



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO**

MARCOS HENRIQUE MAMORU OTSUKA HAMANAKA

**Sistema de medida de função trabalho com fonte de
elétrons de nanotubos de carbono**

CAMPINAS

- 2015 -



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA ELÉTRICA E DE COMPUTAÇÃO

MARCOS HENRIQUE MAMORU OTSUKA HAMANAKA

**Sistema de medida de função trabalho com fonte de
elétrons de nanotubos de carbono**

Orientador: Peter Jürgen Tatsch

Co-orientador: Victor Pellegrini Mammana

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Engenharia Elétrica, na área de Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA TESE
DEFENDIDA PELO ALUNO MARCOS HENRIQUE MAMORU OTSUKA HAMANAKA
E ORIENTADO PELO PROF. DR. Peter Jürgen Tatsch

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

- 2015 -

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): Não se aplica.

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

H171s Hamanaka, Marcos Henrique Mamoru Otsuka, 1973-
Sistema de medida de função trabalho com fonte de elétrons de nanotubos de carbono / Marcos Henrique Mamoru Otsuka Hamanaka. – Campinas, SP : [s.n.], 2015.

Orientador: Peter Jürgen Tatsch.
Coorientador: Victor Pellegrini Mammana.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação.

1. Feixes de elétrons. 2. Elétrons - Emissão. 3. Tungstênio - Corrosão. 4. Nanotubos de carbono. 5. Tecnologia de vácuo. I. Tatsch, Peter Jürgen, 1949-. II. Mammana, Victor Pellegrini. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Work function measurement using carbon nanotubes as electrons source

Palavras-chave em inglês:

Electron beams

Field emission

Tungsten - Corrosion

Carbon nanotubes

Vacuum technology

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Doutor em Engenharia Elétrica

Banca examinadora:

Peter Jürgen Tatsch [Orientador]

Fernando Fuzianatto Dall' Agnol

Francisco Tadeu Degasperi

Leandro Tiago Manera

Fabiano Fruett

Data de defesa: 24-09-2015

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

COMISSÃO JULGADORA - TESE DE DOUTORADO

Candidato: Marcos Henrique Mamoru Otsuka Hamanaka RA: 973511

Data da Defesa: 24 de setembro de 2015

Título da Tese: "Sistema de Medida de Função Trabalho com Fonte de Elétrons de Nanotubos de Carbono"

Prof. Dr. Peter Jürgen Tatsch (Presidente, FEEC/UNICAMP)

Prof. Dr. Fernando Fuzinato Dall'Agnol (UFSC)

Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperis (FATEC-SP)

Prof. Dr. Leandro Tiago Manera (FEEC/UNICAMP)

Prof. Dr. Fabiano Fruett (FEEC/UNICAMP)

A ata de defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

“Se fui capaz de ver mais longe, é porque me apoiei em ombros de gigantes”

Issac Newton

Agradecimentos

Eu agradeço a Deus, a minha família, a minha querida e amada esposa e todos os meus amigos que foram a base e sustentação para que pudesse desenvolver esse trabalho. Muitas foram as pessoas que participaram deste trabalho e não seria justo deixá-las sem serem citadas, mas antes gostaria de reforçar os meus agradecimentos dizendo, muitíssimo obrigado a todos vocês.

Aos meus orientadores Peter Jürgen Tatsch e Victor Pellegrini Mammana pelo incentivo e orientação no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Daniel Ugarte, Edmundo da Silva Braga, Marco Antônio Robert Alves, Evaldo Jose Corat e Francisco Tadeu Degasperi pelas discussões, ensinamentos e incentivo para o desenvolvimento e finalização deste trabalho.

Ao Daniel Den Engelsen e Fernando Fuzzinato Dall'Agnol pelo trabalho de simulação, discussões teóricas, análise dos resultados e propostas de melhorias dos sistemas de caracterização e emissões de elétrons.

Ao Vinicius do Lago Pimentel que possui um enorme conhecimento em sistemas de vácuo, microscopia e instrumentação, sendo responsável pelo desenvolvimento de várias partes deste trabalho com soluções criativas e suporte técnico para a construção dos sistemas de medidas e de processos de fabricação de pontas emisoras de elétrons.

À Viviane Nogueira Hamanaka e Wellington Romeiro de Melo que acompanharam o trabalho, questionaram e sempre me ajudaram a melhorar o trabalho; Gilberto Medeiros Ribeiro pela contribuição na construção do sistema de caracterização; Thebano Emilio de Almeida Santos e Alexandre Candido de Paulo que me acompanharam em muitas medidas de emissão; Michele Odnick da Silva que desenvolveu toda a parte de eletrodeposição das janelas de fósforo; Talita Mazon Anselmo, Raluca Savu e Alfredo Rodrigues Vaz pelas microscopias eletrônicas de varredura; Wellington de Oliveira Avelino, Natanael Lopes Dias e Antônio Carlos Camargo do Amaral pela confecção da fonte de alimentação; Hichiro Yamaguchi, Jonnas Peressinotto e Igor Leandro de Oliveira pela confecção das partes mecânicas dos sistemas de vácuo; Hudson Zanin, Ângelo Luiz Gobbi e Elaine Fernanda Zen Ávila Von Zuben pela preparação e fornecimento de amostras e ao Nailson Aparecido de Carvalho e Jildert Anema pelos desenhos técnicos dos sistemas de medidas.

À querida secretária Jaqueline Bisson Ercolini Lopes por todo auxílio.

E finalmente agradeço a Universidade Estadual de Campinas, ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI), a Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) por disponibilizarem a infraestrutura e recursos financeiros para o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo

Neste trabalho foi projetado e construído um sistema de medida de função trabalho por potencial de retardo em emissão por campo elétrico (FERP) utilizando nanotubos de carbono (CNT) como fonte de elétrons. O projeto e construção seguiram os procedimentos normalmente utilizados em sistemas para ultra alto vácuo (UHV), sendo, portanto consideradas as condutâncias, as fontes gasosas, processos, materiais e os tipos de medidas.

O sistema FERP de medida de função trabalho foi validado utilizando filmes finos metálicos de alumínio (Al), ouro (Au), platina (Pt), bário (Ba) e cálcio (Ca). Os valores de função trabalho obtidos experimentalmente estão em grande concordância com os dados teóricos e experimentais reportados na literatura por Michaelson, Skriver e Rosengaard.

No estudo das fontes de elétrons foi projetado e construído um sistema de microscopia por emissão de elétrons normalmente chamado de *Field Emission Microscopy* (FEM). Nesse sistema foi possível observar a emissão dos diferentes emissores, o espalhamento do feixe, o comportamento dos gases adsorvidos no material e a sua influência no fluxo de corrente.

Foram avaliados sete tipos de CNTs como fonte de elétrons apresentando diversas vantagens em relação às pontas de tungstênio. Dentre estas vantagens destacam-se a emissão de elétrons em campo elétrico menor que 15 V/ μm ; não foi observado ocorrência de centelhamento; maior estabilidade de emissão de elétrons e maior fator de amplificação. Os resultados mostram que os CNTs podem substituir os emissores de tungstênio incorporando vantagens ao sistema.

Palavras chaves: Função trabalho, medida de função trabalho, nanotubos de carbono, fonte de elétrons, emissão por campo elétrico, fabricação de pontas de tungstênio, sistema de vácuo.

Abstract

In this work, a work function measurement system based on field emission retarding potential (FERP) using carbon nanotubes (CNT) as electrons source was developed. The system project and assembly followed procedures normally used in systems for ultra-high vacuum (UHV) such as the conductance, gas sources, processes, materials and types of measurements.

The FERP system for work function measurements was validated using metallic thin films of aluminum (Al), gold (Au), platinum (Pt), barium (Ba) and calcium (Ca). The work function experimental values are in good agreement with the theoretical and experimental data reported in the literature by Michaelson, Skriver and Rosengaard.

An electron emission microscopy system usually called Field Emission Microscopy (FEM) was designed and built for the study of electron sources. This system was used to analyse the emissions of different tips, the beam spread, the behavior of adsorbed gases and its influence on the current flow.

Seven different types of CNTs were evaluated as electron sources having several advantages compared to tungsten tips. Among these advantages are the electron emission with electric field lower than $15 \text{ V}/\mu\text{m}$; it was not observed occurrence of arcing; more stable electron emission and greater amplification factor. The results show that CNTs can replace the tungsten emitters incorporating advantages to the system.

Keywords: work function, work function measurement, carbon nanotubes, electron source, electric field emission, tungsten tip manufacturing, vacuum system.

Lista de figuras

Figura 1. 1 – Desempenho do processador com o comprimento de porta e suas gerações (WU, SHEN, et al., 2013) - somente traduzido.....	31
Figura 1. 2 - Diagrama do nível de energia de dois metais: a) metais separados por uma distância d e b) Os metais são conectados eletricamente e ocorre o equilíbrio de cargas elétricas entre os metais pela transferência de elétrons, resultando em uma diferença de potencial.	33
Figura 1. 3 - Diagrama de blocos simplificado do sistema de emissão de elétrons por campo elétrico com potencial de retardo.	35
Figura 2. 1 - Diagrama esquemático de energia potencial demonstrando o caso em que elétrons emitidos pelo emissor são coletados pela amostra produzindo uma corrente no circuito. O quadro tracejado exemplifica a montagem experimental.	41
Figura 2. 2 - Diagrama do nível de energia de um metal à temperatura de zero absoluto com os diferentes tipos de emissão de elétrons.	43
Figura 2. 3 - Tunelamento de elétrons em campos elétricos muito altos.	45
Figura 2. 4 - Diagrama de energia do metal para duas condições de acordo com Nordheim a) sem campo elétrico aplicado e b) com campo elétrico aplicado sendo a linha tracejada sem efeito da carga imagem.	46
Figura 2. 5 – Exemplo do gráfico Fowler-Nordheim.	47
Figura 2. 6 – Simulação do campo elétrico local sobre estruturas emissoras semelhantes: a) alta intensidade de campo elétrico local sobre uma ponta; na sequência são apresentadas estruturas iguais, mas com uma característica diferente b) altura; c) diâmetros; d) posicionamento e e) as três características anteriores aleatórias.	48
Figura 2. 7 – Simulação do fator de amplificação para estruturas emissoras, a maior amplificação ocorre para o caso (e) que tem a maior razão de aspecto.	49
Figura 2. 8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM) de nanotubos de carbono: a) SWNT, geralmente são observados agrupados na forma de rope (corda), b) e c) MWNT (IJIMA, 1991) com o desenho correspondente do topo, que indicam as posições aproximadas dos anéis de carbono em cada caso.....	51
Figura 2. 9 - Desenhos esquemáticos da vista superior e em ângulo de arranjos de MWNT sendo: a) swiss roll, b) russian doll c) papier mâché sugerido por Zhou e col. (ZHOU, FLEMING, et al., 1994) e d) modelada por Amelinckx col. (1995).....	52

Figura 2. 10 - Desenhos esquemáticos de nanotubos de carbono: a) armchair; b) zig-zag. e c) quiral com tampas hemisféricas em ambas as extremidades (SAITO, FUJITA, et al., 1992).....	53
Figura 2. 11 - Espectro de energia de elétrons emitidos por campo elétrico obtido em um filme MWNT apresentando um único pico. A linha pontilhada apresenta a distribuição FN e a linha tracejada uma banda de Gauss de estados.....	56
Figura 2. 12 - Modelos para emissão de campo de nanotubos de carbono, mostrando as bandas de energia em diferentes partes dos nanotubos, a barreira de potencial e a correspondente FEED. (a) emissão através de bandas de energia correspondentes a estados eletrônicos localizados na ponta fechada do tubo, (b) tunelamento ressonante do adsorbato, (c) emissão de DOS típica de SWCNT metálico.....	57
Figura 2. 13 - a) Ilustração das linhas equipotenciais do campo eletrostático para um único CNT; b) Ilustração das linhas equipotenciais com cinco CNTs mostrando a blindagem eletrostática. As outras imagens são de três situações experimentais obtidas na microscopia eletrônica de varredura (MEV); c) Emissão observada aplicando 90 V, d) e e) Ambas as emissões observadas com 200 V.....	59
Figura 2. 14 - Imagens de MEV mostrando a influência do campo elétrico sobre o CNT: a) 0 V, b) 20 V e c) 0 V.....	60
Figura 2. 15 - Curvas de emissão de campo IxV para CNTs com tampa e sem tampa sobre fibras de ouro.....	61
Figura 2. 16 - Imagens de MEV mostrando a deformação permanente do CNT após emissão de campo: a) imagem antes de emissão de campo; b) imagem obtida depois de emissão de campo e depois do CNT ser submetido a alto campo elétrico mostrando que o nanotubo ficou permanentemente posicionado na direção do campo.	62
Figura 2. 17 - Ilustração das trajetórias de elétrons para: (a) Nanotubos com tampa esférica e raio R, (b) Nanotubos com uma tampa plana e (c) Nanotubos sem tampa.	64
Figura 2. 18 - Imagens de microscopia de emissão de campo de um MWNT tampado: a) Após a limpeza decorrente do aquecimento do nanotubo e de b) a e) sequência de adsorção de moléculas de gás durante a emissão (Hata col. 2001).	66
Figura 2. 19 - Imagens de FEM publicadas por De Jonge e col. (2005): a) a f) mostram emissões padrões de CNT com tampas; g) e h) padrões de emissão de nanotubos de carbono com tampas abertas.	67
Figura 2. 20 - Ilustração dos gráficos obtidos pelo método da curva de aproximação: a) observe as curvas obtidas para diferentes distâncias entre o ânodo e o cátodo e b) gráfico da	

tensão pela distância, sendo o coeficiente angular da reta de ajuste o valor do campo elétrico necessário para obter a corrente de emissão e o seu prolongamento até a abscissa fornece o valor da distância real entre cátodo e ânodo.....	69
Figura 2. 21 - Desenho esquemático da medida de corrente do circuito em destaque e as possíveis fontes de erros presentes durante a medida.	70
Figura 2. 22 – Gráfico com exemplo das magnitudes de correntes típicas geradas decorrentes de alguns fenômenos presentes em circuitos elétricos de medidas.....	71
Figura 2. 23 - Desenho de um sistema de medida com loop de terra.....	72
Figura 2. 24 – Esquemático do circuito equivalente de medida de corrente com o eletrômetro modelo 617 da Keithley.....	73
Figura 3. 1 – Ilustração do sistema de potencial de retardo em emissão por campo elétrico projetado e construído neste trabalho.....	74
Figura 3. 2 – Ilustração explodida do sistema de potencial de retardo em emissão por campo elétrico destacando suas principais partes: a) Câmara principal contendo o sistema de caracterização elétrico de filmes finos ou emissores; b) Câmara secundária utilizada para a entrada de gases e monitoramento de vácuo e c) Sistema de bombeamento de vácuo.	76
Figura 3. 3 – (a) Foto e (b) e (c) ilustrações da câmara destacando as seguintes partes: janela de visualização viewport; sistema de análise de gases residuais (RGA); flange contendo quatro passadores elétricos do tipo BNC; flange com sistema de caracterização elétrica e conexão com a câmara secundária.	77
Figura 3. 4 – Ilustração do sistema de medidas destacando o emissor de elétrons, o porta amostras e o filamento de aquecimento.	78
Figura 3. 5 – Ilustração da câmara secundária a) sem as terminações e b) com as três terminações.	79
Figura 3. 6 – Ilustração do flange com os três acessos redutores: 1) flange CF120, 2) entrada de gases, 3) medidor de pressão e 4) entrada do dedo frio.	79
Figura 3. 7 – (a) Imagem do flange com os três acessos e (b) ilustração do flange CF120 com medidores de pressão e as válvulas esferas, utilizadas para entrada de gases no sistema.....	80
Figura 3. 8 – Diagrama esquemático e fotos da linha de vácuo do sistema FERP com imagem.....	81
Figura 3. 9 – Medida interna de pressão em função do tempo do sistema FERP seguindo o procedimento para ligar o sistema.....	82
Figura 3. 10 – Imagem do espectro de massa do analisador de gases residuais.....	83

Figura 3. 11 - Imagem do sistema de corrosão elétrica pelo método drop-off, o sistema possui uma fonte DC; um parafuso micrométrico (1) para ajustar a altura da ponta e consequentemente o menisco, como mostra a seta em azul; um porta fio (2); o cátodo (3); um béquer com a solução de KOH (4) e uma base.....	85
Figura 3. 12 - Imagem do sistema de plasma no processo recozimento para remoção de óxidos, resíduos e rearranjo atômico das pontas de tungstênio. As pontas ficam incandescentes devido ao bombardeamento de íons de argônio.....	86
Figura 3. 13 – Imagem do sistema de plasma, com a câmara de aproximadamente 2 litros, bomba mecânica, bomba turbomolecular, medidor de vácuo e válvula agulha para injeção de gases.	87
Figura 3. 14 – Desenho mecânico da câmara de vácuo mostrando os detalhes internos das ligações elétricas e do funcionamento para obter o plasma e consequentemente remover os materiais contaminantes e eliminar possíveis defeitos da rede cristalina.....	89
Figura 3. 15 – Imagem do sistema de caracterização da função trabalho por potencial de retardo em emissão por campo elétrico: a) sistema completo; b) sistema de medição e c) sistema de aquecimento por filamento de tungstênio.	90
Figura 3. 16 - Diagrama esquemático com fotos do sistema de alimentação elétrica e aquisição de dados.	91
Figura 3. 17 - Diagrama esquemático da fonte elétrica com a bateria, para polarizar a amostra e do amplificador para medir a corrente.	92
Figura 3. 18 – Figura esquemática do sistema de microscopia de emissão por campo elétrico (FEM) obtendo uma imagem de emissão, na tela de fósforo, de um nanotubo de carbono sobre um filamento de tungstênio.	94
Figura 3. 19 - Imagens do sistema FEM: a) flange com a janela de visualização e a haste para o movimento vertical; b) suporte com a tela de fósforo; c) vista lateral do flange, d) porta filamento com filamento de tungstênio e e) desenho esquemático do sistema com a tela de fósforo, grade de fios de aço (microscopia óptica da grade em destaque) e as ligações elétricas.	94
Figura 3. 20 – Diagrama esquemático da linha de vácuo do sistema de microscopia de emissão por campo elétrico com algumas imagens.	95
Figura 3. 21 - Ilustração das etapas de processo de fabricação do ânodo: a) substrato de vidro ou quartzo; b) Substrato recoberto com o filme fino de SnO ₂ ; c) deposição de níquel nas bordas opostas para formação de contato elétrico e d) deposição de camada de fósforo.	97
Figura 3. 22 – Imagem da tela de interface de deposição de filmes de SnO ₂ com as explicações das principais partes que o compõem.....	98

Figura 3. 23 - Ilustração do sistema de deposição de filmes de SnO ₂ com algumas imagens das principais partes.	99
Figura 3. 24 – Ilustração do sistema da eletrodeposição de níquel	100
Figura 3. 25 - Ilustração do sistema da eletrodeposição de fósforo com a fonte DC, nesse sistema é utilizado como contra eletrodo uma placa de grafite.....	101
Figura 3. 26 – Imagem do processo de aplicação do adesivo sobre a camada de fósforo utilizando um aerógrafo manual.....	103
Figura 3. 27 - Diagrama elétrico do sistema de microscopia por emissão de campo com algumas imagens.	103
Figura 3. 28 - Ilustração de várias vistas do sistema de deslocamento linear utilizado para estudo de filmes emissores de elétrons.....	104
Figura 3. 29 - Ilustração do sistema de deslocamento linear com o porta pontas acoplado utilizado para estudo de fonte elétrons.....	105
Figura 3. 30 - Ilustração e imagem do sistema de deslocamento linear: a) ilustração em corte do mecanismo de funcionamento do sistema destacando os principais pontos de vedação (oring) e de movimentação do eixo e b) Imagem real da esfera que apoia e empurra o eixo e da mola que puxa o eixo.	106
Figura 3. 31 - Diagrama esquemático de alimentação elétrica e coleta de dados do sistema de caracterização elétrica do modo diodo com algumas imagens.....	107
Figura 3. 32 - Diagrama esquemático de alimentação elétrica e coleta de dados do sistema de caracterização elétrica do modo diodo para acompanhamento da corrente de emissão ao longo do tempo, com imagens do sistema de medida e equipamentos.	108
Figura 3. 33 – Ilustrações de um filamento de tungstênio (a) e um fio de tungstênio (b) utilizados para sustentação mecânica dos nanotubos de carbono.....	108
Figura 4. 1 – Gráfico da variação da corrente em função do tempo para a corrosão eletroquímica de um fio de tungstênio e fotos do processo em diferentes tempos.	112
Figura 4. 2 – Imagens da ponta de tungstênio (a) após a corrosão eletroquímica, (b) durante o recozimento térmico por plasma de argônio e (c) após o recozimento térmico.	113
Figura 4. 3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de três tipos de SWNT: a) Sigma Aldrich Co., diâmetro medido de 20 nm; b) Cheap Tubes Inc., diâmetro medido de 5 nm e c) UFMG, diâmetro medido de 20 nm.	113

Figura 4. 4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de três diferentes MWNT: a) Sigma Aldrich Co. diâmetro de 30 nm; b) Cheap Tubes Inc., diâmetro de 60 nm e c) CNT_Co. diâmetro de 20 nm.....	114
Figura 4. 5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono sintetizados no CTI e que não foram submetidos a tratamentos de purificação.....	114
Figura 4. 6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma ponta de tungstênio obtida pelo processo descrito no anexo C.....	115
Figura 4. 7 – Imagens de FEM de diferentes tipos de emissores: a) SWNT (Sigma Aldrich Co.), b) SWNT (Cheap Tubes Inc), c) SWNT (UFMG), d) MWNT (Sigma Aldrich Co.), e) MWNT (Cheap Tubes Inc), f) MWNT (CNT_Co), g) CNT (sintetizado no CTI Renato Archer) e h) ponta de tungstênio.	117
Figura 4. 8 – Imagens de FEM do SWNT (Sigma Aldrich): (a) detalhe do CNT que esta emitindo, (b) a (e) detalhes dos pontos de adsorção de gases que se movimentam durante a aquisição das imagens. A tensão utilizada para emissão foi de aproximadamente 800VDC.....	118
Figura 4. 9 – Imagens de FEM do CNT sintetizado no CTI Renato Archer: (a) detalhe do conjunto de CNTs que está emitindo, (b) a (k) pontos de adsorção de gases se movimentam durante a aquisição das imagens. A tensão utilizada para emissão foi de aproximadamente 4K VDC.	118
Figura 4. 10 – Gráfico de emissão da corrente em função do campo elétrico para as diferentes fontes emissoras de elétrons.	120
Figura 4. 11 – Diagrama de Fowler – Nordheim para as diferentes fontes emissoras de elétrons.....	120
Figura 4. 12 – Gráfico comparativo das diferentes fontes emissoras testadas comparando os fatores de amplificação de campo e o campo elétrico necessário para emitir uma corrente de 1 μ A.....	121
Figura 4. 13 – Gráfico do comportamento de emissão das diferentes fontes de CNTs testadas, com a corrente fixada em 22 μ A.	122
Figura 4. 14 – Medidas de corrente em filmes finos de ouro utilizando rampas de tensão.....	124
Figura 4. 15 – Medidas de corrente elétrica para cinco amostras de filmes finos de alumínio.....	125
Figura 4. 16 – Amplificação da região de condução do material observada entre as duas barras pontilhadas da figura 4.15.	126
Figura 4. 17 – Distribuição de frequência dos valores de função trabalho de cinco amostras de filmes finos de alumínio.....	127

Figura 4. 18 – Curva dos valores médios de corrente de cinco amostras de Al contendo a linha de tendência e a equação da reta.	128
Figura 4. 19 – Medidas de corrente elétrica para três amostras de filmes finos de bário, destacando o gráfico da média com a linha de tendência e a equação da reta.	129
Figura 4. 20 – Distribuição de frequência da função trabalho de três amostras de filmes finos de bário.....	130
Figura 4. 21 – Medidas de corrente elétrica para três amostras de filmes finos de cálcio, destacando o gráfico da média com a linha de tendência e a equação da reta.	131
Figura 4. 22 – Distribuição de frequência da função trabalho de três amostras de filmes finos de cálcio.	132
Figura 4. 23 – Medidas de corrente elétrica para quatro amostras de filmes finos de ouro, destacando o gráfico da média com a linha de tendência e a equação da reta.	133
Figura 4. 24 – Distribuição de frequência dos valores da função trabalho de quatro amostras de filmes finos de ouro.....	134
Figura 4. 25 – Medidas de corrente elétrica para quatro amostras de filmes finos de platina, destacando o gráfico da média com a linha de tendência e a equação da reta.	135
Figura 4. 26 – Distribuição de frequência dos valores de função trabalho de quatro amostras de filmes finos de platina.	136
Figura 4. 27 – Distribuição da frequência das medidas de função trabalho para os diferentes tipos de materiais testados.	139
Figura 4. 28 – Distribuição da frequência das medidas de função trabalho para os diferentes tipos de materiais testados em comparação com os valores observados por Michaelson (MICHAELSON, 1977).	140
Figura 6. 1 – Imagem de MEV de uma ponta de tungstênio após a ocorrência de centelhamento.	155
Figura 6. 2 – Gráfico da corrente de emissão em função do tempo para um emissor de SWNT da marca chep Inc. e uma ponta de tungstênio.....	156
Figura 6. 3 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Al.	158
Figura 6. 4 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Al.	158
Figura 6. 5 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Al.	158
Figura 6. 6 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 4 de Al.	158
Figura 6. 7 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 5 de Al.	158

