0;
    }

    private void button5_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        driver = new KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100();

        try
        {
            driver.Initialize(textBox3.Text.ToString(), false, false, "");
            button5.Enabled = false;
        }
        catch
        {
            MessageBox.Show("Not a Valid Instrument Resource Name",
"CSharpApplication", MessageBoxButtons.OK, MessageBoxIcon.Asterisk);
        }

        if (driver.Initialized == true)
        {
            driver.System.ControlMode =
KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100ControlModeEnum.Ke2100ControlModeRemote;

        }
    }

    private void button6_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        textBox4.Text =
driver.Measure(KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100FunctionEnum.Ke2100FunctionDCV
olts, Double.Parse("1.0"), Double.Parse("1.0e-5")).ToString();
    }

    private void button7_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        StreamWriter ESCRITOR = new
StreamWriter(Environment.GetFolderPath(Environment.SpecialFolder.Desktop) + "/" +
textBox5.Text + ".txt");

        foreach (string dado in listBox1.Items)
        {
            ESCRITOR.WriteLine(dado);
        }

        ESCRITOR.Close();
    }

    private void STOP_Click(object sender, EventArgs e)
    {
        timer1.Stop();

        A = 0;
    }

    private void timer2_Tick(object sender, EventArgs e)
    {
        Voltage = A * (int)numericUpDown1.Value + AMAX;
    }

```

```

OBJ.WriteString("VSET" + Voltage.ToString() + LF.ToString(), true);

if (radioButton1.Checked == true)
{
    Medida
driver.Measure(KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100FunctionEnum.Ke2100FunctionDCV
olts, Double.Parse("1.0"), Double.Parse("1.0e-5")).ToString();
}

if (radioButton2.Checked == true)
{
    Medida
driver.Measure(KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100FunctionEnum.Ke2100FunctionDCC
urrent, Double.Parse("0,01"), Double.Parse("1.0e-6")).ToString();
}

chart1.Series["Series1"].Points.AddXY(Voltage,
Convert.ToDouble(Medida));

listBox1.Items.Add(Voltage + "\t" + Medida);

A = A - 1;

if (Voltage <= AMIN)
{
    timer2.Stop();
}
}

private void button8_Click(object sender, EventArgs e)
{
    timer2.Interval = (int)numericUpDown3.Value;
    timer2.Start();
    AMAX = (int)numericUpDown2.Value;
    AMIN = (int)numericUpDown4.Value;
    A = 0;
}

private void button9_Click(object sender, EventArgs e)
{
    T = 0;
    timer3.Interval = (int)numericUpDown3.Value;
    timer3.Start();
}

private void button10_Click(object sender, EventArgs e)
{
    timer3.Stop();
}

private void timer3_Tick(object sender, EventArgs e)
{
    if (radioButton1.Checked == true)
    {
        Medida
driver.Measure(KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100FunctionEnum.Ke2100FunctionDCV
olts, Double.Parse("1.0"), Double.Parse("1.0e-5")).ToString();
}
}

```

```
        if (radioButton2.Checked == true)
        {
            Medida =
driver.Measure(KeithleyInstruments.Ke2100.Interop.Ke2100FunctionEnum.Ke2100FunctionDCC
urrent, Double.Parse("0,01"), Double.Parse("1.0e-6")).ToString();
        }

        chart1.Series["Series1"].Points.AddXY(T, Convert.ToDouble(Medida));

        listBox1.Items.Add(T + "\t" + Medida);