Figura 6. 8 – Média das curvas I x V para cada uma das amostras de filme fino de alumínio.	158
Figura 6. 9 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Ba.....	160
Figura 6. 10 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Ba.....	160
Figura 6. 11 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Ba.....	160
Figura 6. 12 – Média das curvas I x V para cada uma das amostras de filme fino de bário.	160
Figura 6. 13 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Ca.....	162
Figura 6. 14 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Ca.....	162
Figura 6. 15 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Ca.....	162
Figura 6. 16 – Média das curvas I x V para cada uma das amostras de filme fino de cálcio.	162
Figura 6. 17 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Au.....	164
Figura 6. 18 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Au.....	164
Figura 6. 19 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Au.....	164
Figura 6. 20 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 4 de Au.....	164
Figura 6. 21 – Média das curvas I x V para cada uma das amostras de filme fino de ouro.	165
Figura 6. 22 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Pt.....	167
Figura 6. 23 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Pt.....	167
Figura 6. 24 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Pt.....	167
Figura 6. 25 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 4 de Pt.....	167
Figura 6. 26 – Média das curvas I x V para cada uma das amostras de filme fino de platina.....	167
Figura 7. 1 - Diagrama de energia de um metal com potencial nulo (a) e com aplicação de um campo elétrico (b).	169
Figura 7. 2 - Gráficos das funções $t^2(y)$ e $v(y)$ contendo as aproximações apresentadas por Spindt.	172
Figura 7. 3 – Exemplo do gráfico Fowler-Nordheim.	175
Figura 7. 4 – Desenho de um emissor de geometria cilíndrica com extremidade hemisférica com as simbologias utilizadas nas equações do fator de amplificação.	176
Figura 7. 5 - Gráficos comparando os resultados dos modelos para o fator de amplificação de campo em função da distância cátodo/ânodo para a) LP/R= 30 e b) LP/R =300.....	179

Figura 7. 6 - Gráfico da variação do campo elétrico de limiar em função da distancia cátodo/ânodo, de emissores cilíndricos com ponta esférica de mesmo diâmetro 200nm e diferentes comprimentos 2, 4 e 6 μm .	180
Figura 7. 7 - Gráfico do fator de amplificação em função da distância cátodo/ânodo, de emissores cilíndricos com ponta esférica de mesmo diâmetro 200nm e diferentes comprimentos (2, 4 e 6 μm).	181
Figura 7. 8 - Resultados experimental de emissão de MWNTs a) imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e b) curva I vs. V dos resultados experimentais de Xu e col.	182
Figura 7. 9 – Ilustração do fluxo de íons (WO_4^{2-}) para as regiões afastadas da superfície, durante a eletrólise em solução de KOH.	184
Figura 7. 10 - Ilustração passo a passo do processo de formação de pontas pelo método drop-off desde a formação do menisco (a), passando pela formação do pescoço e fluxo do (WO_4^{2-}), (b e c), até ocorrer o drop-off ou quebra da parte inferior do fio de W (d).	185
Figura 7. 11 - Ilustração das características mecânicas de uma ponta de tungstênio, onde R é o raio de curvatura da ponta; θ é o ângulo do cone e o L/D_p é a razão de aspecto da ponta.	185
Figura 7. 12 - Imagem de uma ponta com perda da parte mais pontiaguda e desenho ilustrativo de uma ponta sem defeito.	186
Figura 7. 13 - Imagem de uma ponta com defeito de degraus devido à variação do menisco durante o processo de corrosão eletroquímica e desenho ilustrativo de como ocorre o defeito.	187
Figura 7. 14 - Imagem de uma ponta com defeito de simetria.	187
Figura 7. 15 - Imagem de uma ponta fraturada.	188
Figura 7. 16 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma ponta de tungstênio recoberto com uma camada de óxido.	189
Figura 7. 17 – Gráfico ilustrativo de diferentes tipos de bombas de vácuo e a suas respectivas faixas de operação.	192
Figura 7. 18 – Gráfico ilustrativo exemplificando o comportamento de um sistema de vácuo e fatores que podem interferir no tempo de bombeamento para atingir a pressão final.	193
Figura 7. 19 – Ilustração das várias fontes gasosas que podem estar presentes em um sistema de vácuo.	193
Figura 7. 20 – Fluxograma das principais etapas da fabricação até a montagem do sistema de vácuo.	197

Lista de Tabelas

Tabela 2. 1 - Comparação de diferentes propriedades de fontes de elétrons.....	44
Tabela 3. 1 – Descrição dos tipos e características dos nanotubos de carbono caracterizados como fontes de elétrons.....	109
Tabela 3. 2. Resumo de informações dos filmes finos utilizados nas medidas de função trabalho.	110
Tabela 4. 1 – Descrição dos materiais e os respectivos valores de função trabalho a 0 K e a temperatura ambiente.	123
Tabela 4. 2 – Análise dos resultados das tensões iniciais de condução para cinco amostras de filmes finos de alumínio.....	126
Tabela 4. 3 – Análise dos resultados da função trabalho para três amostras de filmes finos de bário.....	130
Tabela 4. 4 – Análise dos resultados da função trabalho de três amostras de filmes finos de cálcio.	132
Tabela 4. 5 – Análise dos resultados da função trabalho de quatro amostras de filmes finos de ouro.	134
Tabela 4. 6 – Análise dos resultados da função trabalho de quatro amostras de filmes finos de platina.....	136
Tabela 4. 7 – Resumo das medidas de função trabalho.....	137
Tabela 4. 8 – Valores de função trabalho medidos nesta tese e valores teóricos reportados no trabalho de Skriver e. Rosengaard (SKRIVER e ROSENGAARD, 1992).....	138
Tabela 4. 9 – Valores de função trabalho obtidos experimentalmente nesta tese e reportados na literatura.	139
Tabela 6. 1 - Análise dos resultados de corrente na amostra em função da tensão utilizando diferentes correntes de emissão na fonte de elétron.	157
Tabela 6. 2 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de alumínio. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão.....	159
Tabela 6. 3 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de bário. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão.....	161
Tabela 6. 4 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de cálcio. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão.....	163

Tabela 6. 5 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de ouro. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão. 166

Tabela 6. 6 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de platina. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão..... 168

Lista de abreviaturas e siglas

ADC	Dicromato de amónio
BNC	Bayonet Neill Concelman (conector do tipo coaxial)
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior
CIs	Circuitos integrados
CNT	Nanotubo de Carbono, do inglês <i>Carbon Nanotube</i>
CTI	Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer
CVD	Deposição química a vapor, do inglês <i>Chemical Vapor Deposition</i>
DC	Contínua
DI	Deionizada
DOS	Densidade de estados, do inglês <i>Density Of States</i>
<i>e-beam</i>	Feixe de elétrons, do inglês <i>eléctron-beam</i>
FE	Emissão por campo, do inglês <i>Field Emission</i>
FEED	Distribuição de energia de emissão por campo, do inglês <i>Field Emission Energy Distribution</i>
FEM	Microscopia por emissão de campo elétrico, do inglês <i>Field Emission Microscopy</i>
FERP	Potencial de retardo em emissão por campo, do inglês <i>Field Emission Retarding Potential</i>
FN	Fowler – Nordheim
FWHM	Largura a meia altura de banda, do inglês <i>Full Width at Half Maximum</i>
GPIB	Interface de comunicação com equipamentos, do inglês <i>General Purpose Interface Bus</i>
HP	Hewllet Packard
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução, do inglês <i>High Resolution Transmission Electron Microscopy</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
ITRS	<i>International Technology Roadmap of Semiconductors</i>
LCDs	Mostradores de cristal líquido, do inglês <i>Liquid Crystal Displays</i>
LEED	Difração de elétrons com baixa energia, do inglês <i>Low Energy Electron Diffraction</i>
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Sincrotron
MCA	Método da curva de aproximação

MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MWNT	Nanotubo de carbono de paredes múltiplas, do inglês <i>Multi Wall Carbon Nanotube</i>
CNT	Nanotubo de carbono
PVA	Álcool polivinílico, do inglês <i>Polyvinyl Alcohol</i>
RGA	Análise de gases residuais
SWNT	Nanotubo de carbono de parede simples, do inglês <i>Single Wall Carbon Nanotube</i>
TFTs	Transistores de filmes finos
UHV	Ultra alto vácuo
UV	Ultravioleta

Lista de símbolos

a	Constante da equação de Fowler-Nordheim
Al	Alumínio
Au	Ouro
b	Constante da equação de Fowler-Nordheim
Ba	Bário
B_r	Brilho de fontes de elétrons
Ca	Cálcio
CH ₃ OH	Álcool metílico
d	Distância
d_{ca}	Distância entre cátodo e ânodo
d_{CG}	Distância entre cátodo e amostra
d_{GA}	Distância entre a grade e amostra
d_n	Distância nominal
d_{pa}	Distância entre a extremidade da ponta do emissor e ânodo
d_r	Distância real
$D(\phi, F)$	Coefficiente de transmissão em função da função trabalho e campo elétrico
E	Integral elíptica
E_F	Nível de Fermi
E_V	Nível de vácuo
F	Campo elétrico
F_0	Campo elétrico macroscópico
F_n	Campo elétrico local
F_{ref}	Campo elétrico de referência
h	Constante de Plack
H ₂ O	Água
HCl	Ácido clorídrico
IGZO	Óxido de Índio, Gálio e Zinco
I	Corrente elétrica
I_{CE}	Corrente elétrica indesejada
I_{IE}	Corrente elétrica de ruído de equipamento

I_{ref}	Corrente elétrica de referência
J	Densidade de corrente
J'	Densidade de corrente angular
κ	Componente da dedução matemática de Nordheim
K	Integral elíptica
KOH	Hidróxido de potássio
LaB ₆	Hexaboreto de lantânio
L_p	Altura do corpo do emissor sem a tampa
m	Índice de vetor quiral de nanotubo de carbono
m_e	Massa do elétron
n	Índice de vetor quiral de nanotubo de carbono
N ₂	Nitrogênio
Ni	Níquel
OH ⁻	Íon de hidroxila
p	Variável utilizada em uma expressão matemática
Pt	Platina
R	Raio
R_M	Resistência interna
R_{SH}	Resistência <i>shunt</i>
r_v	Raio da fonte virtual
S	Área total
SnCl ₄	Tetracloroeto de estanho
SiO ₂	Óxido de silício
SnO ₂	Dióxido de estanho
t	Tempo
T	Temperatura
T_{amb}	Temperatura ambiente
$t^2(y)$	Função elíptica em função do parâmetro de Nordheim “y”
u	Variável utilizada em uma expressão matemática
$v(y)$	Função elíptica em função do parâmetro de Nordheim “y”
V_0	Barreira de potencial
V_A	Energia potencial no metal A

V_B	Energia potencial no metal B
V_{Bateria}	Energia potencial da bateria
V_{dp}	Diferença de potencial
V_{grade}	Energia potencial a grade
$V_i(x)$	Energia potencial do elétron em função de x
V_{in}	Energia potencial intrínseca
V_{out}	Energia potencial da superfície
$V(x)$	Energia potencial em função de x
W	Tungstênio
WO_2	Dióxido de tungstênio
WO_3	Trióxido de tungstênio
WO_3K	Potássio de trióxido de tungstênio
WO_4^{2-}	Íon de tetróxido de tungstênio
ZrO	Óxido de Zircônio
β	Fator de amplificação de campo elétrico
e	Carga do elétron
ϵ_0	Permissividade elétrica do vácuo
ϕ	Função trabalho
ϕ_A	Função trabalho da amostra
ϕ_B	Função trabalho do metal B
ϕ_C	Função trabalho do cátodo (emissor)
\hbar	Constante reduzida de Planck ou constante de Dirac
μ	Potencial químico
ν_f	Frequência
ΔV	Diferença de função trabalho
$\Delta\phi$	Diferença de potencial
χ	Potencial de superfície
Ψ	Função de onda

Índice

CAPÍTULO 1	29
Introdução.....	29
Objetivo do Trabalho	34
Apresentação do Trabalho	36
Publicações	37
CAPÍTULO 2	40
Fundamentos teóricos	40
1. Potencial de retardo em emissão por campo elétrico (FERP)	40
1.1. Princípio do método	40
2. Emissão de elétrons	42
2.1. Fonte de elétrons.....	42
2.2. Teoria de emissão de elétrons por campo elétrico ou emissão a frio.....	44
3. Nanotubos de Carbono	50
3.1. Mecanismo de emissão de elétrons através de nanotubos de carbono	54
3.2. Características das emissões.....	58
3.3. Características mecânicas dos nanotubos de carbono	64
4. Microscopia por emissão de campo – <i>Field Emission Microscopy</i> (FEM).....	64
5. Caracterização elétrica.....	68
5.1. Método da curva de aproximação (MCA).....	68
5.2. Medidas de baixas correntes.....	69
CAPÍTULO 3	74
Parte experimental	74
1. Sistema de potencial de retardo em emissão por campo elétrico (FERP).....	74
(a) Câmara principal	76
(b) Câmara secundária	78

(c) Sistema de bombeamento.....	80
1.1. Fonte emissora de elétrons	83
2. Sistema de medida de função trabalho	90
3. Sistema de microscopia por emissão de campo (FEM).....	93
3.1. Preparação de tela de fósforo (ânodo)	95
3.2. Medida de emissão e estabilidade das fontes de elétrons	104
4. Materiais	108
4.1. Emissores de elétrons	108
4.2. Amostras para medida da função trabalho.....	109
CAPÍTULO 4	111
Resultados e Análises	111
1. Emissores de elétrons	111
1.1. Fabricação das pontas de tungstênio	111
1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	113
1.3. Microscopia por emissão de campo (FEM).....	116
1.4. Caracterização elétrica de emissores de elétrons.....	119
2. Medida de função trabalho	123
CAPÍTULO 5	141
Conclusões.....	141
Bibliografia	144
APÊNDICE	155
Apêndice 1	155
Caracterização das fontes de elétrons	155
Caracterização de filmes finos.....	158
ANEXOS	169
Anexo A – Equação de Fowler-Nordheim.....	169
Diagrama de Fowler-Nordheim.....	173

Anexo B – Fator de amplificação	175
Anexo C – Tungstênio	183
Problemas de corrosão.....	186
Recozimento da ponta de tungstênio	188
Anexo D – Sistema de vácuo.....	190

CAPÍTULO 1

Introdução

O estudo de materiais é um campo relevante no cenário mundial para o desenvolvimento tecnológico devido ao enorme potencial que novas descobertas e aplicações demonstram ao longo da evolução humana. Historicamente pode-se dizer que o estudo de materiais iniciou-se há dois milhões de anos, na chamada idade da pedra, quando o homem percebeu que podia fazer diversos instrumentos, inclusive armas, utilizando as pedras. Posteriormente o homem aprendeu a extrair e manusear metais, e a desenvolver novos materiais a partir da fundição e processamentos físico-químicos, como é o caso da obtenção do cobre a partir da Azurita, utilizado para a fabricação de ferramentas, armas e diversos utensílios (WHITE, 1999).

Atualmente as novas descobertas e aplicações de materiais estão contribuindo para o desenvolvimento e aprimoramento de tecnologias, como na fabricação de fibras ópticas (AUGUSTE, HUMBERT, *et al.*, 2014), estudo e implementação de novas ligas metálicas (WATARAI, 2006), emprego de óxido de Índio, Gálio e Zinco (IGZO) em transistores de filmes finos (TFTs) melhorando a tecnologia de mostradores de cristal líquido (LCDs) (MACHRONE), utilização de óxido de háfnio para aumentar o desempenho de transistores (SHARIA, DEMKOV, *et al.*, 2007), desenvolvimento de super capacitores utilizando nanotubos de carbono (KAEMPGEN, CHAN, *et al.*, 2009) (KING, HIGGINS, *et al.*, 2012), e estudo e fabricação de dispositivos baseados em grafeno e *quantum dots* (BAE, KIM, *et al.*, 2010) (WU, SHEN, *et al.*, 2013). Esses materiais e aplicações são alguns exemplos de trabalhos que se destacaram e vem contribuindo para o avanço tecnológico.

A ciência de materiais é muito ampla e compreende desde o estudo dos seus arranjos atômicos até suas características macroscópicas (MITCHELL, 2004). Os estudos permitem observar principalmente as propriedades dos materiais pelas suas respostas aos estímulos elétricos, mecânicos, químicos, térmicos e magnéticos ou ópticos, possibilitando compreender e descrever suas estruturas e comportamentos.

Uma das propriedades dos materiais que caracteriza a sua superfície é a função trabalho. A função trabalho (ϕ) de um metal é definida como sendo a diferença de potencial obtida por um elétron quando muda do nível de Fermi (E_F) para o nível de vácuo (E_V)

(KITTEL, 2006), em temperatura de 0 K e ambiente de vácuo (FALL, 1999). Ela determina as características superficiais do material, ou seja, é possível observar qualquer mudança química ou física da superfície, como adsorção ou geometria, através da função trabalho (SWANSON e DAVI, 1985). A definição da função trabalho foi dada por Wigner e Bardeen em 1935 (FALL, 1999) (WIGNER e BARDEEN, 1935).

Além disto, a função trabalho é importante para o avanço de algumas tecnologias, como no caso do desenvolvimento de processadores em circuitos integrados (CIs). A densidade de transistores em um CI, ou seja, seu poder de processamento, esta praticamente dobrando a cada dois anos, de acordo com as expectativas previstas por Gordon Earle Moore em 1965, que também previu o aumento dos custos mínimos de fabricação destes componentes por um fator de dois por ano. Essa previsão, conhecida como Lei de Moore, tornou-se uma referência para toda a indústria mundial de semicondutores (WU, SHEN, *et al.*, 2013).

A Figura 1.1 mostra a relação do desempenho das tecnologias em função da dimensão da porta dos transistores. O comprimento da porta tende a diminuir e o desempenho ou a velocidade dos CIs tende a aumentar. No entanto, a projeção é de que o desempenho comece a diminuir principalmente devido a fuga de corrente, elevado consumo de energia, e dissipação térmica. Esses fatores podem limitar o desenvolvimento de produtos de consumo, como *smartphones*, *laptops*, e dispositivos de tela plana (WU, SHEN, *et al.*, 2013). Portanto, as pesquisas são importantes para alcançar melhores desempenhos para as tecnologias menores de 16 nm. Por exemplo, o desenvolvimento da tecnologia de transistores CMOS ou mesmo dos novos transistores 3D (INTEL CORPORATION, 2011), estão no limite de suas dimensões, devido a vários fatores como a limitação decorrente do processo fotolitográfico, atualmente a fonte de luz tem comprimento de onda de 13,5 nm (faixa do ultravioleta extremo). É possível acompanhar as tendências dos transistores através de *roadmaps* publicados pela *International Technology Roadmap for Semiconductors* (ITRS) (SEMICONDUCTORS, 2013).

Uma solução é o emprego de novos materiais para manter ou melhorar as características elétricas necessárias para o bom desempenho destes dispositivos, como no caso de ajuste da tensão de limiar, que utiliza o estudo da função trabalho para determinar os materiais de porta e assim garantir que as dimensões nanométricas não afetem o seu funcionamento adequado (NISHI, 2009).

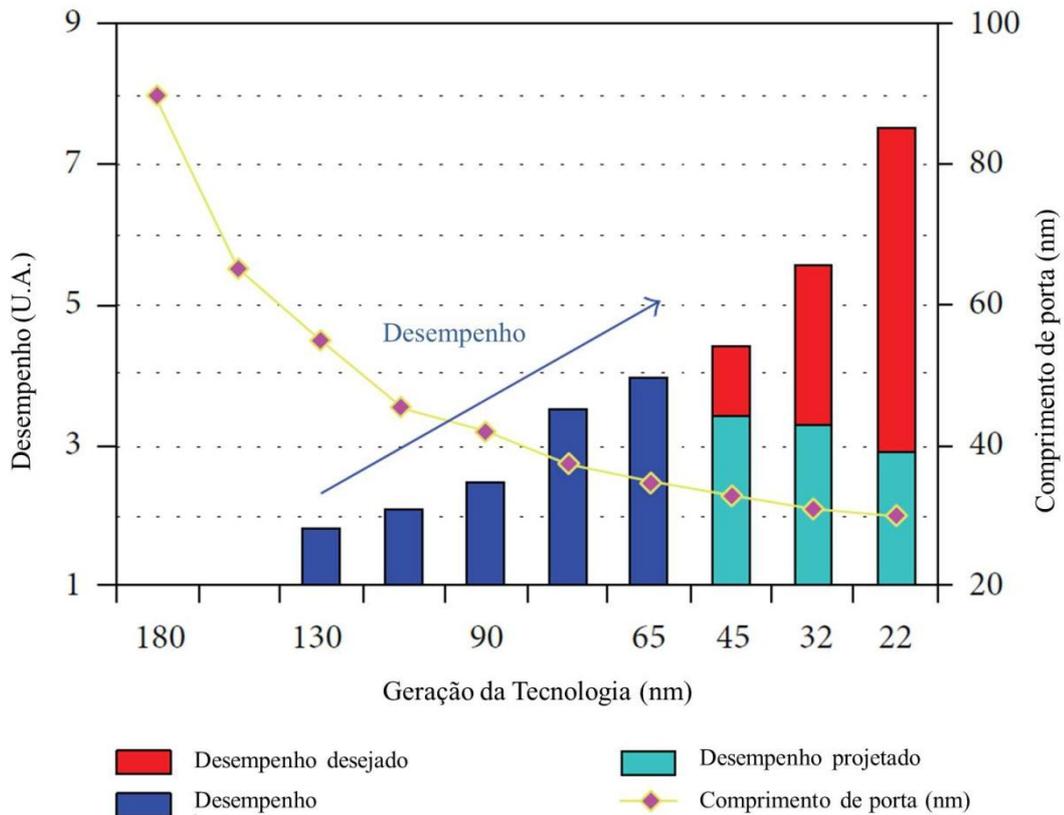


Figura 1. 1 – Desempenho do processador com o comprimento de porta e suas gerações (WU, SHEN, et al., 2013) - somente traduzido.

A função trabalho é uma característica importante dos materiais para o desenvolvimento dos transistores, sendo a área chamada de *work function engineering* (engenharia de função trabalho) responsável pelo estudo da função trabalho dos materiais e as suas influências no funcionamento dos dispositivos. A medida de função trabalho pode ser realizada por diferentes métodos, como por exemplo:

- **Método de emissão termoiônica**

Quando se fornece energia térmica a um metal, ocorre a emissão de elétrons, ou seja, o aumento da temperatura fornece energia suficiente para que os elétrons consigam passar do nível de Fermi (E_F) para o nível de vácuo (E_V) libertando-se do material. A função trabalho pode ser definida pela equação de Richardson (ROTH, 1995), que utiliza a medida da temperatura de emissão no cálculo. A temperatura pode ser obtida de modo direto, com um sensor, ou indireto como, por exemplo, no caso do tungstênio utiliza-se escala

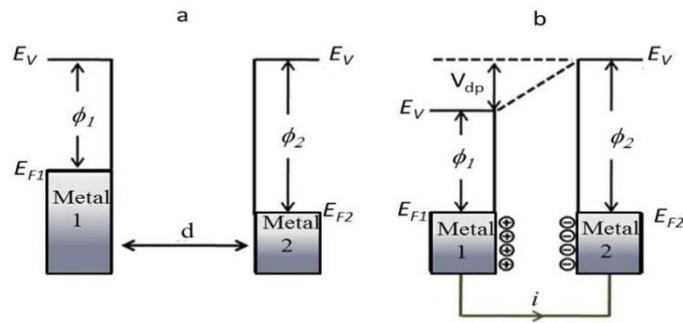
de Langmuir ou de Worthing e Forsythe. Os principais problemas que podem ocorrer neste método, levando a variações dos resultados de medida são: variação da emissão causada pela dessorção de gases na superfície da amostra e alteração das propriedades físicas, químicas e até estruturais do material durante a medida, decorrente do aumento de energia térmica (SWANSON e DAVI, 1985).

- **Método de emissão por fotoelétron**

A emissão de elétrons ocorre quando a energia dos fótons que incidem sobre um metal, absorvidos pelos elétrons, é maior que a função trabalho do material. Os elétrons emitidos atingem o ânodo, eletrodo colocado em frente ao metal, gerando uma corrente entre eles (metal/ânodo), pois estão conectados com uma diferença de potencial. A função trabalho é obtida observando-se a energia dos fótons em função da corrente no ânodo. Uma das limitações deste método é a dificuldade de se obter uma função trabalho precisa, pois o valor é obtido em função de medidas de corrente da ordem de 10^{-14} A. Além disto, para as funções trabalho acima de 5eV, a frequência de limiar do fóton se encontra na região do ultravioleta (UV). Nesta faixa de operação podem ocorrer influências nas medidas elétricas decorrentes de variação de energia térmica no sistema (SWANSON e DAVI, 1985).

- **Método de potencial de contato capacitivo**

Neste método mede-se a diferença de potencial (V_{dp}) entre dois metais conectados eletricamente. Ela é equivalente à diferença das funções trabalho dos materiais. Após o contato ocorre a transferência de elétrons do metal de função trabalho mais baixa para o de mais alta, até ocorrer o equilíbrio das cargas elétricas. Observa-se esse processo no esquema mostrado na Figura 1.2 (MELITZ, SHEN, *et al.*, 2011). Em a) os metais estão separados por uma distância (d) e em b) ocorre o contato entre eles, resultando em uma diferença de potencial devido à transferência de elétrons. Um dos problemas desse método são os gases adsorvidos nos eletrodos que alteram o resultado da função trabalho (SWANSON e DAVI, 1985).



Fonte: (MELITZ, SHEN, et al., 2011)

Figura 1. 2 - Diagrama do nível de energia de dois metais: a) metais separados por uma distância d e b) Os metais são conectados eletricamente e ocorre o equilíbrio de cargas elétricas entre os metais pela transferência de elétrons, resultando em uma diferença de potencial.

- Método de potencial de retardo em emissão por campo elétrico (FERP)

Este método é teoricamente o mais preciso e permite analisar com precisão o coletor de elétrons (SWANSON e DAVI, 1985). A emissão de elétrons por campo elétrico é explicada pelo fenômeno conhecido como tunelamento. Um campo elétrico alto é aplicado no metal ou semiconductor emissor, deformando a barreira de potencial de superfície, permitindo que o elétron tunele e seja emitido do material. Os elétrons emitidos são então retardados, convertendo a sua energia cinética em energia potencial.

Assim, os elétrons não possuem energia suficiente para passar pela barreira de potencial do material do coletor e se recombinar na sua superfície, gerando uma corrente no sistema de medida. É necessário que os elétrons sejam acelerados através de um campo elétrico suficiente para permitir que alcancem a superfície e gerem a corrente no sistema, possibilitando a medida da função trabalho do material. Um dos grandes desafios desse método é obter uma medida confiável, pois os gases adsorvidos na superfície alteram o valor da medida da função trabalho e as propriedades de emissão. Por outro lado, o método possibilita a medida de forma direta sem submeter a amostra a temperatura, campo elétrico intenso ou radiação eletromagnética (SWANSON e DAVI, 1985).

Na literatura, o princípio básico da medida da função trabalho pelo método de FERP foi descrito por alguns pesquisadores. Em 1931, Henderson e Badgley apresentaram uma nota técnica abordando a ideia da medida (STRAYER, MACKIE e SWANSON, 1973). Posteriormente o primeiro sistema de medida foi apresentado por Holscher em 1966 (HOLSCHER, 1966) com intuito de medir a função trabalho do ouro e níquel, seguido por Strayer, Mackie e Swanson em 1973 e Barnes e Singer, em 1977, que desenvolveram o método para medir a função trabalho de metais e semicondutores, utilizando fios de tungstênio como fonte de elétrons, pelo fato destes elétrons emitidos pelo campo elétrico terem energia bem definida e permitir determinar a função trabalho de amostras com precisão. Em 1991, Yamamoto e col. desenvolveram um sistema de medidas utilizando uma fonte de elétrons metálica (YAMAMOTO, WATANABE e SASAKI, 1992).

Deve-se observar que outros trabalhos foram realizados utilizando campo de retardo, como o desenvolvido por Van Oostrom em 1966, que analisava a distribuição da energia total decorrente do feixe de emissão de elétrons do cátodo (ou ponta) para estudar o mecanismo do fenômeno de emissão de elétrons através de um sistema baseado em um analisador de energia por campo de retardo (*retarding field electron energy analyser*) (ADACHI, SASE, *et al.*, 1981). Além deste trabalho, existem outros baseados na análise da energia dos elétrons como *Low Energy Electron Diffraction* (LEED) ou *Retarding Potential Field Electron Emission Spectrometer*, que são outras linhas de pesquisa e não serão abordados neste trabalho (JOHNSON, EL- GOMATI e ENLOE, 2003) (CUI, ZOU, *et al.*, 2004).

Objetivo do Trabalho

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um sistema de medida de função trabalho (ϕ) para investigar as características elétricas de materiais. Teoricamente o método de medida mais preciso é o baseado na emissão de elétrons por campo elétrico com potencial de retardo, que, além de permitir analisar a amostra (ou coletor de elétrons), permite caracterizar o emissor (fonte de elétrons) (SWANSON e DAVI, 1985). Este trabalho foi desenvolvido baseado neste método, tendo como inovação a utilização de nanotubos de carbono (CNTs) como fonte de elétrons.

Os CNTs possuem as características necessárias para serem utilizados como fonte de elétrons, pois possibilitam a obtenção de altas densidades de corrente em modo contínuo com alta estabilidade de emissão e extração de elétrons, empregando potenciais elétricos baixos (PURCELL, VICENT, *et al.*, 2002).

A Figura 1.3 apresenta o diagrama de blocos do sistema FERP desenvolvido. O sistema é composto pelas seguintes partes: câmara de vácuo, equipamentos de medidas e fontes de tensão, e sistema de bombeamento de vácuo. A câmara de vácuo é composta pelo flange que foi estruturado com o cátodo, que é o emissor de elétrons, e pode ser de tungstênio ou CNT; pela grade, que é polarizada com tensão positiva para extrair elétrons dos emissores; pela lente magnética que focaliza o feixe de elétrons que passa pela grade; e pela amostra, cuja função trabalho será medida, ou a tela de fósforo para verificar a emissão de elétrons.

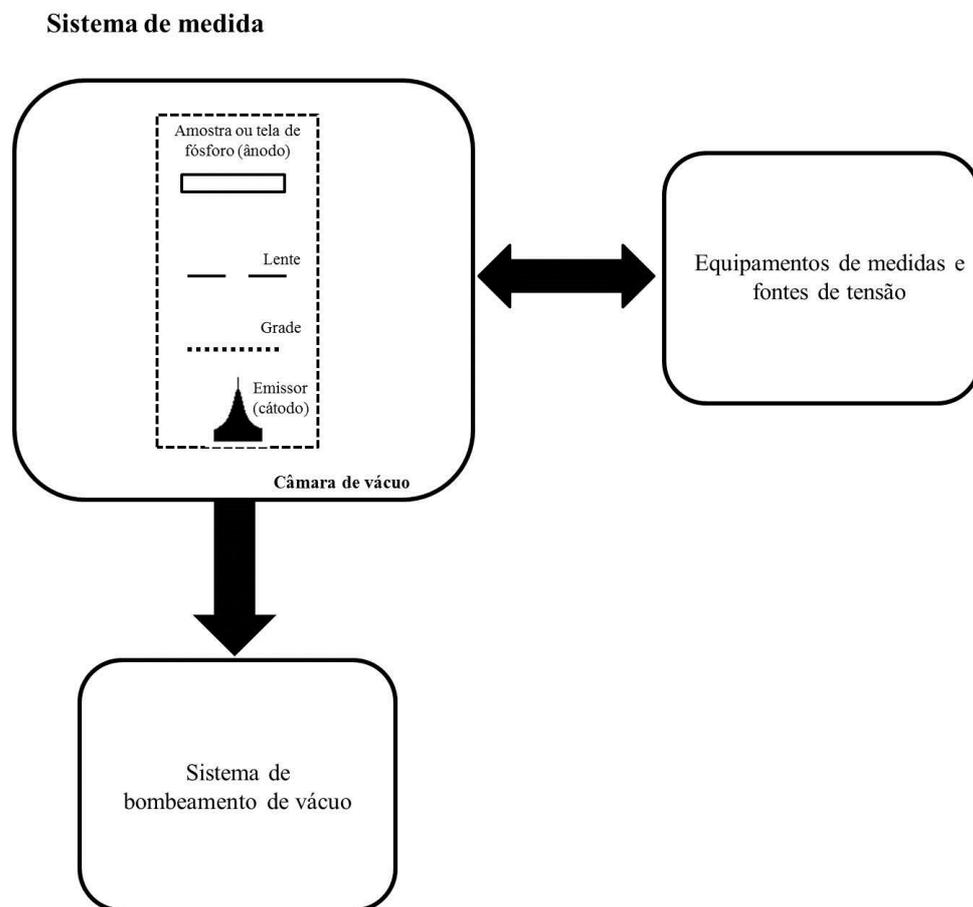


Figura 1. 3 - Diagrama de blocos simplificado do sistema de emissão de elétrons por campo elétrico com potencial de retardo.

As principais etapas deste trabalho foram:

- Projeto e construção do sistema de caracterização elétrica FERP que opera em ultra alto vácuo e permite a determinação da função trabalho de materiais;

- Desenvolvimento do processo de fabricação e tratamento térmico de pontas de tungstênio;
- Desenvolvimento do procedimento de colocação dos emissores de CNTs em fios de tungstênio;
- Projeto e construção de um microscópio por emissão de campo (FEM) utilizado para analisar os emissores de elétrons;
- Caracterização elétrica dos emissores de elétrons;
- Validação do sistema de medida de função trabalho através da caracterização de filmes finos.

Foi projetado e construído um outro sistema para avaliar as fontes emissoras de elétrons, o sistema de microscopia por emissão de campo (FEM), que permite estudar a emissão das pontas pelas imagens obtidas em uma tela de fósforo.

Apresentação do Trabalho

O presente texto está dividido em cinco partes. O capítulo 2 aborda a base teórica para análise dos resultados obtidos e descreve os conceitos básicos de função trabalho, o princípio do método e o funcionamento do sistema de medida. Este capítulo apresenta também uma breve revisão bibliográfica sobre a teoria de emissão de elétrons, a comparação de diversas fontes emissoras, os fundamentos teóricos de CNTs, a microscopia por campo elétrico (FEM) e a caracterização elétrica.

O capítulo 3 apresenta a parte experimental do trabalho, onde são detalhadas as partes que compõem os sistemas FERP e FEM, além de apresentar a descrição de todas as etapas associadas com a preparação das fontes emissoras de elétrons.

No capítulo 4 apresentam-se as análises de dados e os principais resultados alcançados. No capítulo 5 apresenta-se a conclusão, ressaltando os trabalhos futuros que poderão ser desenvolvidos utilizando toda a infraestrutura e os procedimentos desenvolvidos.

O desenvolvimento deste trabalho resultou na publicação de um capítulo de livro, duas publicações em periódicos internacionais indexados, uma submissão em periódico internacional indexado (ainda pendente), três apresentações orais em congressos científicos internacionais e nacionais, com uma menção honrosa, e dez apresentações na forma de pôster em congressos científicos internacionais e nacionais. Os detalhes das publicações são apresentados a seguir:

Publicações

- Capítulo de livro:

- “Review of Field Emission from Carbon Nanotubes: Highlighting Measuring Energy Spread”. M. H. M. O. Hamanaka, V. P. Mammana, P. J. Tatsch. NanoCarbon 2011: *Selected Works from the Brazilian Carbon Meeting 1*, 1-32 (2012)

- Artigos publicados em periódicos internacionais indexados:

- “Field emission retarding potential using carbon nanotube emitters M. H. M. O. Hamanaka, F. F. Dall’Agnol, D. den Engelsen, V. L. Pimentel, P. J. Tatsch and V. P. Mammana. *Journal of Vacuum Science and Technology* (submetido).
- “Combined effect of nitrogen doping and nano-steps on microcrystalline diamond films for improvement of field emission”. U. Mengui, R. A. Campos, K. A. Alves, E. F. Antunes, M. H. M. O. Hamanaka, E. J. Corat and Mauricio R Baldan. *Applied Surface Science* (2015), 334, 222-226.
- “Field emission from hybrid diamond-like carbon and carbon nanotube composite structures”. H. Zanin, P. W. May, M. H. M. O. Hamanaka and E. J. Corat. *Applied Materials Interfaces* (2013), 5 (23), 12238- 12243.

- Trabalhos publicados em anais de congressos nacionais e internacionais:

- Apresentação Oral (*Invited lecture*)

- “Exfoliated Vertically Aligned Carbon Nanotubes (VACNT-GO): its Applications and its Composites with Diamond and Diamond-Like Carbon”. **E. J. Corat**, H. Zanin, A. O. Lobo, E. Saito, E. F. Antunes, C. M. de Lima, M. H. M. O. Hamanaka, V. J. Trava-Airoldi. *In: XIII Brazilian MRS Meeting - XIII SBPMat Brazil*, João Pessoa (2014).
- “Study of adsorbed gases in the system of field emission microscopy”. **M. H. M. O. Hamanaka**, M. O. Silva, A. C. Paulo, F. F. Dall’Agnol, T. E. A. Santos, V. P. Mammana and P. J. Tatsch. *In: X Brazilian MRS Meeting – X SBPMAT Brazil*, Gramado (2011).

- “Study of Carbon Nanotubes by Field Emission”. **M. H. M. O. Hamanaka**, M. O. Silva, A. C. Paulo, F. F. Dall'Agnol, T. E. A. Santos, V. P. Mammana and P. J. Tatsch. *IX Encontro sobre Diamante Carbono Amorfo, Nanotubos e Materiais Relacionados*, Pelotas (2011).

- Pôster

- “Use of field emission microscopy-FEM as a tool for characterization of metallic tips and films” M. H. M. O. Hamanaka, V. L. Pimentel and P. J. Tatsch. *VIII Congresso de Microscopia dos Materiais*, Campinas, SP (2014).
- “Thin films characterization by field emission” M. H. M. O. Hamanaka, V. L. Pimentel, P. Paredez, V. N. Hamanaka, T. E. A. Santos and P. J. Tatsch. *LatinDisplay*, Rio de Janeiro, RJ (2014).
- “Study of materials properties using a field emission system”. M. H. M. O. Hamanaka, V. L. Pimentel, F. T. Degasperi and P. J. Tatsch. *XXXIV CBRAVIC I Iberoamerican Congress on Surface, Materials and Vacuum Applications*, Natal, RN (2014).
- “Vacuum system to tungsten tips treatment and field emission microscopy – FEM” V. L. Pimentel, I. L. Oliveira, J. Peressinotto, M. H. M. O. Hamanaka and F. T. Degasperi. *XXXIV CBRAVIC I Iberoamerican Congress on Surface, Materials and Vacuum Applications*, Natal, RN (2014).
- “Enhancement field emission from multi wall carbon nanotube oxidized”. C. M. de Lima, J. R. Moro, M. H. M. O. Hamanaka, V. J. Trava-Airoldi, E. J. Corat. *XII Brazilian MRS Meeting – XII SBPMat*, Campos do Jordão, SP (2013).
- “Field emission System with Vertical Axis Adjustment”. M. H. M. O. Hamanaka, T. E. Santos, J. Peressinotto, V. P. Mammana and P. J. Tatsch. *XXXII CBRAVIC - LatinDisplay*, Itajubá, MG (2011).
- "Study of Different Types of Carbon nanotubes by Field Emission". M. H. M. O. Hamanaka, M. O. Silva, A. C. Paulo, T. E. A. Santos, V. P. Mammana, P. J. Tatsch. *XXXII CBRAVIC - LatinDisplay*, Itajubá, MG (2011).

- “Preparation and Characterization of Carbon Nanotubes Films”. V. S. T. Peressinotto, V. C. Nogueira, F. Ely, M. H. M. O. Hamanaka, P. Paredez, S. S. Mammana, V. P. Mammana. *IX Brazilian MRS Meeting – IX SBPMAT Brazil*, Ouro Preto, MG (2010).
- “Preparation of Carbon Nanotube Field Emission Film by Electrophoretic Deposition”. M. O. Silva, M. H. M. O. Hamanaka, A. C. Paulo, V. S. T. Peressinotto, T. E. A. Santos, V. P. Mammana. *IX Brazilian MRS Meeting – IX SBPMAT Brazil*, Ouro Preto, MG (2010).

CAPÍTULO 2

Fundamentos teóricos

Neste capítulo apresenta-se o funcionamento dos sistemas de caracterizações FERP e FEM, e um resumo da formulação teórica necessária para o entendimento da emissão de elétrons. Também são abordados os nanotubos de carbono apresentando suas principais características como material e fonte de elétrons, e detalhes importantes utilizados nas caracterizações elétricas e no tratamento de dados.

1. Potencial de retardo em emissão por campo elétrico (FERP)

O primeiro trabalho de potencial de retardo em emissão por campo elétrico foi apresentado por Henderson e Badgley em 1931 (STRAYER, MACKIE e SWANSON, 1973) e posteriormente Holscher (HOLSCHER, 1966) que desenvolveu o método para medir a função trabalho de metais e semicondutores baseado no fato dos elétrons emitidos por campo elétrico terem uma energia bem definida, o que permite a determinação da altura da barreira de potencial, ou seja, a função trabalho do coletor, quando esses elétrons superam a região do campo de retardamento (HOLSCHER, 1966).

1.1. Princípio do método

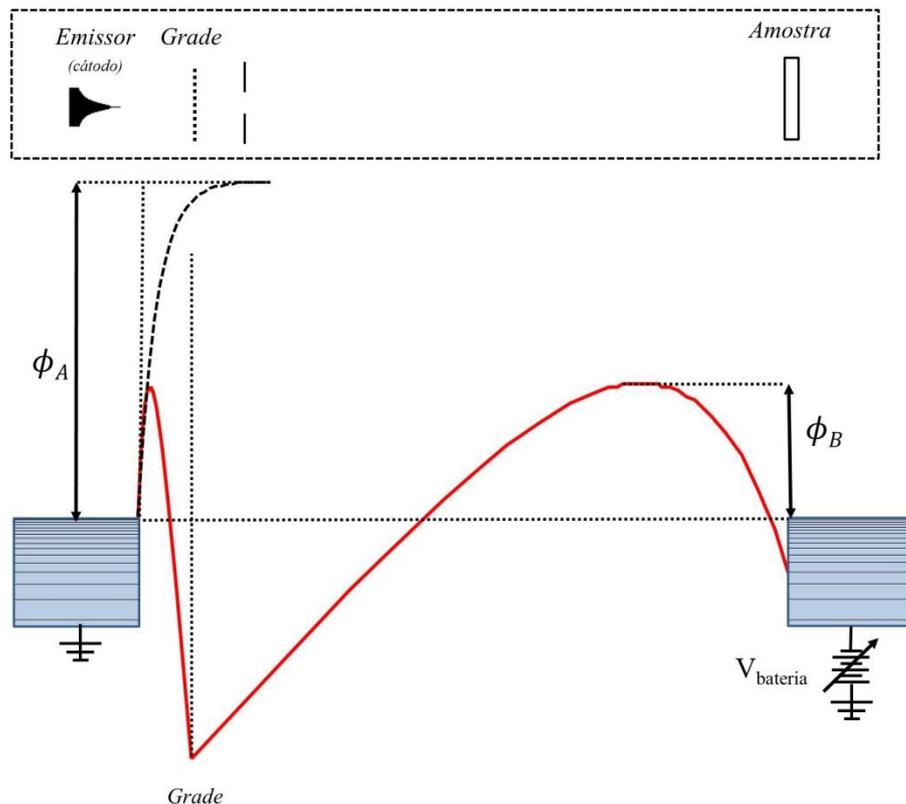
A medida da função trabalho é baseada em um sistema que utiliza os elétrons emitidos e submete o feixe a um potencial de retardo. Para entender o método, inicialmente supõe-se que dois metais, A (emissor) e B (coletor), estão ligados eletricamente. Neste caso, pode-se afirmar que os potenciais eletroquímicos dos elétrons nos dois metais serão iguais, ou em termos do modelo de Fermi, significa que a energia de Fermi (E_F) em ambos os metais estão no mesmo nível. Entre os eletrodos existe uma grade metálica, cujo potencial tem a função de extrair e fornecer energia cinética aos elétrons liberados pelo emissor.

Supondo agora que o metal A, emissor, de potencial V_A e função trabalho ϕ_A , é uma ponta que está submetida a um campo elétrico da ordem de 10^7 a 10^8 V/cm (GOOD e MÜLLER, 1956), em relação à grade de aceleração, e que os elétrons podem tunelar através da sua barreira de potencial (lembrando que os elétrons originam-se principalmente de níveis de energia perto do nível de Fermi). Então após passarem através da grade de aceleração, os elétrons são retardados na região entre o ânodo e o metal B, convertendo a sua energia

cinética em energia potencial. Neste caso os elétrons emitidos por efeito de campo no metal A, com uma energia igual à energia de Fermi, não podem atingir B, porque existe uma barreira de potencial que é igual à função trabalho de B, ϕ_B (HOLSCHER, 1966). No entanto existem algumas condições que devem ser respeitadas para que essa condição seja verdadeira. Estas condições serão apresentadas no decorrer deste texto.

Inserindo-se uma bateria entre a ponta A e o metal B, de tal modo que o potencial de B seja reduzido para a condição de $\Delta V \geq \phi_B$, os elétrons do nível de Fermi de A podem entrar no metal B, dando origem a uma corrente no circuito. Assim pode-se obter a função trabalho do metal B. Esta situação é representada esquematicamente na Figura 2.1, sendo que neste exemplo o metal B é definido como amostra.

A corrente de coletor (metal B, amostra) é medida como uma função da diferença de tensão aplicada entre o coletor e o emissor ($\Delta V = V_B - V_A$), sendo que para um ΔV igual à função trabalho ϕ_B do coletor deve ocorrer um aumento acentuado na corrente do metal B (HOLSCHER, 1966).



Fonte: (HOLSCHER, 1966)

Figura 2. 1 - Diagrama esquemático de energia potencial demonstrando o caso em que elétrons emitidos pelo emissor são coletados pela amostra produzindo uma corrente no circuito. O quadro tracejado exemplifica a montagem experimental.

Em uma montagem experimental, se os elétrons emitidos pelo campo elétrico se originassem apenas do nível de Fermi A, o aumento de corrente observado em B seria um corte retangular ideal abrupto. Na realidade, sempre existe alguma emissão a partir de níveis inferiores ao nível de Fermi, e para temperaturas acima de 0 K, ocorre também emissão acima do nível de Fermi (HOLSCHER, 1966). Neste caso, observa-se uma pequena alteração de corrente antes da mudança abrupta.

No sistema de FERP devem-se observar as linhas equipotenciais de campo, pois o momento perpendicular das linhas determina como o elétron irá atingir a superfície da amostra. No caso ideal todos os elétrons devem incidir normalmente à superfície do coletor (amostra) (STRAYER, MACKIE e SWANSON, 1973).

Existem alguns arranjos que permitem concentrar o feixe de elétrons de tal maneira que eles cheguem perpendicular à superfície do coletor, incidência normal, como acontece, por exemplo, quando se utiliza lentes eletrostáticas ou lentes magnéticas. Outros problemas que podem afetar os resultados da medida estão relacionados com a superfície da amostra, mais especificamente com a rugosidade e a orientação cristalográfica da superfície, conhecida como anisotropia da função trabalho que podem afetar a curva de potencial (HOLSCHER, 1966) (FALL, 1999).

2. Emissão de elétrons

A emissão de elétrons é definida como a liberação dos elétrons livres da superfície de um material gerada pela transferência de energia externa para estes elétrons. Em outras palavras, existe uma barreira de potencial (V_0) intrínseca do material que o elétron deve transpor para ser liberado; essa energia mínima é a função trabalho (ϕ).

2.1. Fonte de elétrons

Os tipos tradicionais de fontes de elétrons são a termoiônica, a por efeito Schottky e a por campo elétrico (FE), ou cátodo frio. Na Figura 2.2 está representado o diagrama de barreira de potencial dos tipos de fontes de elétrons. A fonte termoiônica começa a emitir quando um metal é aquecido até alcançar uma certa temperatura em que os seus elétrons tem energia suficiente para superar a barreira de potencial e serem liberados. No caso da fonte Schottky ocorre à combinação de energia térmica e de campo elétrico aplicado para que ocorra a liberação dos elétrons do metal. Finalmente, a emissão de elétrons por campo elétrico é obtida simplesmente submetendo o metal a um campo elétrico suficiente para que os

elétrons tunelem pela barreira de potencial (MANN, EL GOMATI, *et al.*, 2008) (CUI, ZOU, *et al.*, 2004).

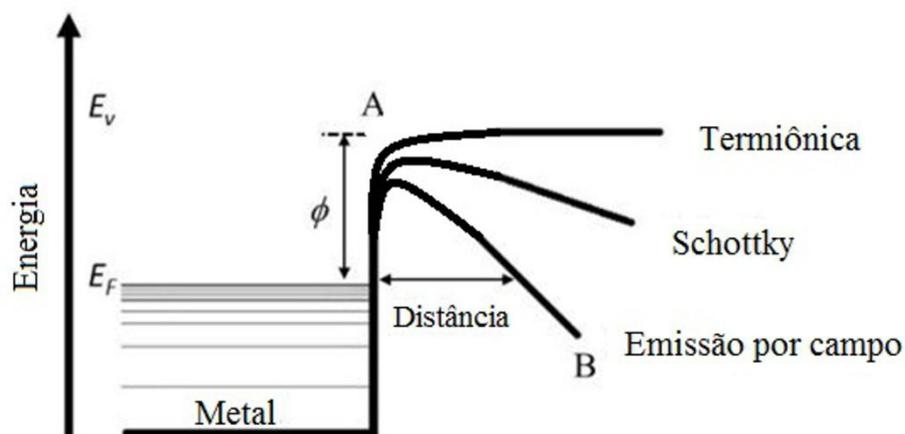


Figura 2. 2 - Diagrama do nível de energia de um metal à temperatura de zero absoluto com os diferentes tipos de emissão de elétrons.

A Tabela 2.1 compara as propriedades de alguns tipos de fontes emissoras de elétrons, para alguns materiais. Os parâmetros considerados são: tamanho da fonte virtual, que é área superficial de toda a região do emissor em que supostamente os elétrons são emitidos; energia de espalhamento, que é a faixa de energia que os elétrons são emitidos com diferentes intensidades; brilho, que é a razão da corrente pelo produto da área e o ângulo sólido da emissão da corrente; e estabilidade, que é a variação de corrente durante a emissão de elétrons. Além da temperatura de operação e tempo de vida.