        T = T + 1;
    }
}
}
```

APÊNDICE B – CÁLCULO DA FORÇA QUE ATUA SOBRE OS NANOTUBOS SUBMETIDOS A UM ALTO CAMPO ELÉTRICO

A *ponderomotive force* é uma força não linear que atua sobre partículas carregadas em campo eletromagnético oscilante ou constante e surge também quando há uma variação espacial do campo elétrico (99). No fenômeno de emissão ocorre essa variação do campo elétrico, então nesse sentido será investigado aqui.

Segundo Musatov *et al.* as forças não lineares aplicadas aos CNTs provocam mudanças nas estruturas físicas e na orientação vertical (72). Quando se compara a intensidade da força não linear F que atua na extremidade do CNT com a intensidade do seu peso, observa-se que a intensidade de F é muito maior e esse efeito pode provocar um alinhamento com o campo elétrico.

O peso do nanotubo poderá ser estimado utilizando a expressão básica da mecânica e adotando a densidade do CNT igual a do grafite de $2,27 \times 10^3 \text{ kg/m}^3$ (99) para um comprimento típico de $10 \text{ }\mu\text{m}$ e diâmetro 20 nm , encontra-se uma intensidade para o peso da ordem de 10^{-16} N .

A força não linear que atua sobre um anel na extremidade de um CNT será encontrada seguindo os cálculos de O.E.Glukhova *et al.* (72).

Uma força sobre uma pequena área é dada por:

$$dF = \varepsilon_0 \frac{1}{2} E^2 dS$$

Onde aqui representaremos a intensidade do Campo elétrico por E que é dado pela expressão:

$$E = E_{MAX}(1 - A\alpha^2)$$

dS é a área do anel na extremidade dada por:

$$dS = \frac{1}{2} \pi d^2 \sin(2\alpha) d\alpha$$

A força não linear que atua pode ser encontrada resolvendo analiticamente a integral abaixo:

$$F = \left(\frac{\pi \epsilon E^2 d^2}{8} \right) \int_0^{\frac{\pi}{2}} (1 - A\alpha^2) \sin(2\alpha) d\alpha$$

Definindo:

$$B \equiv \left(\frac{\pi \epsilon E^2 d^2}{8} \right)$$

Temos:

$$F = B \int_0^{\frac{\pi}{2}} \sin(2\alpha) d\alpha - AB \int_0^{\frac{\pi}{2}} \alpha^2 \sin(2\alpha) d\alpha \Rightarrow F = B \left[I_1 - AI_2 \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \quad \text{onde:}$$

$$I_1 = \int \sin(2\alpha) d\alpha$$

$$I_2 = \int \alpha^2 \sin(2\alpha) d\alpha$$

Resolvendo I_1 temos:

$$I_1 = \int \sin(2\alpha) d\alpha \quad I_1 = \frac{1}{2} \int \sin(u) du = -\frac{1}{2} \cos u + C_1$$

$$u = 2\alpha \quad \Rightarrow$$

$$du = 2d\alpha \Rightarrow d\alpha = \frac{du}{2} \quad I_1 = -\frac{1}{2} \cos(2\alpha) + C_1$$

I_2 pode ser solucionada utilizando o Método de Integração por Partes:

$$I_2 = \int \alpha^2 \sin(2\alpha) d\alpha \quad I_2 = uv - \int v du$$

$$u = \alpha^2 \rightarrow du = 2\alpha d\alpha \quad \Rightarrow I_2 = -\frac{\alpha^2}{2} \cos(2\alpha) + \frac{1}{2} \int 2\alpha \cos(2\alpha) d\alpha$$

$$dv = \sin(2\alpha) \rightarrow v = -\frac{1}{2} \cos(2\alpha) \quad I_2 = -\frac{\alpha^2}{2} \cos(2\alpha) + \int \alpha \cos(2\alpha) d\alpha \Rightarrow I_2 = -\frac{\alpha^2}{2} \cos(2\alpha) + I_3$$

Onde

$$\begin{aligned}
 I_3 &= \int \alpha \cos(2\alpha) d\alpha & I_3 &= tw - \int w dt \\
 t = \alpha \rightarrow dt &= d\alpha & \Rightarrow I_3 &= \frac{\alpha \operatorname{sen}(2\alpha)}{2} - \frac{1}{2} \int \operatorname{sen}(2\alpha) d\alpha \\
 dw = \cos(2\alpha) \rightarrow w &= \frac{1}{2} \operatorname{sen}(2\alpha) & I_3 &= \frac{\alpha \operatorname{sen}(2\alpha)}{2} + \frac{\cos(2\alpha)}{4}
 \end{aligned}$$

Portanto:

$$I_2 = -\frac{\alpha^2}{2} \cos(2\alpha) + I_3$$

$$I_2 = -\frac{\alpha^2}{2} \cos(2\alpha) + \frac{\alpha \operatorname{sen}(2\alpha)}{2} + \frac{\cos(2\alpha)}{4} + C_2$$

Assim:

$$\begin{aligned}
 F &= B \left[I_1 - A I_2 \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \quad \text{onde:} & I_1 &= -\frac{1}{2} \cos(2\alpha) + C_1 \\
 & & I_2 &= -\frac{\alpha^2}{2} \cos(2\alpha) + \frac{\alpha \operatorname{sen}(2\alpha)}{2} + \frac{\cos(2\alpha)}{4} + C_2
 \end{aligned}$$

Aplicando os limites de integração temos:

$$\left[I_1 \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = -\frac{1}{2} \cos(\pi) + \frac{1}{2} \cos(0) = 1$$

$$\left[I_2 \right]_0^{\frac{\pi}{2}} = \left(\frac{\pi^2}{8} - \frac{1}{4} \right) - \frac{1}{4} = \frac{\pi^2 - 4}{8}$$

$$F = B \left[I_1 - A I_2 \right]_0^{\frac{\pi}{2}} \Rightarrow F = \left(\frac{\pi \varepsilon E^2 d^2}{8} \right) \left[1 - A \left(\frac{\pi^2 - 2}{8} \right) \right]$$

Adotando então $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ F/m

$E = 4,6 \times 10^9$ V/m

$A = 0,1288$ constante

Encontra-se a intensidade da força da ordem de 10^{-11} N.

Comparando então com o valor da força peso observamos que essa força não linear que atua na extremidade do nanotubo é da ordem de 10^5 vezes maior que a força peso e esse fato justifica segundo A.L. Musatov *et al.* (99) uma possível orientação dos CNTs com o campo elétrico aplicado.

Considerando que temos uma densidade de 10^7 cm⁻² de CNTs num arranjo (126) se aplicarmos o princípio da superposição das forças teremos uma força resultante da ordem de 10 mN. Essa força é bastante intensa considerando uma estrutura nanométrica.