Comparando as propriedades das fontes da tabela, pode-se concluir que na termoionica o tempo de vida é baixo, o tamanho da fonte virtual, e o espalhamento, são altos. A fonte Schottky oferece uma excelente estabilidade de emissão, mas com alto espalhamento de elétrons e alta dissipação térmica. As fontes de emissão a frio (FE) são utilizadas em aplicações onde a temperatura é um fator limitante no sistema ou quando é necessário o controle de espalhamento de energia, pois o espalhamento (0,2 a 0,3 eV) é baixo, porém com baixa instabilidade de emissão (4 a 6 %), no caso do tungstênio. Os emissores de CNTs têm boa estabilidade de emissão, alto brilho de feixe de elétrons e um baixo espalhamento de energia. Por conseguinte, reúnem as propriedades desejáveis para serem utilizados como fonte de elétrons para diversas aplicações (TEO, 2007).

Tabela 2. 1 - Comparação de diferentes propriedades de fontes de elétrons

Propriedades	Termoiônica (Tungstênio/LaB ₆)	Schottky (Tungstênio+ZrO)	FE Tungstênio	FE Nanotubo de carbono
Tamanho da fonte virtual (nm)	10.000	< 20	< 10	< 10
Energia de espalhamento (eV)	1	0,7	0,2 - 0,3	0,2 - 0,35
Brilho (A/m ² SrV)	10 ⁶ - 10 ⁷	10 ⁸	10 ⁸	10 ⁹
Instabilidade (%)	< 1	< 1	4 - 6	< 0,5
Temperatura de operação (°C)	1.500 - 2.100	1.500	25	25 - 400
Tempo de vida	100 - 1.000 horas	> 1 ano	> 1 ano	> 1 ano

Fonte: (TEO, 2007)

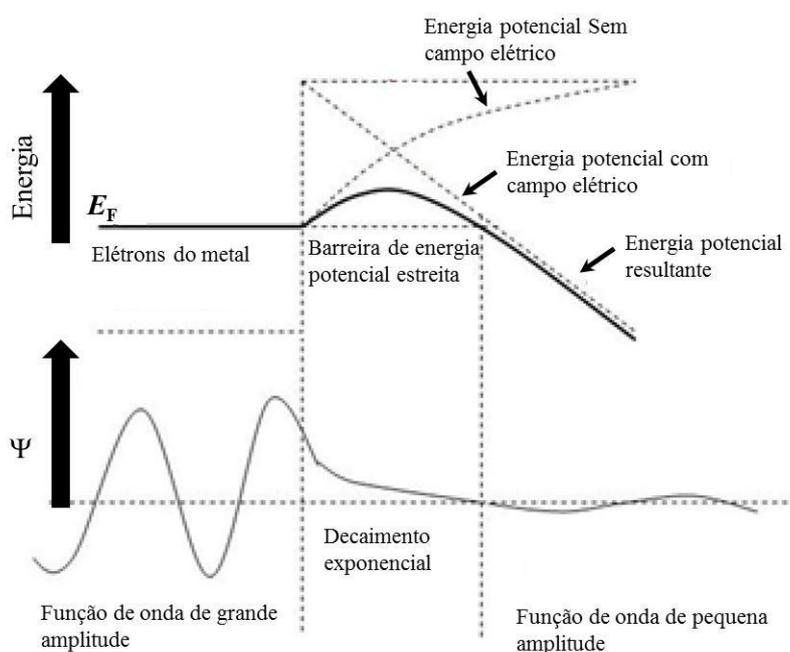
2.2. Teoria de emissão de elétrons por campo elétrico ou emissão a frio

A primeira emissão por efeito de campo é relatada por R. W. Wood em 1897 (WOOD, 1897), que observou as partículas carregadas emitidas a partir de um condutor submetido a um campo elétrico. Basicamente ele estudou a descarga elétrica entre dois eletrodos de platina. Desde então, vários pesquisadores investigaram esse fenômeno, na tentativa de explicá-lo. Somente em 1928 Fowler e Nordheim (FOWLER e NORDHEIM, 1928) desenvolveram a teoria de emissão por efeito de campo baseado no tunelamento quântico e na teoria de elétron livre de Sommerfeld (EISBERG e RESNICK, 1979).

No mesmo ano de 1928 Nordheim (NORDHEIM, 1928) propôs correções na teoria que propusera com Fowler (FOWLER e NORDHEIM, 1928), apresentando os efeitos de carga imagem sobre a barreira de potencial, ou seja, quando um elétron é ejetado para o vácuo, o campo elétrico na região externa ao metal se comporta como se existisse uma carga imagem dentro do metal, modificando a barreira de potencial. Essa carga imagem tem as mesmas características do elétron, porém, com polaridade contrária.

Pesquisadores analisaram a emissão de elétrons da superfície de metais com base numa interface metal-vácuo ideal, sob efeito de um campo elétrico, e observaram que existe uma probabilidade finita de elétrons serem encontrados no outro lado de uma barreira de potencial mesmo que os elétrons tenham energia total menor do que a energia da barreira de potencial. Este efeito é denominado de tunelamento (HUANG, MAU, *et al.*, 2000) (EISBERG e RESNICK, 1979). Na Figura 2.3 observa-se o diagrama de energia de um metal

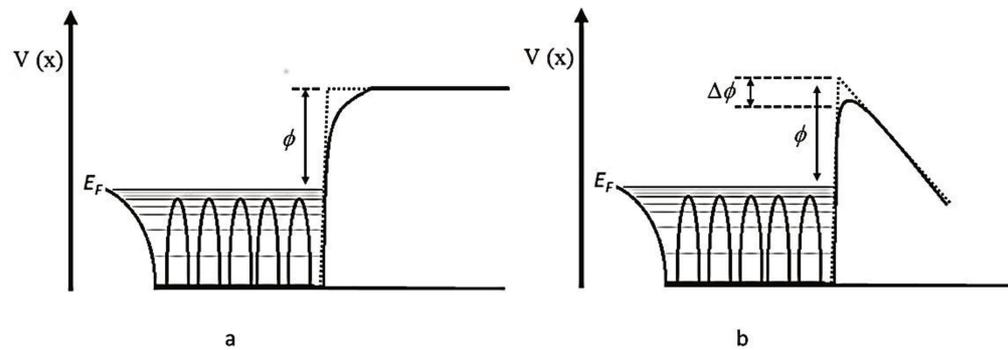
submetido a um campo elétrico, que permite que ocorra o tunelamento do elétron. O tunelamento é descrito pelo diagrama em função de onda Ψ ao longo do eixo x , que apresenta um decaimento exponencial na barreira de potencial, de acordo com a equação proposta por Schrödinger.



Fonte: (ANTUNES, 2007) e (HEMENWAY, HENRY e CAULTON, 1967)

Figura 2. 3 - Tunelamento de elétrons em campos elétricos muito altos.

Na Figura 2.4 observa-se a barreira de potencial de um metal e o que ocorre quando se considera o efeito da carga imagem, sendo que (a) representa a barreira de potencial eletrostático para a saída do elétron na ausência de campo elétrico e (b) sob efeito de um campo elétrico uniforme F . Para essa interface a função trabalho ϕ do metal é igual à diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível do vácuo (NORDHEIM, 1928).



Fonte: (NORDHEIM, 1928).

Figura 2. 4 - Diagrama de energia do metal para duas condições de acordo com Nordheim a) sem campo elétrico aplicado e b) com campo elétrico aplicado sendo a linha tracejada sem efeito da carga imagem.

Apesar da explicação do efeito de tunelamento dos elétrons sob o efeito de um campo elétrico intenso ter sido bem aceito, pesquisadores continuaram trabalhando no assunto ao longo do século XX. Em 1956 Murphy e Good (MURPHY e GOOD, 1956) propuseram uma teoria que descreve a corrente de emissão total em materiais metálicos a zero absoluto (0 K). Desde então, este é o modelo comumente utilizado em diversos trabalhos. Atualmente existem correções nesta teoria devido ao fator de amplificação (β) da superfície emissora que leva em consideração o aumento do campo elétrico causado pelo fator geométrico (SMITH, CAREY, *et al.*, 2005) (MAMMANA, 2000) (DALL'AGNOL e DEN ENGELSEN, 2013).

2.2.1. Equação de Fowler-Nordheim

A equação de Fowler-Nordheim relaciona a densidade de corrente de emissão com o campo elétrico aplicado à superfície, para uma dada função trabalho característica do material. O seu detalhamento é apresentado no Anexo A. Neste trabalho utiliza-se a expressão simplificada para a densidade de corrente:

$$J = 1,54 \times 10^{-6} \frac{F^2}{\phi} \exp \left[-6,83 \times 10^9 \frac{\phi^{3/2}}{F} \right] \quad 2.1$$

sendo ϕ a função trabalho e F o campo elétrico aplicado (DE JONGE e BONARD, 2004) (DE JONGE, ALLIOUX, *et al.*, 2004). O modelo é válido para as emissões de superfícies planas em 0 K, mas pode ser utilizado para descrever a emissão de campo de pontas finas até temperaturas de várias centenas de graus Celsius. Correções deste modelo são necessárias para pontas com superfícies com grandes curvaturas e pequenos raios. Uma correção adicional pode ser necessária no caso de nanotubos de carbono, pois a densidade de estados não é independente da energia em torno do nível de Fermi como nos metais reais (SAITO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1998).

2.2.2. Diagrama de Fowler-Nordheim

O diagrama de Fowler-Nordheim é utilizado para verificar o comportamento do emissor graficamente. A linearidade da curva demonstra que a emissão obedece à teoria de FN. A inclinação fornece os valores de função trabalho (ϕ) e o fator de amplificação de campo elétrico (β).

O diagrama de Fowler-Nordheim é obtido em termos da corrente total emitida (I) e a diferença de potencial (V_{dp}) entre o emissor e o coletor. A Figura 2.5 ilustra o gráfico Fowler – Nordheim (gráfico FN).

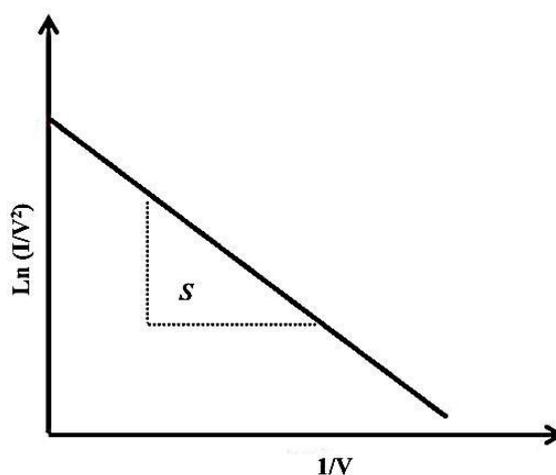


Figura 2. 5 – Exemplo do gráfico Fowler-Nordheim.

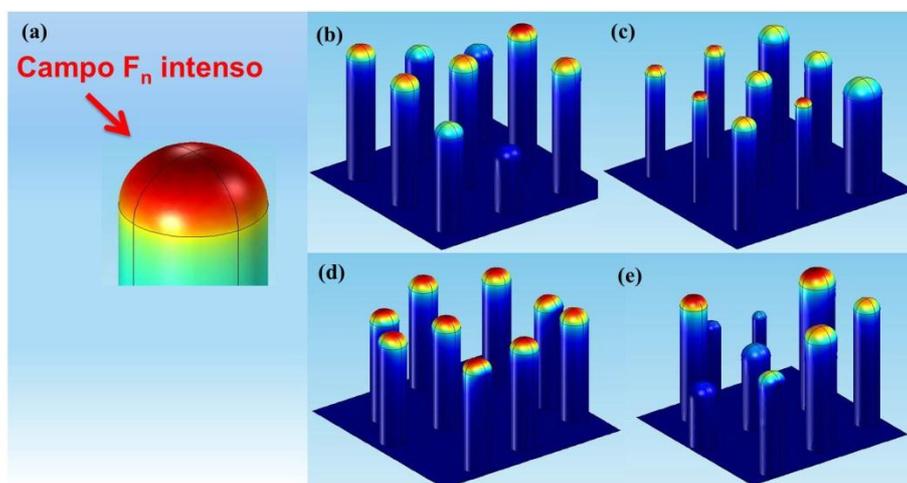
2.2.3. Fator de amplificação

Nesta seção serão abordados somente os fundamentos teóricos básicos para o cálculo do fator de amplificação de campo elétrico (β) aplicados aos resultados obtidos neste trabalho. A abordagem mais profunda deste tópico pode ser consultada no anexo B.

O β é introduzido na equação de Fowler-Nordheim para representar os efeitos de amplificação de campo devido à geometria da superfície do cátodo.

Na emissão de elétrons por campo elétrico tem-se o campo elétrico macroscópico e o campo elétrico local. O campo elétrico macroscópico (F_0) é o campo uniforme criado pela diferença de potencial entre o cátodo e ânodo. O campo elétrico local (F_n) é o campo não uniforme estimado sobre as estruturas emissoras no cátodo (BONARD, KIND, *et al.*, 2001) (WANG, PONCHARAL e HEER, 2002).

A Figura 2.6 mostra a simulação do F_n sobre estruturas emissoras entre duas placas paralelas. A figura a) é um exemplo de alta intensidade de campo elétrico local sobre uma estrutura emissora; na sequência são apresentadas estruturas iguais, mas com uma característica diferente: b) altura; c) diâmetros; d) posicionamento e e) as três características anteriores aleatórias.

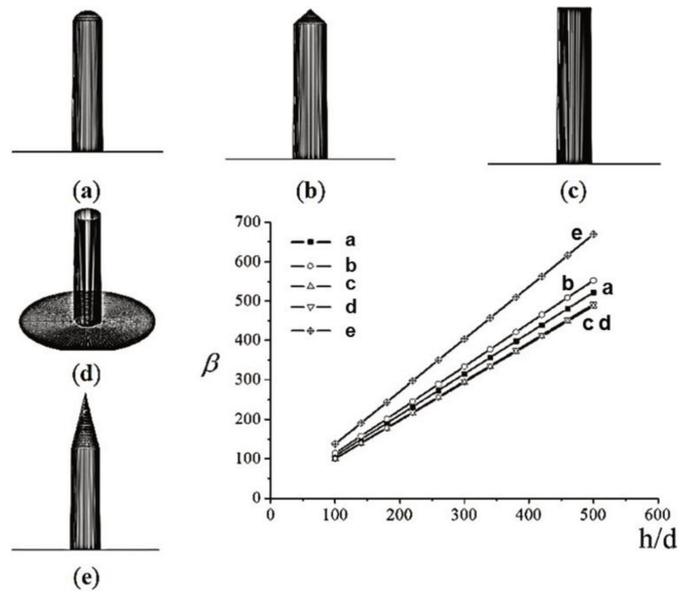


Fonte: (DALL'AGNOL e DEN ENGELSEN, 2013)

Figura 2. 6 – Simulação do campo elétrico local sobre estruturas emissoras semelhantes: a) alta intensidade de campo elétrico local sobre uma ponta; na sequência são apresentadas estruturas iguais, mas com uma característica diferente b) altura; c) diâmetros; d) posicionamento e e) as três características anteriores aleatórias.

A Figura 2.7 mostra a simulação de comportamento do fator de amplificação para estruturas com diferentes razões de aspectos (anexo C). Os maiores fatores de amplificação

ocorrem para as estruturas emissoras com maiores razões de aspecto, de acordo com o gráfico abaixo.



Fonte: (BOCHAROV e ELETSKII, 2013)

Figura 2. 7 – Simulação do fator de amplificação para estruturas emissoras, a maior amplificação ocorre para o caso (e) que tem a maior razão de aspecto.

O fator de amplificação é dado por:

$$\beta = \frac{F_p}{F_0} \quad 2.2$$

O campo elétrico efetivo na ponta emissora (F) pode ser expresso por:

$$F = \frac{\beta V}{d} \quad 2.3$$

sendo, β o fator de amplificação para uma determinada diferença de potencial aplicada V. Substituindo na equação 2.1, tem-se que:

$$J = 1,54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 E^2}{\phi} \exp \left[-6,83 \times 10^9 \frac{\phi^{3/2}}{\beta F} \right] \quad 2.4$$

chamada de equação modificada de FN.

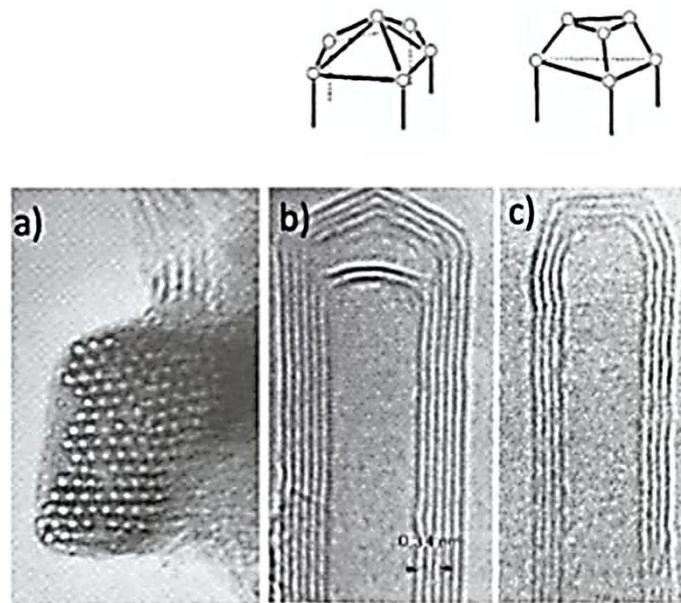
Desta forma é possível calcular o valor de β através do coeficiente linear do gráfico de FN, obtido para uma distância (d) entre o ânodo e cátodo (ALI, KUMAR, *et al.*, 2014):

$$\beta = -6,83 \times 10^9 \frac{\phi^{3/2} d}{V} \quad 2.5$$

sendo, V dado pelo coeficiente angular do gráfico FN. Entretanto nesta equação (2.5) é necessário conhecer a função trabalho do material para definir o fator de amplificação.

3. Nanotubos de Carbono

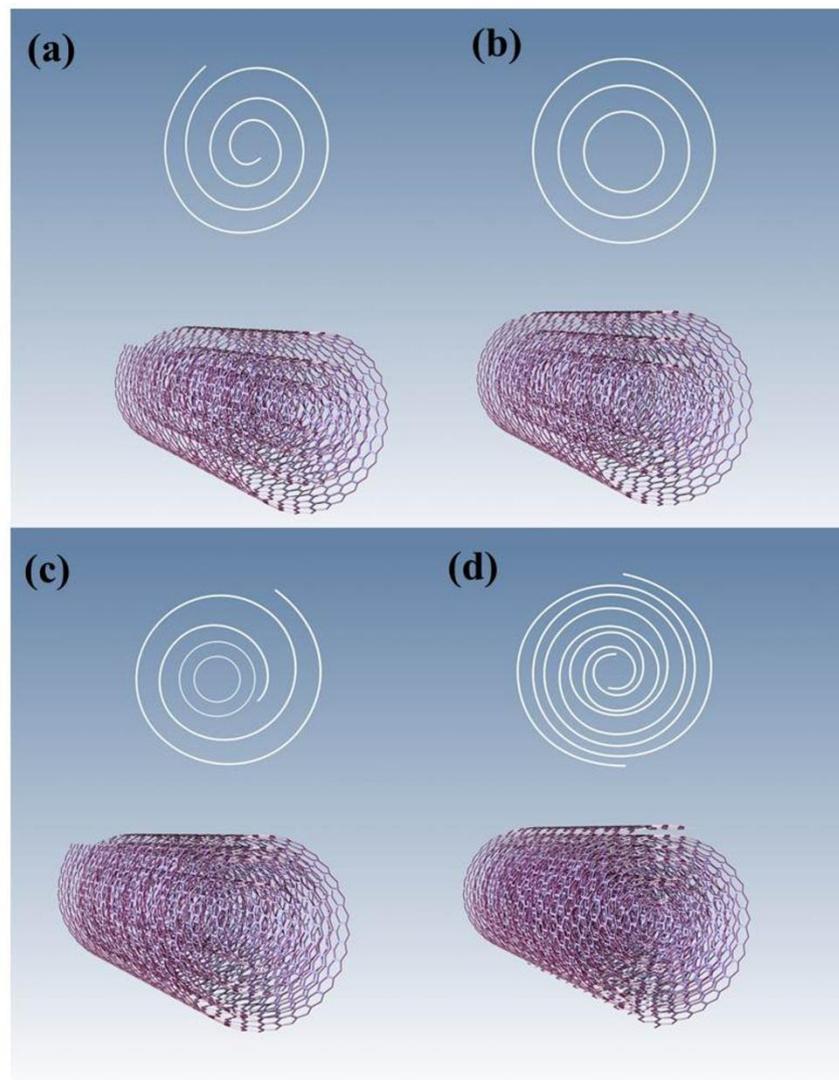
Os nanotubos de carbono (CNT) foram descobertos por Iijima em 1991 (IJIMA, 1991) e são compostos por uma ou mais folhas de grafeno (que é uma camada de átomos de carbono composta de estruturas hexagonais distribuídas num plano), enroladas de modo a formar um cilindro oco com extremidades fechadas ou abertas. Existem dois tipos de nanotubos de carbono: os de parede única (SWNT), mostrado na Figura 2.8a, constituído de uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica em torno do eixo do tubo (SAITO, HAMAGUCHI, *et al.*, 1997) (RINZLER, HAFNER, *et al.*, 1995) (HEER, CHATELAIN e UGARTE, 1995) (COLLINS e ZETTL, 1996), e o de múltiplas paredes (MWNT), que consiste em vários tubos concêntricos de grafeno enrolados de forma cilíndrica em torno do eixo do tubo com um espaçamento interlamelar de 0,334 - 0,340 nm, como mostrado na Figura 2.8b e c (HARRIS, 1999).



Fonte: (HARRIS, 1999).

Figura 2. 8 - Microscopia Eletrônica de Transmissão de alta resolução (HRTEM) de nanotubos de carbono: a) SWNT, geralmente são observados agrupados na forma de rope (corda), b) e c) MWNT (IJIMA, 1991) com o desenho correspondente do topo, que indicam as posições aproximadas dos anéis de carbono em cada caso.

A estrutura do MWNT apresenta duas formas básicas de arranjos: o *swiss-roll* (rocambole), que consiste em uma folha de grafeno enrolada de forma cilíndrica, de modo a formar diversas camadas em volta do eixo central, e o *russian doll*, que consiste em folhas de grafeno enroladas de modo a formar diversas camadas em volta do eixo central. A partir destes dois arranjos básicos é possível ilustrar outras variações como a *papier maché*, que é formada pela composição do *swiss-roll* com o *russian doll*, sugeridos por Zhou e col. (1994) (ZHOU, FLEMING, *et al.*, 1994), e o modelo de Amelinckx e col. (1995) (HARRIS, 1999), que é formado por pelo menos dois *swiss-roll* concêntricos. Estas estruturas são mostradas na Figura 2.9.



Fonte: (HARRIS, 1999).

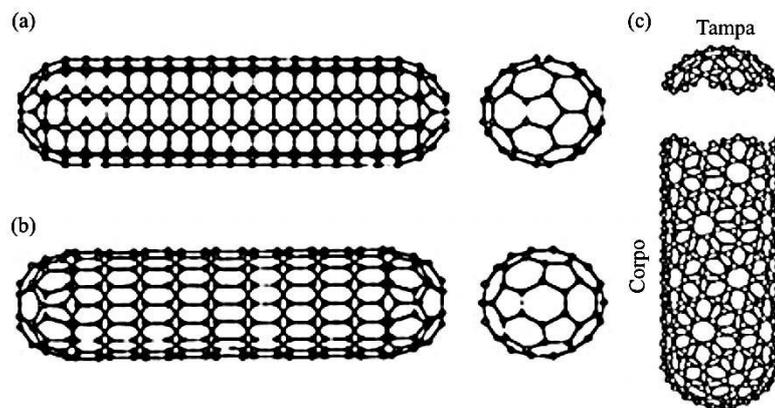
Figura 2. 9 - Desenhos esquemáticos da vista superior e em ângulo de arranjos de MWNT sendo: a) *swiss roll*, b) *russian doll* c) *papier mâché* sugerido por Zhou e col. (ZHOU, FLEMING, et al., 1994) e d) modelada por Amelinckx col. (1995).

A classificação dos nanotubos está relacionada com a direção em que a folha de grafeno é enrolada e pode ser descrita pelo vetor quiral com índices (n, m) , podendo ser a sua simetria aquiral e quiral. No caso de nanotubo de carbono aquiral tem-se sua imagem especular idêntica à original, existindo apenas dois casos mostrados na figura; *armchair* (Figura 2.10a) onde o ângulo quiral θ é igual a 30° e os índices $n = m \neq 0$ e *zigzag* (Figura 2.10b) onde $\theta = 0^\circ$ e $m = 0$ e $n \neq 0$. No caso de nanotubos quirais a imagem especular

não pode ser sobreposta a original, ou seja, o ângulo $0^{\circ} \leq \theta \leq 30^{\circ}$ e $n \neq m \neq 0$ (VARGAS, 2009).

O comprimento dos SWNT e MWNT são geralmente acima de 1 micrón e o diâmetro varia de 1 nm (SWNT) a 50 nm (MWNT). Os CNTs podem ser fechados em ambas às extremidades com tampas de fulereno como meias esferas ou os tubos podem ser abertos numa extremidade ou em ambas as extremidades e podem ter características de semicondutores ou de condutores como os metais (HARRIS, 1999).

Na Figura 2.10 observam-se os desenhos esquemáticos de alguns exemplos de nanotubos de carbono.



Fonte: (HARRIS, 1999) (SAITO, FUJITA, et al., 1992).

Figura 2. 10 - Desenhos esquemáticos de nanotubos de carbono: a) armchair; b) zig-zag. e c) quiral com tampas hemisféricas em ambas as extremidades (SAITO, FUJITA, et al., 1992).

As propriedades dos CNTs, tanto os de parede simples como os de paredes múltiplas, são particularmente interessantes para aplicações em emissão de elétrons por efeito de campo (SAITO, HAMAGUCHI, et al., 1997) (RINZLER, HAFNER, et al., 1995) (HEER, CHATELAIN e UGARTE, 1995) (COLLINS e ZETTL, 1996). O potencial destes materiais como emissores tem sido demonstrado desde os primeiros trabalhos desenvolvidos nesta área, que verificaram a possibilidade de extração de elétrons empregando campos elétricos baixos (HEER, CHATELAIN e UGARTE, 1995).

3.1. Mecanismo de emissão de elétrons através de nanotubos de carbono

O estudo do mecanismo de emissão de nanotubos de carbono permite compreender o funcionamento desse material como fonte de elétrons. Os primeiros artigos sobre as propriedades dos CNTs descrevem que a emissão ocorre em campos elétricos baixos, com altas densidades de corrente e com boa estabilidade de emissão em comparação com os emissores metálicos em diversos dispositivos (BONARD, KIND, *et al.*, 2001). Apesar de ser um material muito pesquisado, a distribuição de energia dos elétrons emitidos dos tubos ainda não foi bem esclarecida, mas esse fato não impede que as fontes de elétrons de CNTs continuem oferecendo várias características atraentes, tais como boa estabilidade à variação de temperatura e baixa energia de espalhamento (0,2 - 0,3 eV) (MANN, EL GOMATI, *et al.*, 2008) (LEOPOLD, ZIK, *et al.*, 2001) (XU e EJAZ HUQ, 2005).

Em 1995, Rinzler e colaboradores (RINZLER, HAFNER, *et al.*, 1995) propuseram que a maior eficiência de emissão seria dos MWNTs com pontas abertas (OBRAZTSOV, VOLKOV, *et al.*, 1999) (OBRAZTSOVA, BONARD, *et al.*, 1999). Obraztsov e colaboradores (OBRAZTSOV, VOLKOV, *et al.*, 1999) propuseram que os MWNTs abertos apresentam ligações atômicas tipo sp^3 , o que diminuiria a altura da barreira de potencial e explicaria as baixas funções trabalho estimadas, e portanto a maior eficiência de emissão descrita por alguns autores.

Nas observações experimentais é possível considerar que os elétrons são emitidos a partir de estreitos níveis de energia devido a estados localizados na tampa do nanotubo (DE PABLO, HOWELL, *et al.*, 1999). Essa consideração foi obtida pelos cálculos teóricos que foram confirmados experimentalmente utilizando o microscópio de tunelamento de varredura (STM) em medições com MWNTs (CARROLL, REDLICH, *et al.*, 1997) e SWNTs. A largura a meia altura de banda (FWHM) desses estados e a sua separação estão de acordo com os valores medidos para a emissão de luz e com a distribuição de energia de emissão por campo (FEED) para medidas realizadas a temperaturas de 20 °C a 600 °C (DEAN, GROENING, *et al.*, 1999).

Na hipótese de considerar que os elétrons são emitidos a partir de estreitos níveis de energia devido a estados localizados na tampa do nanotubo, é necessário considerar dois pontos:

- a) caso vários níveis de energia contribuam na emissão de elétrons, o nível mais próximo ocupado com a energia de Fermi irá fornecer quase todos os elétrons

emitidos e este nível é fortemente dependente da configuração atômica, ou seja, as correntes emitidas a partir de um nanotubo terão grande probabilidade de ser diferente de outro nanotubo (BONARD, KIND, *et al.*, 2001).

- b) observar as densidades de portadores em cada estado, pois a corrente de emissão de campo é diretamente dependente da densidade de portadores (BONARD, KIND, *et al.*, 2001).

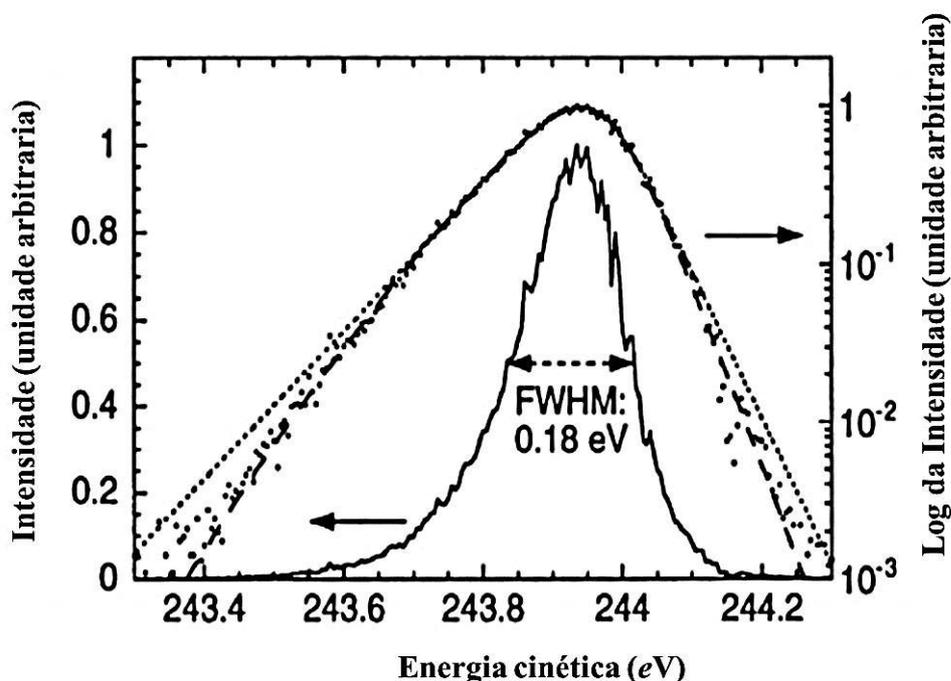
Dean e col. (DEAN e CHALAMALA, 2000) (DEAN, VON ALLMEN e CHALAMALA, 1999) sugerem que a emissão elétrica por nanotubos é mais complexa do que a emissão por pontas metálicas, devido aos resultados observados pela FEED serem bem mais estreitos e apresentarem picos adicionais. No caso do estudo de SWNT, identificaram-se dois regimes de emissão, que são dependentes do campo elétrico e da temperatura aplicada, denominados de tunelamento ressonante e de emissão intrínseca.

Regime de tunelamento ressonante: ocorre quando os elétrons tunelam através de um adsorbato. No caso descrito por Dean e col., os adsorbatos são moléculas de água. Estas moléculas são desorvidas em altos campos elétricos, pelas correntes emitidas ou em temperaturas superiores a 400 °C.

Regime de emissão intrínseca: ocorre quando a emissão é intrínseca de tubo limpo, sem adsorbatos. Este caso apresenta uma menor corrente emitida para tensões comparáveis com o regime de tunelamento ressonante, além de apresentar uma enorme redução de flutuações na corrente emitida. A origem destes regimes intrínsecos ainda não é clara, mas o mecanismo de emissão envolve provavelmente estados eletrônicos não metálicos, como os estados de emissão de campo acima do nível de Fermi (BONARD, KIND, *et al.*, 2001).

As considerações citadas nos artigos são observadas diretamente pela forma específica da distribuição dos elétrons prevista pela teoria Fowler-Nordheim. Os picos com altas e baixas energias em torno do nível de Fermi, com distribuições exponenciais, são dependentes da temperatura e da inclinação da barreira de tunelamento (GADZUK e PLUMMER, 1973). Qualquer desvio da forma metálica é devido aos adsorbatos ou a densidade de estados (DOS) não metálicos como mostra a Figura 2.11. Portanto a FEED pode ser utilizada para obter informação sobre a DOS assim como para determinar ϕ . A Figura 2.11 mostra uma distribuição típica de energia obtida a partir de um filme de MWNT. Neste caso o FWHM é

de 0,18 eV, sendo que a média para 10 amostras foi de 0,2 eV (BONARD, SALVETAT, *et al.*, 1999).

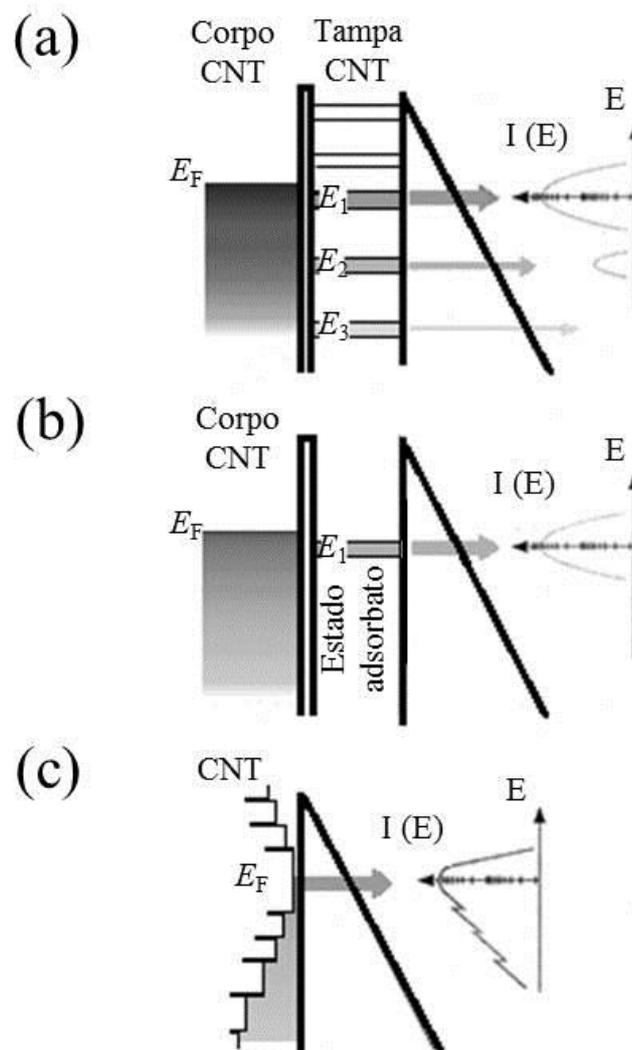


Fonte: (BONARD, SALVETAT, *et al.*, 1999).

Figura 2. 11 - Espectro de energia de elétrons emitidos por campo elétrico obtido em um filme MWNT apresentando um único pico. A linha pontilhada apresenta a distribuição FN e a linha tracejada uma banda de Gauss de estados

O primeiro resultado da medida FEED foi apresentado por Heer col. em 1995 (HEER, CHATELAIN e UGARTE, 1995), que observou um pico estreito de 0,21 eV, utilizando um filme de MWNT. Os resultados obtidos posteriormente sugerem que os elétrons são emitidos a partir de bandas de energia entre 0,2 e 0,4 eV de largura. Na Figura 2.12 são apresentados os modelos para a emissão propostos por Bonard (BONARD, KIND, *et al.*, 2001).

Loavall e col. em 2000 (LOVALL, BUSS, *et al.*, 2000) detectaram picos na cauda de baixa energia do espectro de FEED, utilizando um SWNT a temperatura ambiente, em 0,64 eV e 10,05 eV, abaixo da energia de Fermi. Estes picos foram atribuídos a singularidades na densidade de estado do nanotubo de carbono (SAITO, FUJITA, *et al.*, 1992) (WILDOER, VENEMA, *et al.*, 1998).



Fonte: (BONARD, KIND, et al., 2001).

Figura 2. 12 - Modelos para emissão de campo de nanotubos de carbono, mostrando as bandas de energia em diferentes partes dos nanotubos, a barreira de potencial e a correspondente FEED. (a) emissão através de bandas de energia correspondentes a estados eletrônicos localizados na ponta fechada do tubo, (b) tunelamento ressonante do adsorbato, (c) emissão de DOS típica de SWCNT metálico.

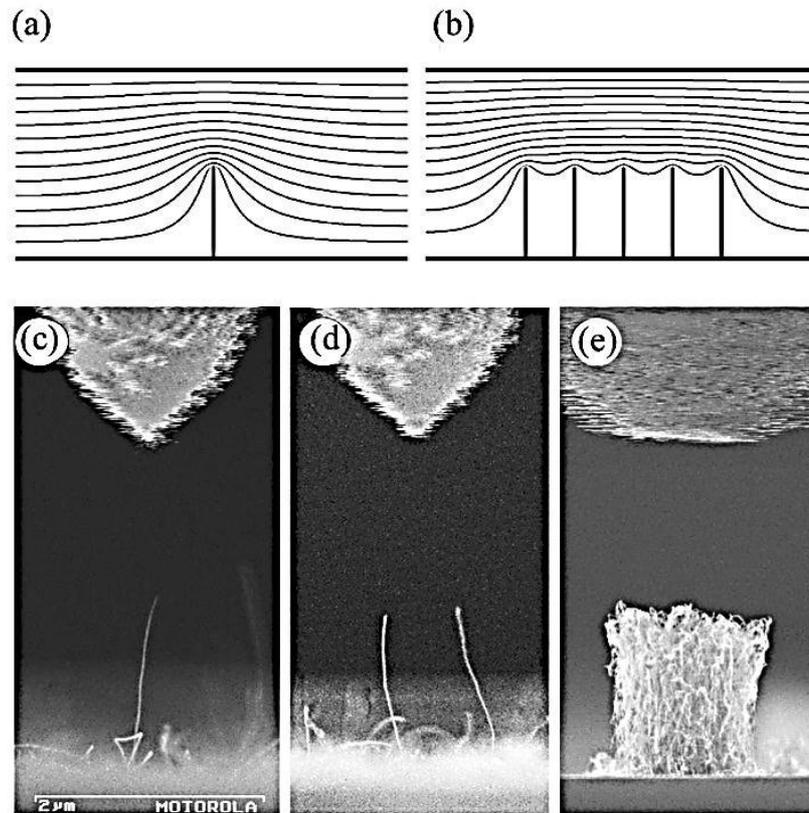
Conclui-se que a principal característica de emissão dos CNTs é a possibilidade de emissão para um baixo campo elétrico aplicado, mas alto campo elétrico local. Esta condição ocorre devido à baixa função trabalho ou o alto fator de amplificação (anexo B) dos nanotubos de carbono. Os resultados experimentais de Fransen e col. (1999) (FRASEN, VAN ROOY e KRUIT, 1999), Küttel e col. (1998) (KÜTTEL, GRÖNING, et al., 1998), Lovall e col. (2000) (LOVALL, BUSS, et al., 2000) obtidos no estudo da função de trabalho não são

conclusivos. Fransen e col. observaram uma ϕ de $7,3 \pm 0,7$ eV, no seu estudo com MWNT. Küttel e col. obtiveram 5 eV para um filme de MWNT obtido por deposição química a vapor (CVD) e 5,3 eV em um estudo subsequente com melhorias experimentais. Lovall e col. obtiveram um valor de 5,1 eV, mas neste caso para um SWNT. Em todos os estudos realizados não está claro se as funções de trabalho são diferentes para MWNTs ou SWNTs ou tubos fechados ou abertos. Uma observação clara resultante de medições de espectroscopia realizadas em filmes MWNT é que a função trabalho esta relacionada de forma significativa com a estrutura da superfície dos tubos e contaminantes (AGO, KUGLER, *et al.*, 1999), ou seja, as propriedades podem ser influenciadas de forma significativa pela síntese, pelos métodos de purificação dos CNTs e pela adsorção de gases (BONARD, KIND, *et al.*, 2001).

3.2. Características das emissões

3.2.1. Blindagem eletrostática

Vários estudos revelaram que o campo elétrico no topo dos emissores diminui com a diminuição da distância entre diversos emissores de mesmo comprimento posicionados em paralelo, mais exatamente para um espaçamento inferior a duas vezes a altura do nanotubo (BONARD, WEISS, *et al.*, 2001) (NILSSON, GROENING, *et al.*, 2000). Em outras palavras, o campo elétrico sobre um único nanotubo é maior do que quando são posicionados outros tubos perto deste, com um espaçamento inferior a duas vezes a sua altura, conforme mostrado na Figura 2.13 (GROENING, KUETTEL, *et al.*, 2000) (NILSSON, GROENING, *et al.*, 2000). Assim, a configuração ótima é a maior distância com a maior densidade de CNTs.

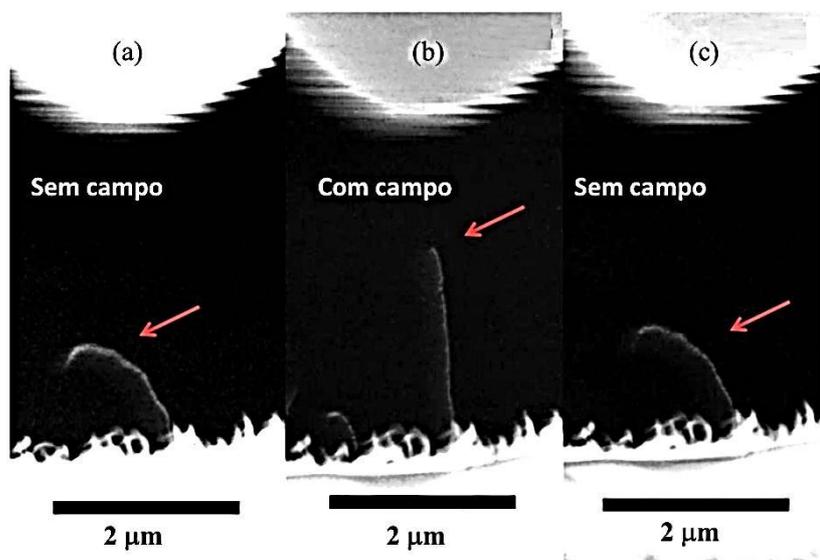


Fonte: (DE JONGE e BONARD, 2004).

Figura 2. 13 - a) Ilustração das linhas equipotenciais do campo eletrostático para um único CNT; b) Ilustração das linhas equipotenciais com cinco CNTs mostrando a blindagem eletrostática. As outras imagens são de três situações experimentais obtidas na microscopia eletrônica de varredura (MEV); c) Emissão observada aplicando 90 V, d) e e) Ambas as emissões observadas com 200 V.

3.2.2. Alinhamento do CNT com campo elétrico

A influência de um campo elétrico aplicado ao CNT pode ser observada na Figura 2.14. Em um primeiro momento o CNT está flexionado. Ao submetê-lo a um campo elétrico ele se alinha paralelamente às linhas de campo elétrico aplicado e ao cessar o campo elétrico, o CNT retorna a posição inicial (WEI, DEAN, *et al.*, 2001).



Fonte: (WEI, DEAN, et al., 2001).

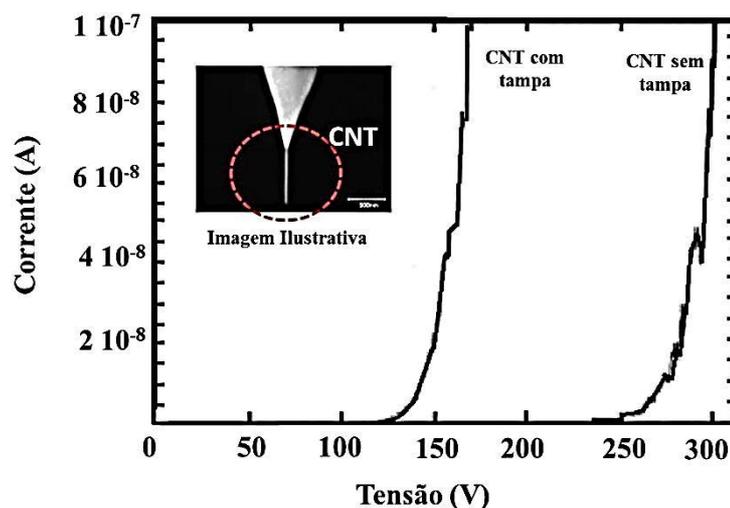
Figura 2. 14 - Imagens de MEV mostrando a influência do campo elétrico sobre o CNT: a) 0 V, b) 20 V e c) 0 V.

3.2.3. Corrente emitida

A corrente emitida por um nanotubo de carbono varia de acordo com o modelo de FN. Uma pequena variação no campo produz uma enorme diferença na corrente emitida. Além disto, qualquer alteração de parâmetros como comprimento, diâmetro do CNT e distância entre o cátodo e ânodo provoca alterações na corrente emitida.

Geralmente nos experimentos de emissão por campo elétrico é possível observar uma grande variação da corrente emitida. Uma solução para minimizar este problema de oscilação de corrente consiste em incluir um resistor de balastro adequadamente dimensionada em série com o emissor, de modo a produzir uma queda de tensão e assim minimizar esse problema.

Bonard e col. (BONARD, KIND, *et al.*, 2001) estudaram CNT com tampa e sem tampa, montados sobre fibras de ouro, e verificaram que os tubos abertos necessitam de cerca de duas vezes mais tensão se comparados com os tubos fechados, como mostra a Figura 2.15. Porém Saito e col. (SAITO, HAMAGUCHI, *et al.*, 1997) obtiveram resultados contrários, indicando que mais pesquisas são necessárias para se chegar a um resultado conclusivo (BONARD, KIND, *et al.*, 2001). Além disso, outro fator que provoca uma diminuição gradual do campo é a evaporação de gases dessorvidos no CNT (DEAN, BURGİN e CHALAMALA, 2001).



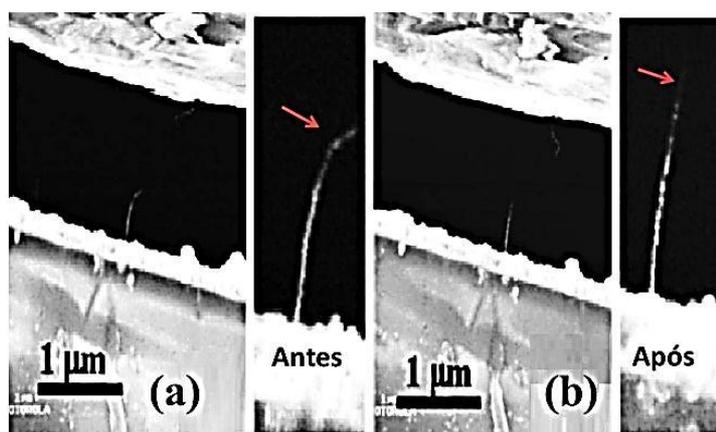
Fonte: (BONARD, KIND, et al., 2001).

Fonte da imagem ilustrativa: (MOTOYUKI).

Figura 2. 15 - Curvas de emissão de campo IxV para CNTs com tampa e sem tampa sobre fibras de ouro.

3.2.4. Redução de emissão

A redução de emissão normalmente ocorre devido a alterações mecânicas no emissor, como deflexões eletrostáticas ou tensões mecânicas, que podem causar alterações físicas no emissor, provocando uma diminuição na amplificação do campo elétrico. Outro exemplo são as correntes elétricas elevadas que podem danificar rapidamente um nanotubo. Este tipo de redução de emissão foi observado por Wei e col. em 2001 (Figura 2.16) (WEI, DEAN, *et al.*, 2001). Durante o estudo de emissão de elétrons foi observado o encurtamento do CNT ao longo do tempo. Em 2002, Wang e col. (WANG, PONCHARAL e HEER, 2002) relataram que as altas correntes provocaram danos nas paredes exteriores do MWNT durante o experimento de emissão.



Fonte: (WEI, DEAN, et al., 2001).

Figura 2. 16 - Imagens de MEV mostrando a deformação permanente do CNT após emissão de campo: a) imagem antes de emissão de campo; b) imagem obtida depois de emissão de campo e depois do CNT ser submetido a alto campo elétrico mostrando que o nanotubo ficou permanentemente posicionado na direção do campo.

Outro problema que pode gerar redução de emissão consiste na formação de arco elétrico (centelhas) entre o cátodo e o ânodo, geralmente causados por uma alta taxa de dessorção de gases localizados no ânodo ou cátodo que, ionizados, criam um canal de condução entre os eletrodos no início da emissão, pelo campo elétrico aplicado. Isto gera defeitos no emissor e, portanto, redução de emissão (GROENING, KUETTEL, *et al.*, 1996).

3.2.5. Flutuações

As flutuações da corrente emitida ao longo do tempo são causadas pelo comportamento exponencial de emissão de campo. Normalmente pequenas moléculas adsorvidas ou defeitos na tampa do CNT provocam ligeiras alterações no campo, o que resulta em grandes diferenças na corrente emitida (HAINFELD, 1977). Dean e col. observaram que em SWNT as flutuações desaparecem quase que completamente em correntes mais elevadas e atribuíram esse comportamento à presença de adsorbatos (provavelmente de água) na tampa (DEAN e CHALAMALA, 2000), o que gera um aumento da emissão de elétrons, em comparação com as tampas limpas, sem presença de adsorbatos (DE JONGE e BONARD, 2004).

Artigos relatam diversas maneiras de reduzir as flutuações de corrente de emissão. Dentre as mais comuns estão:

1. Aquecimento do emissor a 1000 K em ultra alto vácuo para remoção de moléculas ou impurezas (DEAN e CHALAMALA, 1999) (SAITO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1998) (YAGUCHI, SATO, *et al.*, 2001) (PURCELL, VICENT, *et al.*, 2002).
2. Colocação de uma resistência em série da ordem de mega ohms para regular a corrente (resistor de balastro).
3. A estabilização pode ser aumentada quando as emissões ocorrem em temperaturas entre 600 a 900 K, de modo que as moléculas absorvidas são continuamente expulsas do CNT (DE JONGE, 2004).

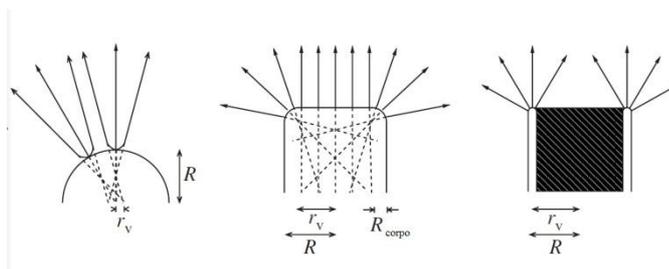
Além disso, na medida de emissão, o vácuo deve ser da ordem de 10^{-9} a 10^{-10} Torr (ultra alto vácuo) para melhorar a estabilidade e reduzir as flutuações causadas pela influência de oxigênio e água dessorvidas na superfície do nanotubo.

3.2.6. Brilho de fontes de elétrons

O brilho (B_r) é um parâmetro importante para analisar fontes de elétrons e indica a quantidade de corrente que pode ser observada num ponto, com uma determinada área, a partir de um certo ângulo sólido. Observa-se que B_r (equação 2.6) é dependente do raio da fonte virtual (r_v), da densidade de corrente angular dada por J' , e de V que é a diferença de potencial aplicada entre o nanotubo (cátodo) e o ânodo (DE JONGE e BONARD, 2004) (HAINFELD, 1977) (HAWKES e KASPER, 1996).

$$B_r = \frac{J'}{\pi r_v^2 V} \quad 2.6$$

A fonte virtual de um nanotubo emissor de elétrons é a área de origem dos elétrons dentro dos nanotubos de carbono (HAINFELD, 1977). A Figura 2.17 mostra alguns exemplos das trajetórias dos elétrons. Observa-se que r_v é menor para CNT com tampa (DE JONGE e BONARD, 2004).



Fonte: (DE JONGE e BONARD, 2004).

Figura 2. 17 - Ilustração das trajetórias de elétrons para: (a) Nanotubos com tampa esférica e raio R , (b) Nanotubos com uma tampa plana e (c) Nanotubos sem tampa.

3.3. Características mecânicas dos nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono estão entre os materiais mais fortes e resistentes da natureza, pois são formados por ligações do tipo sigma (σ). São flexíveis na direção normal à superfície, podendo ser torcidos em grandes ângulos sem apresentar danos a sua estrutura (MEYYAPPAN).

A medida de rigidez de um material sólido é dada pelo módulo de elasticidade ou módulo de Young, que no caso dos nanotubos carbono independe de sua quiralidade, mas é dependente de seu diâmetro, o valor do módulo decresce com o aumento do diâmetro do tubo. Cálculos teóricos mostram que o módulo de Young dessas nanoestruturas é da ordem de 1 TPa (1 TPa = 10^{12} Pa). Para se ter uma ideia, o módulo de Young do tungstênio é 400 GPa (1 GPa = 10^9 Pa) (MEYYAPPAN) (MATERIALS, 2013).

Outro parâmetro importante é a chamada tensão de resistência máxima que é o valor máximo de tensão que o material suporta antes de se deformar ou romper. Enquanto o tungstênio possui valor da ordem de 1725 MPa (1 MPA = 10^6 Pa) a tensão de resistência máxima de NTCs varia de 11000 MPa a 63000 MPa de acordo com o tipo, quiralidade e número de camadas (MEYYAPPAN) (MATERIALS, 2013).

4. Microscopia por emissão de campo – *Field Emission Microscopy* (FEM)

A microscopia por emissão de campo é uma técnica bem estabelecida, que tem sido usada desde a década de 50, apresentando imagens, normalmente, com resolução da ordem de angstroms. A montagem do sistema é simples, sendo necessário somente o emissor de elétrons,

que será estudado, uma grade para propiciar a emissão e uma janela recoberta com fósforo, que é um material que, quando exposto à radiação (feixe de elétrons), emite luz visível.

Porém, alguns cuidados devem ser observados, principalmente quanto à resolução da imagem que é dependente da espessura da camada de fósforo. Quanto maior o caminho da radiação, dentro da camada de fósforo, maior será a difusão através dos grãos do fósforo, ou seja, pior é a resolução da imagem formada.

Para entender a técnica de FEM é necessário relembrar alguns conceitos e o processo de emissão de luz de materiais luminescentes.

Os elementos são caracterizados pelo número de elétrons que possuem e estes são distribuídos em orbitais (estados de energia) que envolvem o núcleo atômico. Os estados de energia têm apenas determinados valores de raio e energia que são permitidos para os elétrons, chamados de estados discretos de energia ou estados quânticos (HEWITT, 2002). Os estados podem estar ocupados ou não por elétrons.

Um elétron mais afastado do núcleo possui uma energia potencial elétrica maior do que um elétron que esteja mais próximo ao núcleo, ou seja, um elétron mais distante do núcleo está em um estado de energia mais alto (HEWITT, 2002).

Quando o elétron, de alguma maneira, é promovido para um nível de energia mais alto, e vazio, diz-se que o átomo está excitado. A posição mais elevada do elétron é apenas momentânea, pois ele tende retornar a seu equilíbrio, estado de mais baixa energia. Quando o elétron retorna ao nível mais baixo de energia, ele emite um fóton com energia correspondente à diferença de energias entre os níveis quânticos envolvidos. O fóton pode ser entendido como um corpúsculo de pura energia ou uma partícula de luz, ejetada pelo átomo. A energia do fóton é diretamente proporcional a sua frequência (HEWITT, 2002) multiplicado pelo fator de proporcionalidade, constante de Planck h , descrito na equação 2.7.

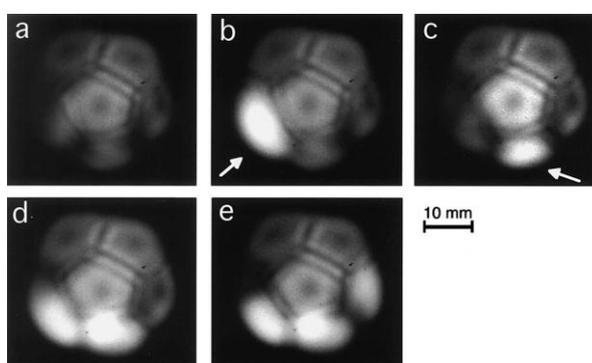
$$E = h \nu_f \quad 2.7$$

onde ν_f é a frequência.

A técnica de FEM é simples e permite a observação dos arranjos atômicos e o estudo do arranjo local dos átomos de superfícies emissoras (MÜLLER, 1956). No que diz respeito a trabalhos de FEM envolvendo nanotubos de carbono, Saito e col. (SAITO, HAMAGUCHI, *et al.*, 1997) observaram a ocorrência de pentágonos de carbono nas pontas do nanotubos de paredes múltiplas. Neste caso, os autores evidenciaram também a emissão preferencial de

elétrons a partir destes pentágonos. Mais recentemente, Hata e col. (HATA, TAKAKURA e SAITO, 2001) e Saito e col. (2000) estudaram o efeito de moléculas adsorvidas na emissão de elétrons através da microscopia por emissão de campo. Uma característica observada é que a corrente emitida diminuiu à medida que cada molécula (ponto brilhante) foi sendo removida.

A corrente emitida pelo tubo limpo é inferior por um fator de aproximadamente três em relação ao tubo com material adsorvido na tampa, ou seja, nanotubos de carbono com espécies adsorvidas melhoraram a emissão de campo (DEAN e CHALAMALA, 2000). A Figura 2.18 apresenta imagens FEM publicadas Hata e col. em 2001 (HATA, TAKAKURA e SAITO, 2001).



Fonte: (HATA, TAKAKURA e SAITO, 2001)

Figura 2. 18 - Imagens de microscopia de emissão de campo de um MWNT tampado: a) Após a limpeza decorrente do aquecimento do nanotubo e de b) a e) sequência de adsorção de moléculas de gás durante a emissão (Hata col. 2001).

No estudo de filmes foram observadas imagens de padrões simétricos circulares da tampa do SWNT e MWNT (DEAN e CHALAMALA, 1999) (ZHU, BOWER, *et al.*, 1999). Outros padrões como arcos circulares e anéis em filmes foram atribuídos à emissão de nanotubos sem a tampa, ou seja, emissão das bordas abertas (MA, WANG, *et al.*, 1999). Os padrões observados para os filmes de CNT são semelhantes para amostras MWNT individuais montadas em pontas de tungstênio (DE JONGE, 2004).

Os estudos de FEM apresentam algumas características semelhantes:

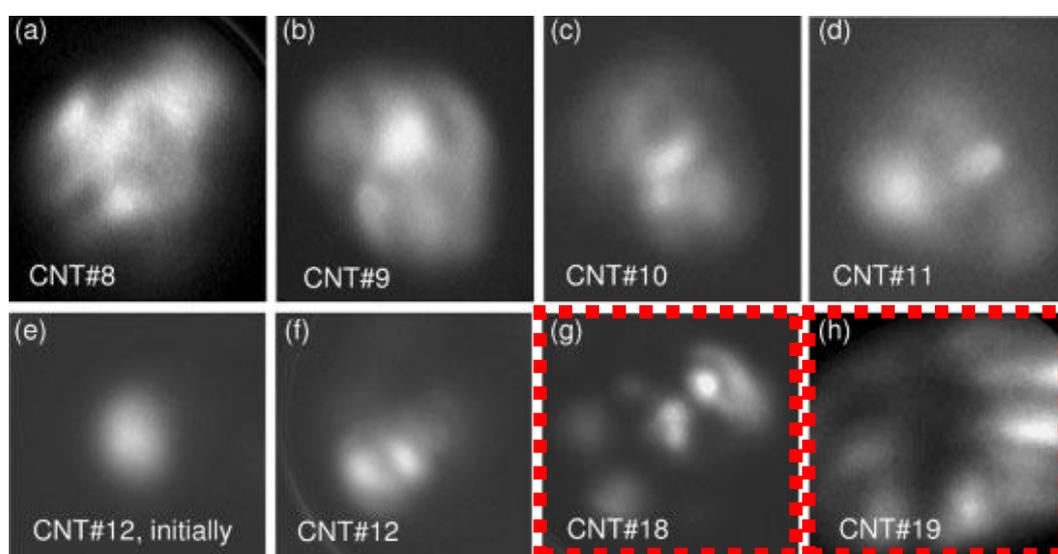
a) Padrão de emissão com uma simetria bem definida e, quando não bem definida, alguns autores atribuem a problemas na tampa do CNT, porque o processo de emissão é altamente sensível à estrutura da tampa.

b) Pontos brilhantes mais intensos são geralmente decorrentes de espécies adsorvidas (DEAN, VON ALLMEN e CHALAMALA, 1999) no CNT, mas também se deve notar que a

tampa pode conter pequenas saliências que provocam pontos com maior intensidade (KUZUMAKI, TAKAMURE, *et al.*, 2001).

c) Sem padrão de emissão significa que os CNTs não têm tampas, ou seja, estão abertos e produzem padrões irregulares com diversas mudanças de forma, devido às suas arestas e ligações pendentes. Padrões irregulares também foram observados para tampas danificadas, que consistem de carbono amorfo.

As imagens da Figura 2.19 exemplificam as características observadas nas emissões de FEM. Esses padrões são típicos da emissão de SWNT ou MWNT com tampas. As emissões apresentadas foram altamente estáveis para correntes emitidas em até $1 \mu\text{A}$, exceto para as imagens g) e h), destacadas com linhas pontilhadas. Nestes casos, a projeção apresentou movimentação e mudanças de intensidades a cada segundo sendo, consideradas como imagens de nanotubos sem tampa. Portanto, a emissão de elétrons de um CNT tampado apresenta uma elevada estabilidade, em contraste com emissão a partir de nanotubos de carbono sem tampa ou com a tampa danificada (DE JONGE, DOYTCHEVA, *et al.*, 2005).



Fonte: (DE JONGE, DOYTCHEVA, *et al.*, 2005)

Figura 2. 19 - Imagens de FEM publicadas por De Jonge e col. (2005): a) a f) mostram emissões padrões de CNT com tampas; g) e h) padrões de emissão de nanotubos de carbono com tampas abertas.

5. Caracterização elétrica

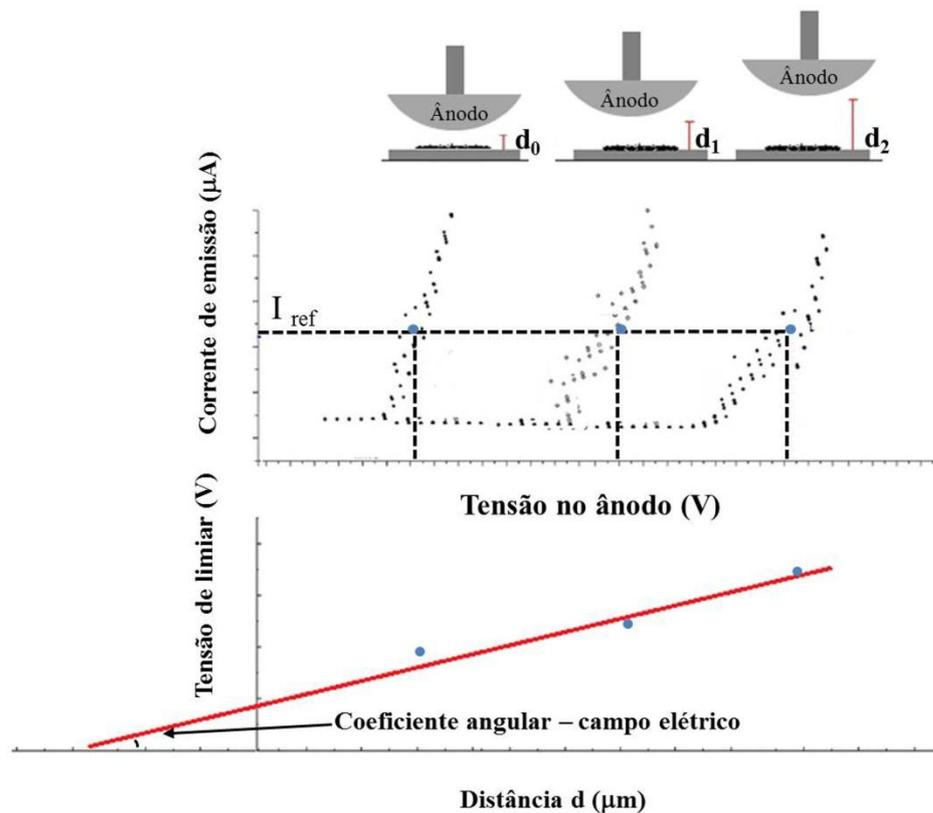
A caracterização elétrica é parte fundamental deste trabalho. Permite analisar a emissão das fontes, o espalhamento do feixe de elétrons, o comportamento FN, observar as imagens das fontes pela técnica de microscopia por emissão de campo, além do estudo da função trabalho de diferentes tipos de materiais através da técnica de potencial de retardo. A seguir está descrito o método da curva de aproximação (MCA) utilizado para caracterizar as fontes emissoras de elétrons, e os fundamentos de medida de baixa corrente.

5.1. Método da curva de aproximação (MCA)

O MCA (MAMMANA, 2004) é utilizado para caracterizar os emissores de elétrons e permite obter a corrente de emissão em função do potencial aplicado entre ânodo e cátodo no modo diodo, Figura 2.20. Para aplicar o método é necessário obter os dados de duas ou mais emissões, variando-se a distância entre o ânodo e o cátodo para cada medida. Este procedimento permite estimar a distância entre cátodo e ânodo e calcular o campo elétrico aplicado na medida (PAULO, 2011).

O método é aplicado em um determinado ponto da superfície da amostra e o ânodo é posicionado perpendicularmente, com uma distância nominal qualquer (d_n). Aplica-se então a tensão positiva na forma de um trem de pulsos triangulares e os resultados são coletados; no caso, os valores de corrente (I_{ref}) para cada ponto do pulso da onda triangular. Afasta-se ou aproxima-se o ânodo, registrando-se o valor de deslocamento, e repete-se a operação descrita acima (PAULO, 2011) (MAMMANA, 2004). A diferença de potencial é igual ao campo elétrico dividido pela distância ($V=F/d$), isto é, as distâncias maiores requerem tensões mais elevadas para produzirem o mesmo campo elétrico e assim obter o mesmo valor de corrente.

Ao término da aquisição de dados são gerados os gráficos $I \times V$ (Figura 2.20). Define-se uma corrente de referência (I_{ref}) acima da tensão de limiar e gera-se o gráfico $V \times d$ com os valores de tensão referente à I_{ref} definido (PAULO, 2011) (MAMMANA, 2004).



Fonte: (MAMMANA, 2000) (PAULO, 2011).

Figura 2. 20 -Ilustração dos gráficos obtidos pelo método da curva de aproximação: a) observe as curvas obtidas para diferentes distâncias entre o ânodo e o cátodo e b) gráfico da tensão pela distância, sendo o coeficiente angular da reta de ajuste o valor do campo elétrico necessário para obter a corrente de emissão e o seu prolongamento até a abscissa fornece o valor da distância real entre cátodo e ânodo.

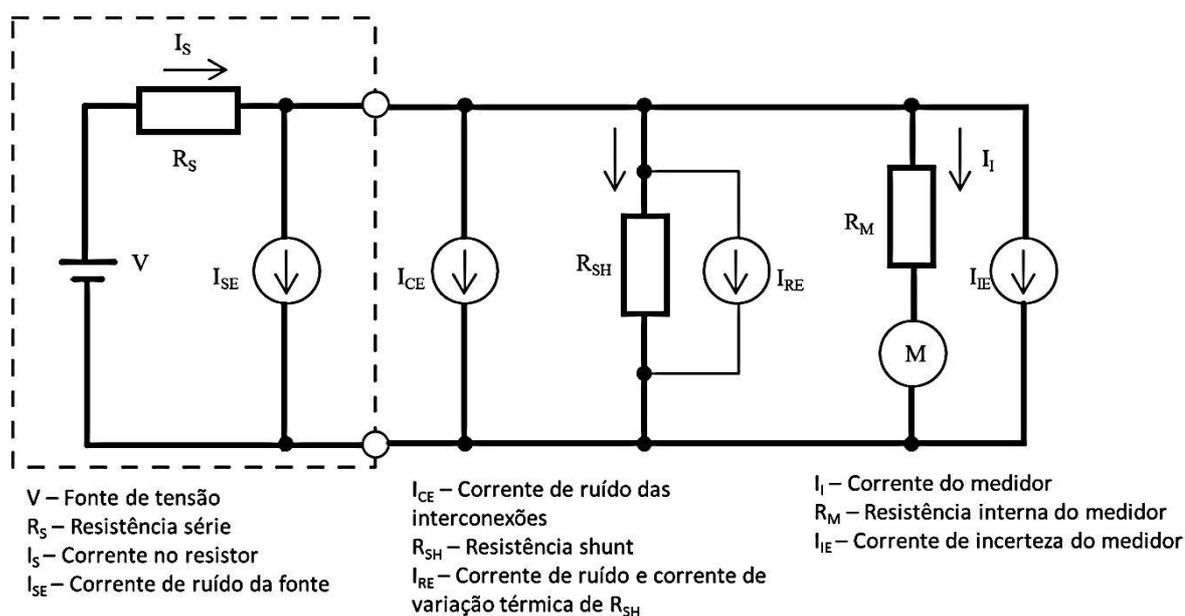
No gráfico de tensão de limiar pela distância é traçada uma reta de ajuste e verifica-se o coeficiente angular. Para obter o valor do campo elétrico de referência (F_{ref}) para produzir a corrente I_{ref} , a partir do mesmo gráfico, é necessário determinar a posição real da amostra, extrapolando a reta de ajuste até o eixo das abscissas. O valor do cruzamento é a distância real (d_r) entre o cátodo e ânodo (PAULO, 2011).

5.2. Medidas de baixas correntes

Normalmente as medidas elétricas de tensão, corrente ou resistência são obtidas com o auxílio de multímetros digitais, que na maioria dos casos são empregados em medidas com sinais superiores a $1\mu V$ ou $1\mu A$, ou para resistência menores que $1G\Omega$, ou seja, nesta faixa de operação os equipamentos tem sensibilidade para operarem sem qualquer problema, pois o

nível de ruído gerado pelas resistências presentes no circuito não são suficientes para interferirem nas medições (KEITHLEY INSTRUMENTS, 2004).

No caso específico de medidas de corrente é preciso observar que existem várias fontes de ruídos, que podem estar presentes no sistema de medida e influenciar no valor medido. A Figura 2.21 ilustra alguns exemplos de fontes de ruídos (KEITHLEY INSTRUMENTS, INC., 2012).



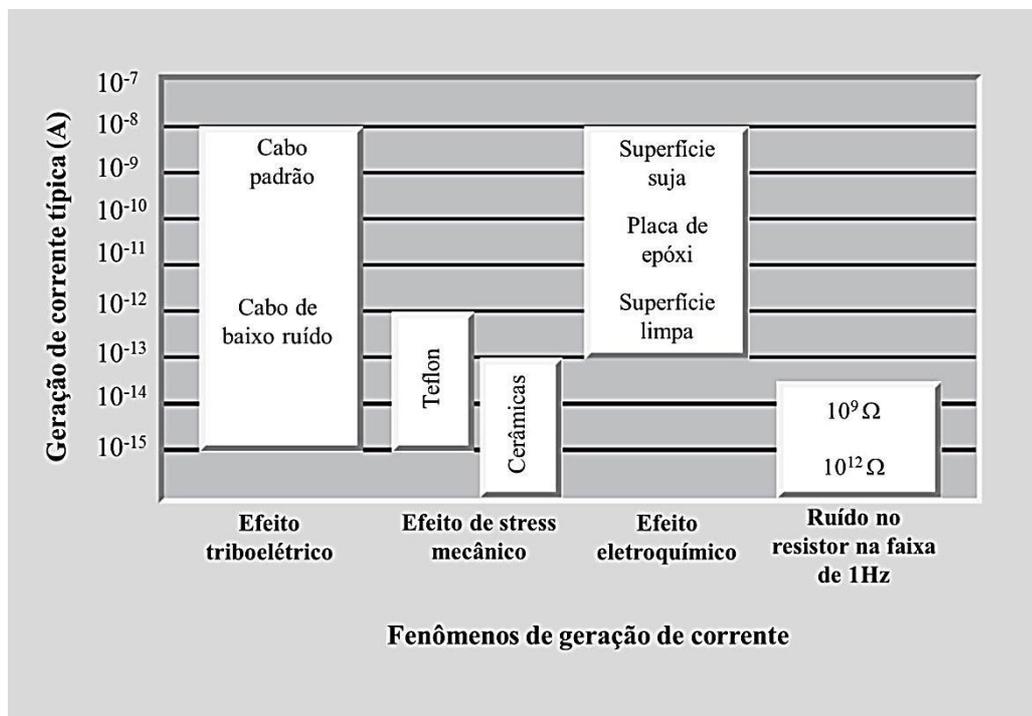
Fonte: (KEITHLEY INSTRUMENTS, INC., 2012).

Figura 2. 21 - Desenho esquemático da medida de corrente do circuito em destaque e as possíveis fontes de erros presentes durante a medida.

Na figura é possível identificar a resistência *shunt* (R_{SH}) causada pelo fio ou cabo que conecta o circuito ao equipamento, um gerador de corrente indesejada I_{CE} devido às interconexões, uma resistência interna R_M , a corrente I_{IE} causada pela incerteza do equipamento e outras que podem afetar o resultado da medida. Por exemplo, para medidas na ordem de miliampéres, os ruídos podem ser considerados pequenos o suficiente para serem desprezados. Porém, no caso da medida estar na ordem de picoampéres, os ruídos podem ser da ordem do sinal medido, ou seja, não é possível obter um resultado confiável (KEITHLEY INSTRUMENTS, INC., 2012).

Para o caso de medidas em níveis de corrente da ordem de picoampéres é recomendado à utilização de equipamentos como os picoamperímetros e os eletrômetros que

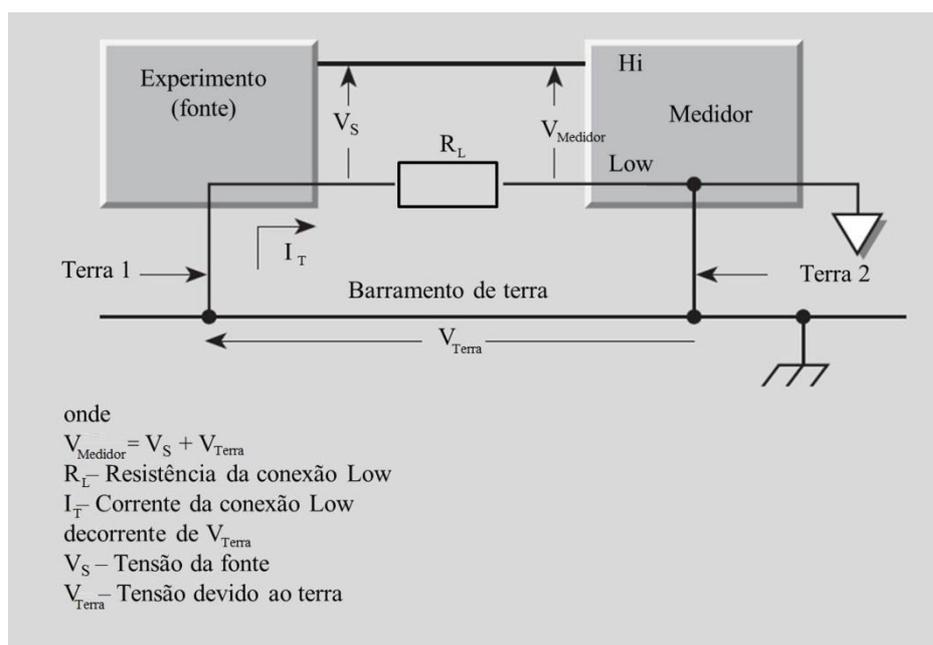
possuem um amplificador de alto ganho, com realimentação negativa para o estágio de entrada, que reduz os erros de medição. Mas ainda é necessário tomar certos cuidados, como utilizar cabos blindados para inserir uma resistência *shunt* mínima ao sistema, assim como utilizar cabos com o menor comprimento possível, para diminuir a resistência e a capacitância, e verificar o terra de todo o sistema, pois qualquer variação interferirá na medida. Observa-se na Figura 2.22 outros exemplos de fontes de ruídos que podem afetar a medida (KEITHLEY INSTRUMENTS, 2004) (KEITHLEY INSTRUMENTS, INC., 2012).



Fonte: (KEITHLEY INSTRUMENTS, 2004) (KEITHLEY INSTRUMENTS, INC., 2012).

Figura 2. 22 – Gráfico com exemplo das magnitudes de correntes típicas geradas decorrentes de alguns fenômenos presentes em circuitos elétricos de medidas.

Em sistemas de medidas de baixa corrente os problemas com o terra podem ser causados pelas ligações dos equipamentos em diferentes linhas de energia com um mesmo barramento de terra comum. Por exemplo, quando uma fonte de tensão e um instrumento de medida forem ligados no mesmo barramento terra, mas em diferentes linhas de energia, pode surgir o *loop* de terra, como apresentado na Figura 2.23.



Fonte: (KEITHLEY INSTRUMENTS, 2004)

Figura 2. 23 - Desenho de um sistema de medida com loop de terra.

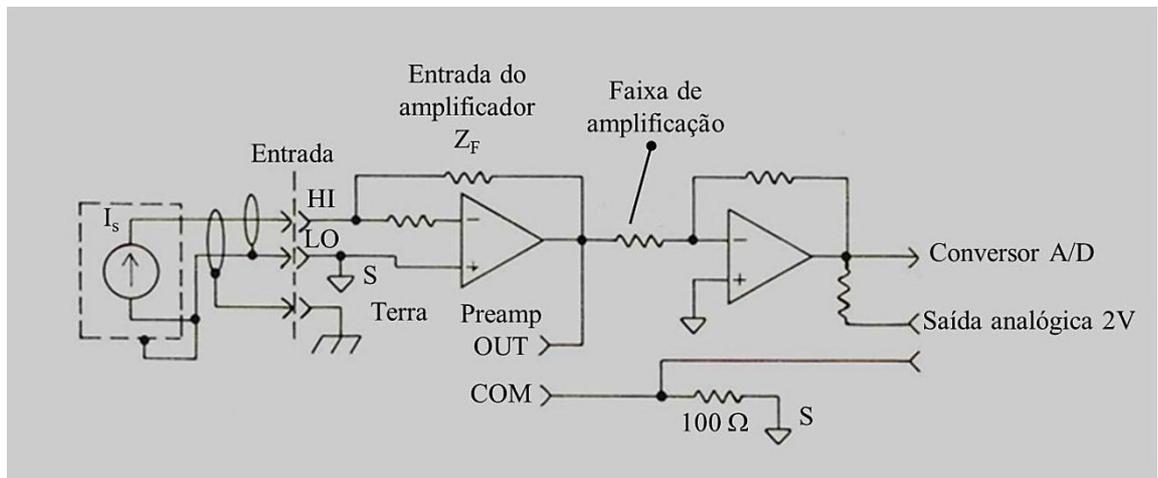
Esse exemplo típico de *loop* de terra pode ser visto facilmente quando uma série de instrumentos estão conectados a cabos de alimentação em diferentes linhas de energia. Existe uma pequena diferença de potencial entre os pontos de terra e essa diferença pode causar a circulação de correntes que, por sua vez, criam oscilações. Estas oscilações podem ser observadas nos medidores (KEITHLEY INSTRUMENTS, 2004) (KEITHLEY INSTRUMENTS, INC.).

A solução para esses *loops* de terra é aterrar todos os equipamentos em um único ponto e evitar ligar instrumentos sensíveis de medidas no mesmo terra de outros instrumentos, máquinas ou equipamentos de alta potência (KEITHLEY INSTRUMENTS, 2004) (KEITHLEY INSTRUMENTS, INC.).

No sistema de FERP as correntes são da ordem de picoampéres e, portanto, foi adotada a utilização de um eletrômetro para a medida de função trabalho. Além disto, para eliminar possíveis variações de medidas devido à flutuação da rede alimentação e da qualidade do terra, foi desenvolvido um circuito de polarização do sistema baseado em uma bateria, que isola o sistema de alimentação da amostra, e o sistema de leitura está posicionado no terra permitindo uma leitura mas estável de corrente.

O sistema de medida de corrente é um eletrômetro da Keithley modelo 617 que permite leituras de corrente da ordem de picoampéres com resolução da ordem de

femtoampéres. O circuito do medidor é desacoplado do terra e trabalha com dois amplificadores inversores em série, conforme o diagrama da Figura 2.24 (KEITHLEY INSTRUMENTS, INC., 1988).



Fonte: (KEITHLEY INSTRUMENTS, INC., 1988).

Figura 2. 24 – Esquemático do circuito equivalente de medida de corrente com o eletrômetro modelo 617 da Keithley.

O sistema de medida de baixa corrente é suscetível a ruído. Todas as precauções devem ser tomadas para garantir a confiabilidade das medidas elétricas.

CAPÍTULO 3

Parte experimental

Neste capítulo apresenta-se uma descrição detalhada dos equipamentos, dos materiais, das principais amostras e das etapas de processos utilizados.

1. Sistema de potencial de retardo em emissão por campo elétrico (FERP)

Nesta seção será apresentado o sistema FERP projetado e construído, mostrado na Figura 3.1. O sistema foi projetado e desenvolvido para estudar e analisar as características de um material através da obtenção de sua função trabalho, além de permitir o tratamento térmico de pontas de tungstênio, utilizando plasma de argônio. O sistema de medida de função trabalho é composto de uma fonte emissora de elétrons, um circuito de polarização da amostra para acelerar os elétrons de modo a produzir uma corrente no sistema, um amperímetro conectado à amostra e um sistema de coleta de dados.

O projeto de um sistema de vácuo necessita de vários conhecimentos como princípios e fundamentos de vácuo, materiais que compõem o sistema, tais como, tipos de bombas de vácuo, medidores, tubulações e válvulas. Algumas informações importantes são apresentadas no anexo D.

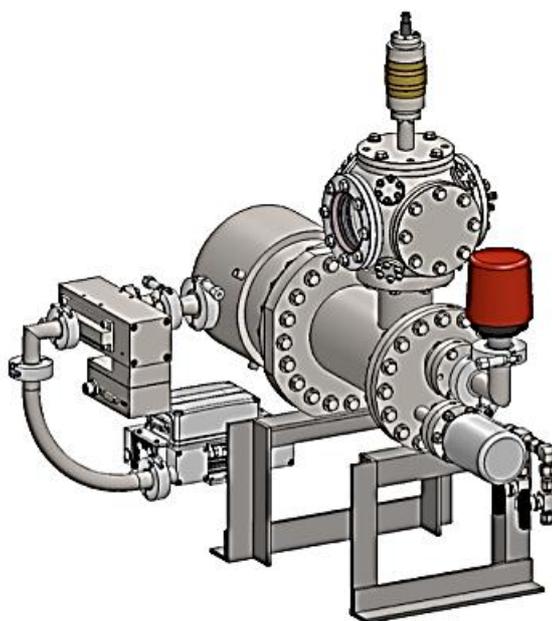


Figura 3. 1 – Ilustração do sistema de potencial de retardo em emissão por campo elétrico projetado e construído neste trabalho.

O projeto e construção do sistema FERP levou em consideração os pontos descritos abaixo, decorrentes das consultas bibliográficas:

- A montagem do sistema de medida de função trabalho por potencial de retardo foi desenvolvida baseada no trabalho de Holscher (HOLSCHER, 1966) e em outros trabalhos, que utilizaram as pontas de tungstênio como emissores de elétrons (SWANSON e STRAYER, 1968). Posteriormente a fonte emissora foi alterada para CNTs, devido as suas características de emissão.
- Para minimizar os gases adsorvidos é necessário ter um vácuo superior a 10^{-8} Torr. Foi implementado um sistema de aquecimento que dessorvem os gases das amostras. Outra solução, que não foi implementada é a utilização de um dedo frio, próximo à amostra, que pode levar o vácuo localmente a uma pressão da ordem de 10^{-10} Torr e minimizar a movimentação dos gases no sistema. Os gases residuais, além de alterar a função trabalho, como já citado, podem também aumentar a probabilidade da ocorrência de descargas elétricas na fonte de elétrons e propiciar alterações químicas na superfície emissora, prejudicando os resultados experimentais.
- Utilização de uma lente que permite focar e diminuir o espalhamento do feixe de elétrons, minimizando as variações das medidas de corrente que determinam a função trabalho.

Na vista explodida do sistema mostrado na Figura 3.2, é possível observar em detalhes as partes do sistema. Estas partes são: (a) câmara principal que comporta o flange no qual está montado o sistema de medida da função trabalho. Possui uma janela de visualização (*viewport*), que permite observar a parte interna durante todas as etapas de preparação do sistema para obter as medidas elétricas; (b) câmara secundária, com uma das extremidades conectada ao sistema de bombeamento (c) formado por uma bomba mecânica para vácuo primário e duas bombas turbomoleculares. Na outra extremidade da câmara secundária são conectados os medidores de pressão e às válvulas de arejamento e introdução de gases (argônio e nitrogênio). O material utilizado para a construção das câmaras de vácuo foi o aço inox 304L.

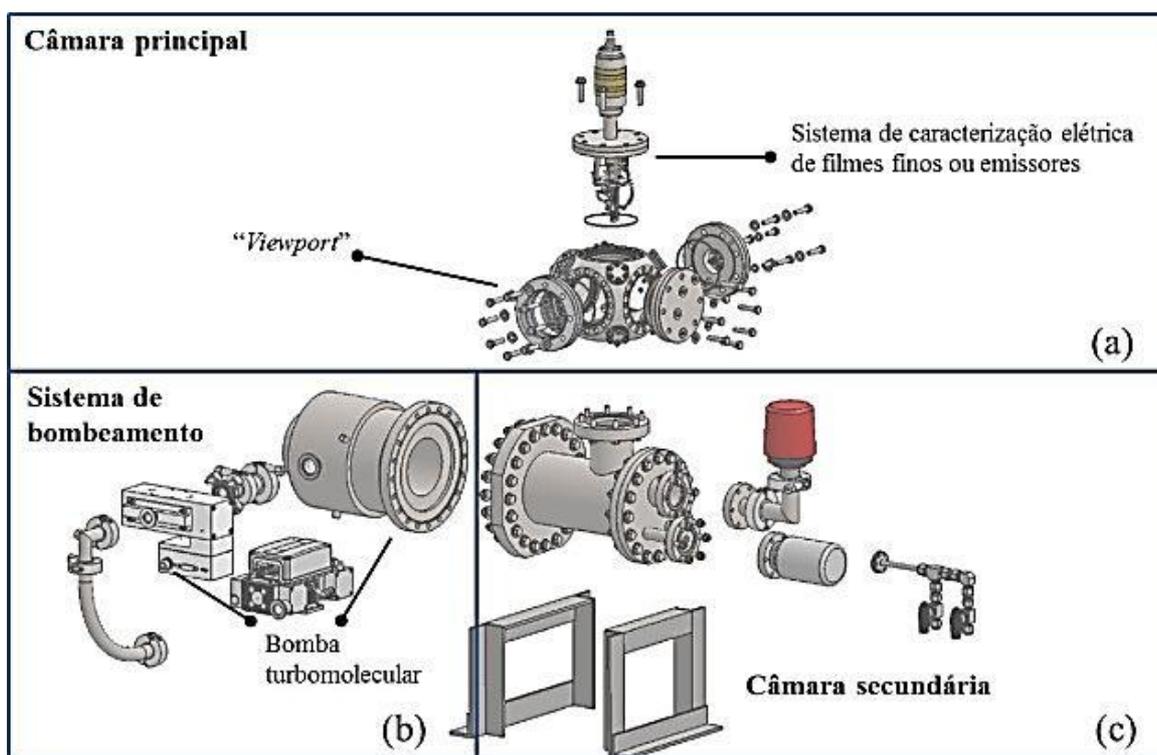


Figura 3. 2 – Ilustração explodida do sistema de potencial de retardo em emissão por campo elétrico destacando suas principais partes: a) Câmara principal contendo o sistema de caracterização elétrica de filmes finos ou emissores; b) Câmara secundária utilizada para a entrada de gases e monitoramento de vácuo e c) Sistema de bombeamento de vácuo.

(a) Câmara principal

O sistema foi projetado para trabalhar em ultra alto vácuo. Nesses sistemas são utilizadas cintas térmicas, colocadas externamente à câmara, que podem atingir temperaturas por volta de 300°C , para desgaseificar ou dessorver o sistema. É necessário utilizar conexões, em aço inox, do tipo CF (*ConFlat*), as quais possuem uma faca circular, situada ligeiramente abaixo da superfície do flange. A selagem utiliza um anel de cobre de alta condutividade elétrica e térmica, livre de oxigênio, que é colocado entre duas conexões CF, parafusadas de modo à prensarem o anel, perfurando-o, até um certo limite, de modo a garantir a vedação do sistema.

A câmara principal mostrada na Figura 3.3 consiste de um cubo esférico da Kimball, modelo MCF-600, com seis acessos CF63 (o valor 63 corresponde diâmetro interno da conexão em milímetros) e oito acessos CF16. Neste sistema são utilizados cinco acessos CF63. A janela de visualização *viewport*, o sistema de análise de gases residuais, um flange

contendo quatro passadores elétricos do tipo BNC, um flange com o sistema de caracterização elétrica e a conexão com a câmara secundária.

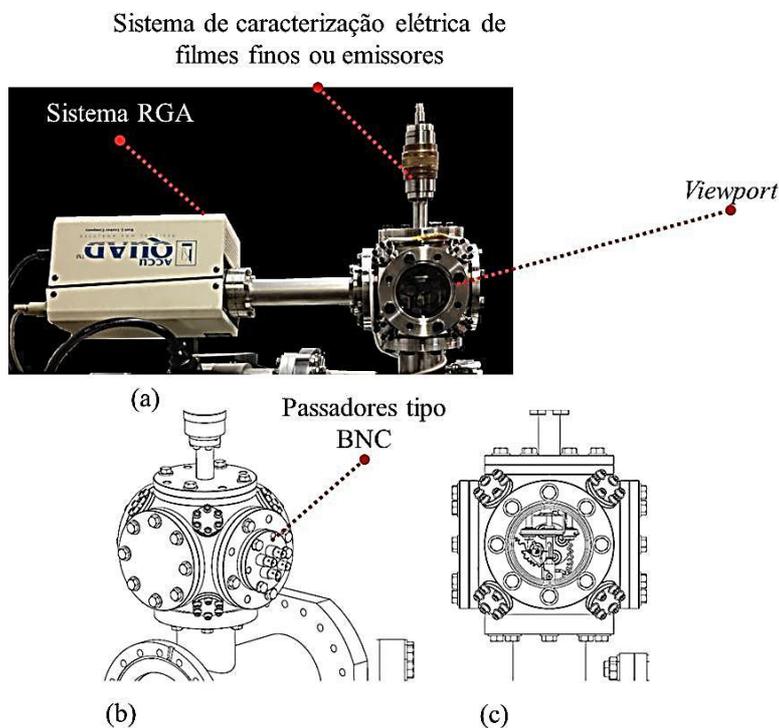


Figura 3. 3 – (a) Foto e (b) e (c) ilustrações da câmara destacando as seguintes partes: janela de visualização viewport; sistema de análise de gases residuais (RGA); flange contendo quatro passadores elétricos do tipo BNC; flange com sistema de caracterização elétrica e conexão com a câmara secundária.

O sistema de medição montado sobre o flange possui uma estrutura de ajuste da distância da amostra baseado em um micrômetro, com precisão de $2\ \mu\text{m}$ e um outro flange que possui passadores do tipo BNC que permitem quatro ligações elétricas. Neste sistema, mostrado na Figura 3.4, são utilizadas três ligações: alimentação do filamento de tungstênio, que permite degasar a ponta e aquecer o sistema; alimentação da grade com alta tensão e aterramento do cátodo ou emissor.

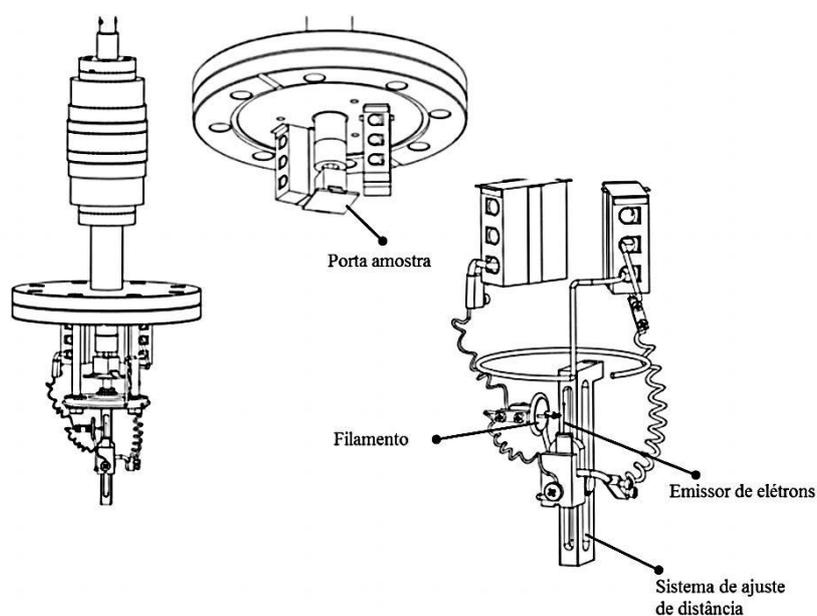


Figura 3. 4 – Ilustração do sistema de medidas destacando o emissor de elétrons, o porta amostras e o filamento de aquecimento.

(b) Câmara secundária

A câmara secundária apresentada na Figura 3.5 é formada por um tubo principal com comprimento de 0,2 m e diâmetro de 0,15 m e possui uma conexão redutora em sua parede com comprimento de 0,04 m e diâmetro de 0,06 m, que é utilizada para conectar a câmara principal.

Esta câmara é a parte intermediária do sistema, sendo utilizada para conectar: a bomba turbomolecular (Leybold modelo TurboVac 361) através da terminação CF200; a câmara principal através da conexão redutora com terminação CF63 e o flange, através da terminação CF120.

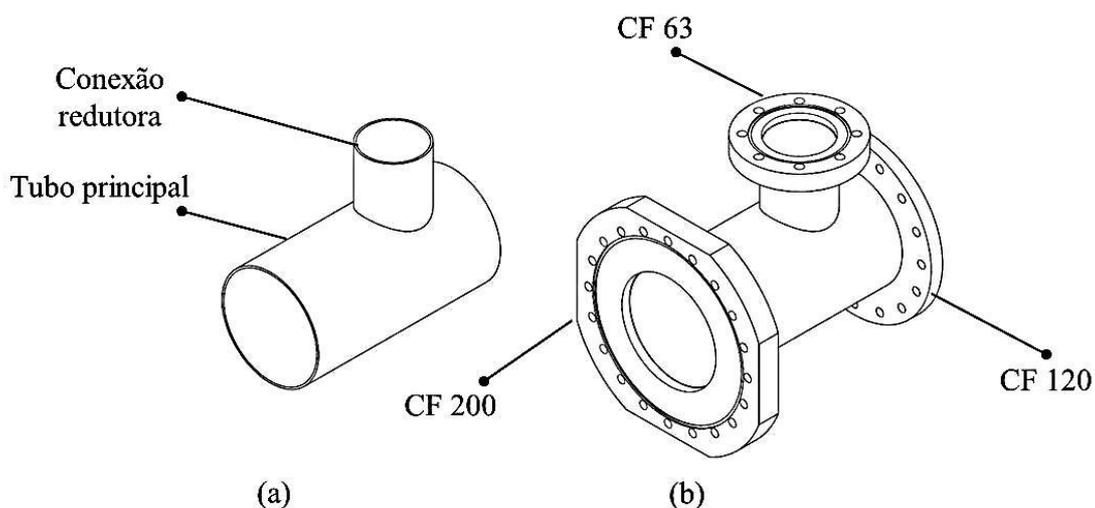


Figura 3. 5 – Ilustração da câmara secundária a) sem as terminações e b) com as três terminações.

O flange mostrado na Figura 3.6, possui três acessos através de conexões redutoras, sendo duas CF40 (números 3 e 4) e outra CF16 (ou mini número 2). Em uma das CF40 foi instalado um medidor de pressão da Edwards do tipo *wire range* modelo WRG-S- NW35 que opera na faixa de 10^3 a 10^{-9} Torr. A outra CF foi projetada para inserir um dedo frio na câmara de modo a permitir uma melhora no vácuo final do sistema, pela condensação do nitrogênio, oxigênio, dióxido de carbono ou água, que normalmente são encontrados no sistema.

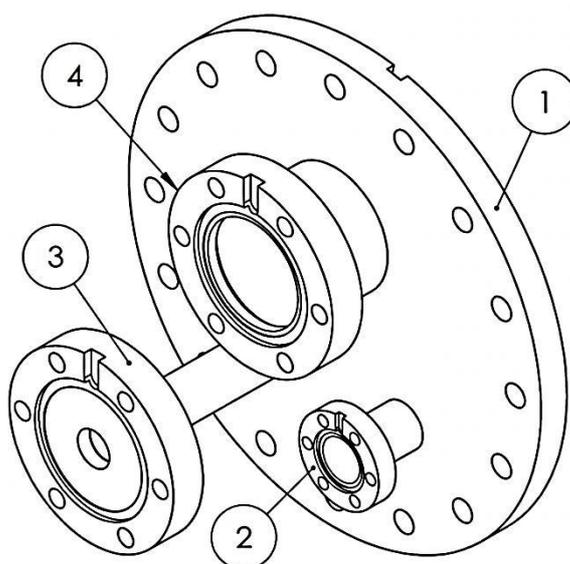


Figura 3. 6 – Ilustração do flange com os três acessos redutores: 1) flange CF120, 2) entrada de gases, 3) medidor de pressão e 4) entrada do dedo frio.

No acesso CF16 foi instalado um sistema de gases com duas válvulas esfera, para controle dos gases de nitrogênio (utilizado para arejamento do sistema) e argônio (utilizado para obtenção de plasma para o tratamento térmico das pontas de tungstênio e limpeza interna do sistema). Para obtenção de plasma é adicionado uma válvula esfera para o controle do fluxo de argônio dentro do sistema, Figura 3.7.

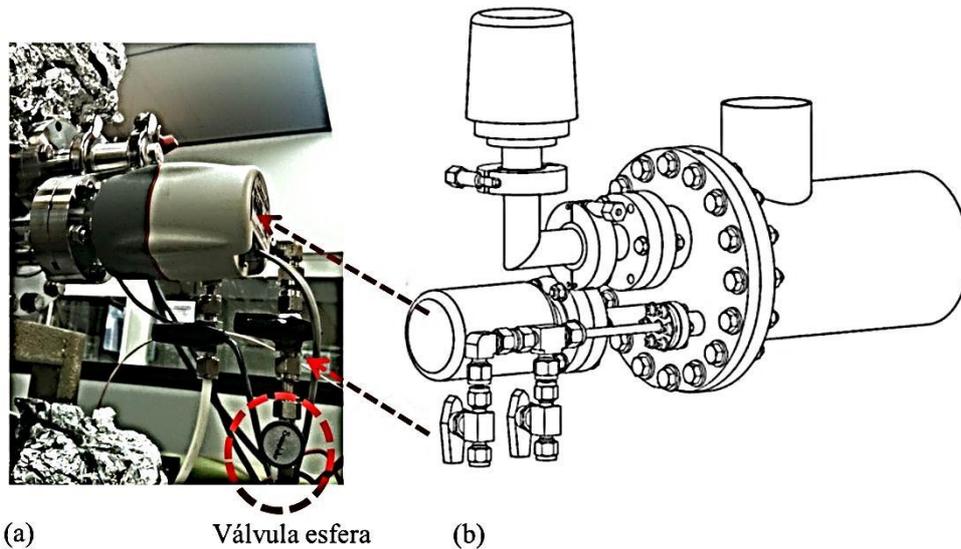


Figura 3. 7 – (a) Imagem do flange com os três acessos e (b) ilustração do flange CF120 com medidores de pressão e as válvulas esferas, utilizadas para entrada de gases no sistema.

(c) Sistema de bombeamento

O sistema de vácuo, mostrado na Figura 3.8, opera com uma bomba mecânica de pré-vácuo que atinge uma pressão de 2×10^{-1} Torr, uma bomba turbomolecular para um vácuo de 4×10^{-4} Torr e outra bomba turbomolecular em série que atinge um alto vácuo de 10^{-8} Torr.

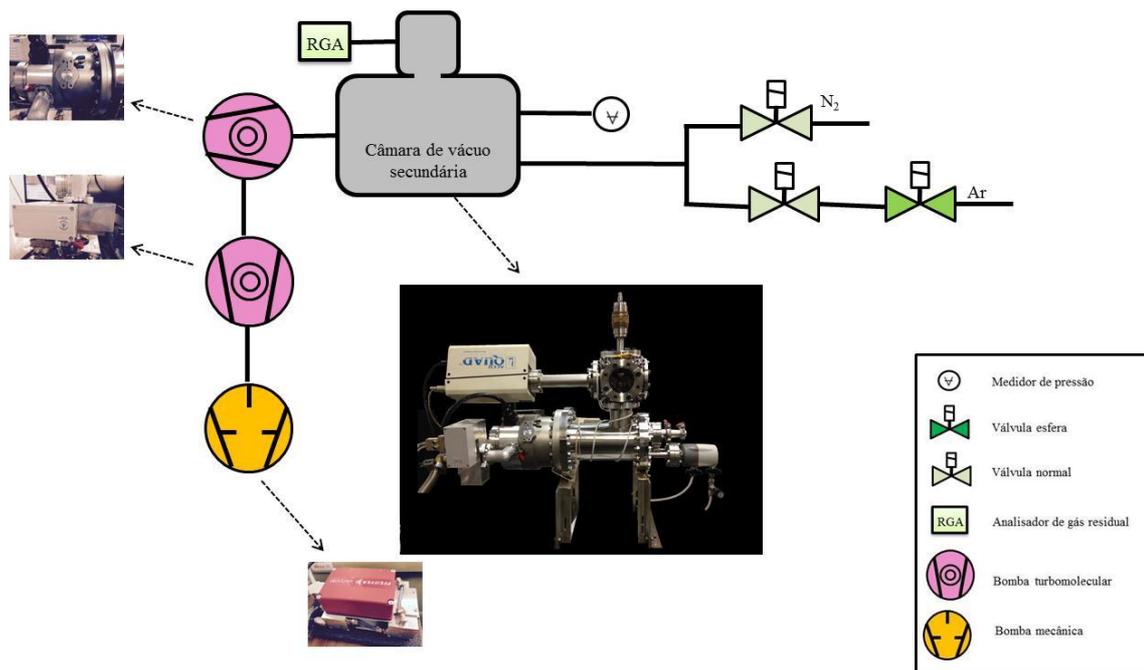


Figura 3. 8 – Diagrama esquemático e fotos da linha de vácuo do sistema FERP com imagem.

O comportamento da pressão em cada estágio de operação do sistema no tempo é mostrado na Figura 3.9 correspondendo a sequência de operação do sistema:

- ligar a bomba mecânica;
- ligar a primeira bomba turbomolecular;
- ligar a segunda bomba turbomolecular;
- ligar o filamento interno;
- ligar o RGA;
- ligar a cinta térmica;
- desligar o filamento interno;
- desligar o RGA e
- desligar a cinta térmica.

As etapas estão ilustradas no gráfico por cores.

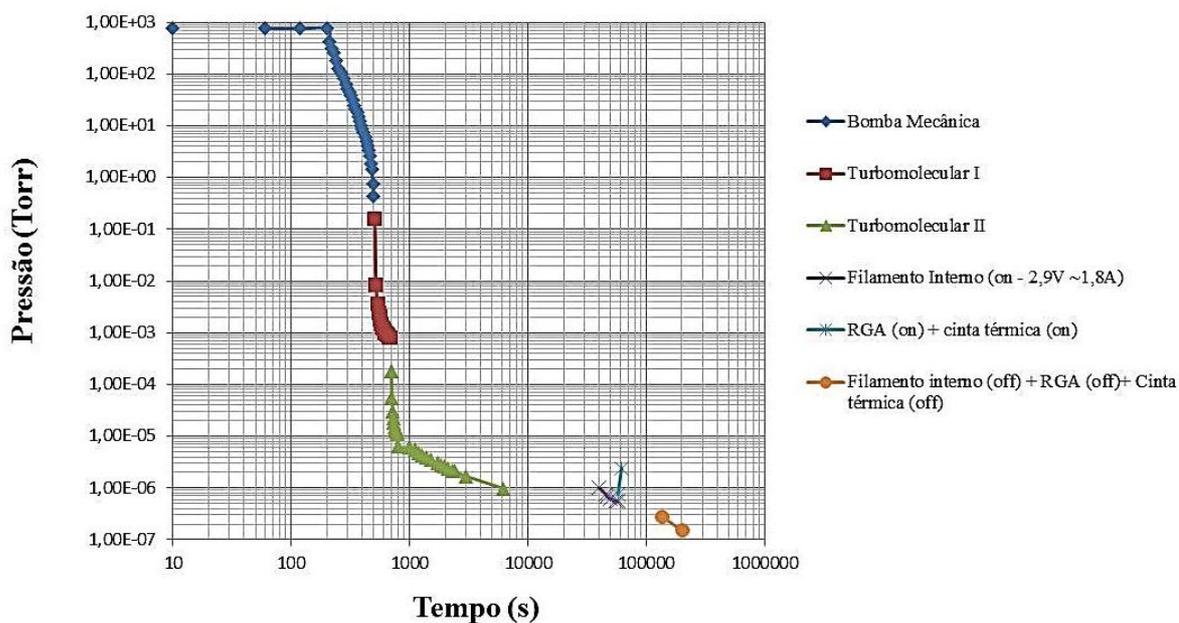


Figura 3. 9 – Medida interna de pressão em função do tempo do sistema FERP seguindo o procedimento para ligar o sistema.

O volume do sistema é de aproximadamente cinco litros e durante o bombeamento de alto vácuo é utilizado o analisador de gases residuais (*Stanford Research Systems*) para verificar e analisar os gases presentes dentro da câmara. A Figura 3.10 mostra um exemplo do espectro obtido durante o procedimento de preparação de medida de função trabalho.

No espectro observa-se a presença mais acentuada de água, hidrogênio e oxigênio, ou seja, neste sistema o maior contaminante é a água. Deste modo, antes de se iniciar as medidas, realiza-se o aquecimento, interno com o filamento de tungstênio (120 °C) e externo com a cinta de aquecimento (120 °C), por um período de 24 horas, a fim de minimizar a presença de água.



Figura 3. 10 – Imagem do espectro de massa do analisador de gases residuais.

1.1. Fonte emissora de elétrons

O sistema de medida FERP é baseado em elétrons livres, sendo necessário o emprego de uma fonte geradora de elétrons. Nesta seção serão apresentados os dois tipos de fontes utilizadas neste trabalho, a que utiliza nanotubos de carbono e a que utiliza pontas de tungstênio.

1.1.1. Emissores de Nanotubos de Carbono

Na montagem de experimentos de emissão de elétrons com CNT normalmente é utilizado um fio ou um filamento como suporte, para dar sustentação mecânica aos nanotubos. O método consiste em utilizar um microscópio óptico, equipado com dois micromanipuladores, que permitem movimentos em três eixos. Um dos micromanipuladores movimenta, de forma independente, o filamento ou o fio de tungstênio e o outro movimenta os nanotubos, posicionando os dois em contato (RINZLER, HAFNER, *et al.*, 1995) (FRASEN, VAN ROOY e KRUIT, 1999). Os CNTs são fixados no filamento pelas forças de Van der Waals. A resolução de um microscópio óptico não é suficiente para observar um nanotubo, e, portanto, é necessário caracterizar essa montagem por microscopia eletrônica de varredura ou de transmissão (BONARD, MAIER, *et al.*, 1998).

Uma observação importante é que em um material impuro é mais difícil isolar um único nanotubo de carbono. No material purificado os tubos são segmentados e bem

separados da solução após um tratamento de oxidação. A purificação, na maioria dos casos, remove a tampa do CNT, o que afeta as propriedades de emissão, como foi explicado anteriormente. A corrente emitida é dependente do campo elétrico e este depende do formato do emissor, ou seja, o fluxo de corrente é influenciado pela alteração física do CNT.

1.1.1.1. Preparação dos emissores de nanotubos de carbono

O procedimento de colocação do CNT sobre o fio de tungstênio é realizado conforme a descrição a seguir:

- Selecionar o CNT;
- Misturar nanotubos de carbono em água deionizada (1 mg/L), utilizando um frasco ou um *ependorf*;
- Colocar o frasco ou *ependorf* em um agitador orbital até o CNT ficar disperso na água
- Colocar uma gota da dispersão sobre um substrato de silício previamente limpo;
- Levar o substrato para estufa a 100 °C por 24 horas;
- Colocar o substrato em um microscópio equipado com um posicionador (XYZ);
- Raspar a superfície cuidadosamente o substrato com um fio de tungstênio. A adesão do CNT à ponta ocorre devido a força de Van der Waals;
- Posicionar o fio no sistema FEM e observar a emissão, caso não tenha emissão ou for observado a presença de mais de uma imagem de emissão, descartar o emissor e repetir o processo novamente.

Caso o emissor seja aprovado são realizadas todas as caracterizações elétricas e posteriormente ele é instalado no sistema FERP como fonte de elétrons por campo elétrico.

1.1.2. Emissores de Tungstênio

A fonte emissora de elétrons de tungstênio utiliza pontas deste material.

A fabricação de pontas de tungstênio (W) foi desenvolvida com a colaboração do pesquisador Vinicius do Lago Pimentel. Utilizam-se basicamente os seguintes processos:

corrosão eletroquímica, remoção dos óxidos e rearranjo atômico das pontas por plasma. Os processos de fabricação estão descritos a seguir e os fundamentos teóricos estão descritos no anexo C.

1.1.2.1. Corrosão eletroquímica

As pontas de tungstênio foram confeccionadas a partir de um fio com 99,95% de grau de pureza com diâmetro de 400 μm . O primeiro passo consiste na corrosão eletrolítica do fio que é denominado ânodo (SILVA, 2002) (WIESENDANGER, 1994) (KIM, CHOI, *et al.*, 1998) (IBE, BEY JR, *et al.*, 1990). A eletrólise é realizada em uma solução aquosa de hidróxido de potássio (KOH), na proporção de 32 g de KOH diluídos em 100 ml de água deionizada (DI). Um anel de aço inox 316L, com diâmetro de 1,6 mm, preso a uma haste, funciona como cátodo, como mostrado na Figura 3.11. A fonte DC conecta o cátodo e ânodo, e a corrosão é realizada com a aplicação de uma diferença de potencial entre eles.

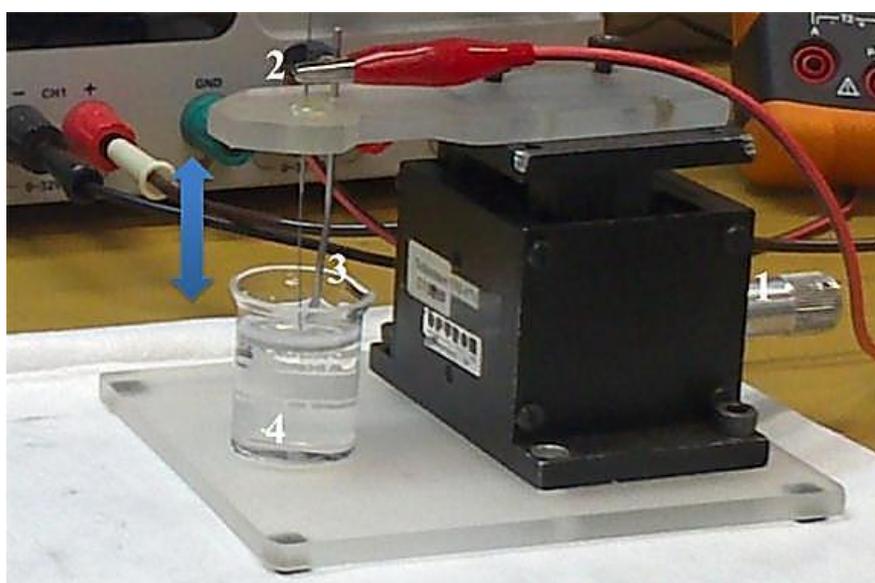


Figura 3. 11 - Imagem do sistema de corrosão elétrica pelo método drop-off, o sistema possui uma fonte DC; um parafuso micrométrico (1) para ajustar a altura da ponta e consequentemente o menisco, como mostra a seta em azul; um porta fio (2); o cátodo (3); um béquer com a solução de KOH (4) e uma base.

Antes da eletrólise o fio de tungstênio passa por um pré-tratamento de limpeza, sendo submetido a uma solução de sabão alcalino IC-115 (5%) durante 5 minutos. Posteriormente é

lavado em água deionizada (DI) durante 30 minutos. Todos os banhos são realizados em ultrassom e o fio é seco com um jato de nitrogênio.

O fio é colocado no sistema de corrosão e 6 mm do fio são submersos na solução de KOH. Ajusta-se a altura do menisco e a fonte DC para uma tensão de 2,5 V. Observando-se que o menisco deve ficar sempre na mesma altura, neste caso, utiliza-se o ajuste micrométrico de altura do sistema, sempre que se fizer necessário. Após o *drop-off* o fio é imediatamente lavado em água DI, acetona e álcool isopropílico. Essa sequência de banhos é repetida quatro vezes e cada etapa dura aproximadamente 20 segundos, para garantir o término da reação da solução com a ponta.

A ponta formada é analisada em um microscópio óptico para verificação do perfil obtido e em seguida é colocada no sistema de plasma, para o recozimento térmico.

1.1.2.2. Recozimento térmico por plasma

O recozimento térmico das pontas é realizado na câmara secundária do sistema FERP, com plasma de argônio em baixa pressão (10^{-1} a 5×10^{-2} Torr). Neste processo, mostrado na Figura 3.12, os contaminantes das pontas de tungstênio são removidos pelo bombardeamento dos íons de argônio, sem causar reações químicas ou oxidações. A ponta se aquece a uma temperatura acima de 1500 K (GRILL, 1994). O aquecimento provoca um rearranjo atômico da ponta, eliminando possíveis defeitos da rede cristalina, que podem surgir durante a eletrocorrosão.

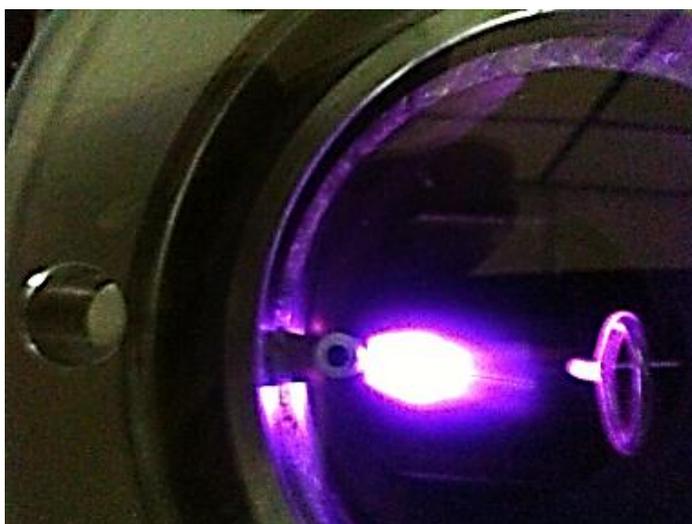


Figura 3. 12 - Imagem do sistema de plasma no processo recozimento para remoção de óxidos, resíduos e rearranjo atômico das pontas de tungstênio. As pontas ficam incandescentes devido ao bombardeamento de íons de argônio.

O sistema de plasma, desenvolvido no CTI Renato Archer, é mostrado na imagem da Figura 3.13 e os detalhes do interior da câmara de vácuo podem ser visualizados nos desenhos mecânicos da Figura 3.14. As principais partes são: a câmara de vácuo, construída em aço inox 304L, com volume de aproximadamente 2 litros; a bomba mecânica para o bombeamento primário; a bomba turbomolecular para o alto vácuo; o sensor de pressão; a válvula agulha para o controle do argônio; a válvula de arejamento de nitrogênio; o suporte de agulha; a fonte DC de alta tensão e o sistema de controle das bombas.



Figura 3. 13 – Imagem do sistema de plasma, com a câmara de aproximadamente 2 litros, bomba mecânica, bomba turbomolecular, medidor de vácuo e válvula agulha para injeção de gases.

O procedimento do recozimento é realizado conforme a descrição a seguir:

- Carregar a ponta no porta amostra de modo que a ponta fique perpendicular ao porta pontas;
- Ajustar o anel de aço inox de modo que o seu centro fique alinhado com a ponta de tungstênio. O anel de aço inox está conectado com a câmara de vácuo, permitindo que o campo elétrico fique mais intenso devido a maior proximidade do terra com a ponta;
- Fechar a janela da câmara;
- Ligar o sistema de bombeamento que automaticamente irá ligar a bomba mecânica e em sequência a bomba turbomolecular, para dessorver a câmara;
- Desligar a bomba turbomolecular;
- Abrir a válvula agulha e ajustar o fluxo de argônio até obter um baixo vácuo, da ordem de 10^{-1} a 5×10^{-2} Torr;

- Ligar a fonte DC e aumentar a tensão até obter a formação do plasma. Quando isso ocorrer aguardar 30 segundos nesta posição. Em seguida aumentar gradativamente a tensão até observar que a ponta da agulha fica rubra. Neste caso aguardar 10 segundos e desligar a fonte (no sistema utilizado, a tensão em que a agulha começa a ficar rubra é de aproximadamente 650V com uma corrente de 20 mA);
- Fechar a válvula agulha;
- Ligar a bomba turbomolecular e aguarda-se o vácuo chegar a 10^{-4} Torr. Quando isso ocorrer, aguardar 30 minutos e desligar todo o sistema;
- Arejar a câmara;
- Abrir a janela da câmara;
- Retirar a ponta tratada. A ponta tratada é novamente analisada em um microscópio óptico, verificando-se a ocorrência de mudanças no seu perfil. Em seguida, a ponta é analisada em um microscópio eletrônico de varredura.

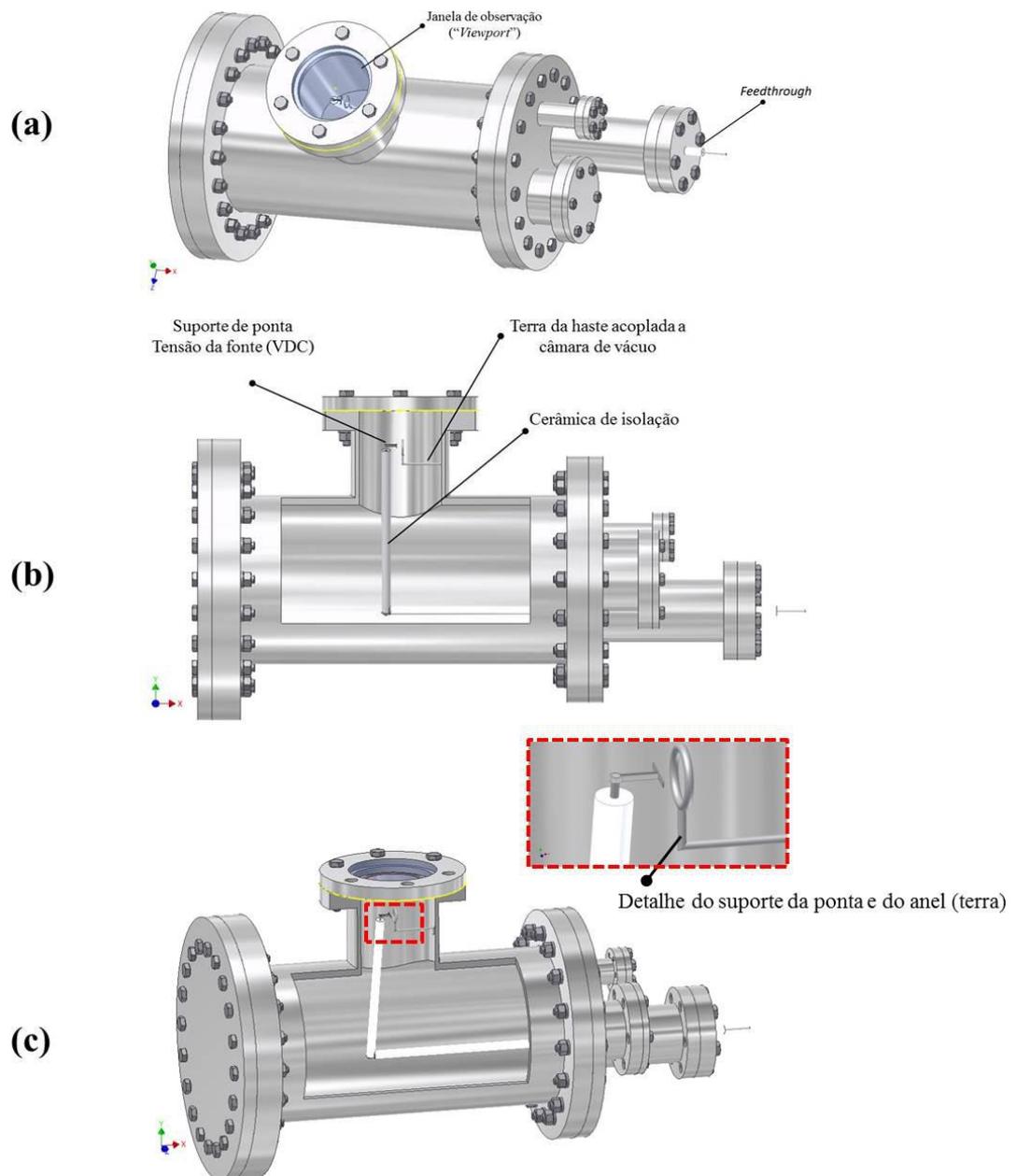


Figura 3. 14 – Desenho mecânico da câmara de vácuo mostrando os detalhes internos das ligações elétricas e do funcionamento para obter o plasma e conseqüentemente remover os materiais contaminantes e eliminar possíveis defeitos da rede cristalina.

2. Sistema de medida de função trabalho

O sistema de medida foi construído sobre um flange e opera acoplado a câmara principal do sistema FERP, apresentada na seção 1 do capítulo 3. A câmara de vácuo pode ser visualizada na imagem da Figura 3.15a. A amostra e o filamento de aquecimento ($120\text{ }^{\circ}\text{C}$) para degasar a ponta emissora são mostradas em b) e c), respectivamente. A pressão final do sistema é aproximadamente 10^{-8} Torr. O sistema de vácuo é composto de uma bomba mecânica para o bombeamento primário e duas bombas turbomoleculares em série para o alto vácuo.

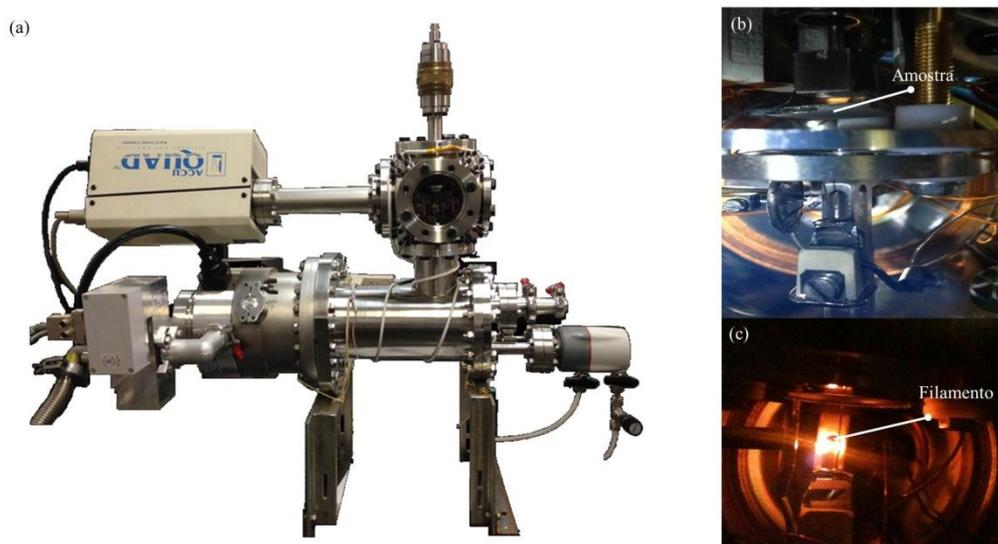


Figura 3. 15 – Imagem do sistema de caracterização da função trabalho por potencial de retardo em emissão por campo elétrico: a) sistema completo; b) sistema de medição e c) sistema de aquecimento por filamento de tungstênio.

A Figura 3.16 mostra o esquema do sistema, com as imagens dos principais equipamentos utilizados para obter as medições. O sistema é formado pelo emissor e grade; colimador (lente) do feixe de elétrons; região de potencial de retardo, lente e grade, e o picoamperímetro que monitora a corrente.

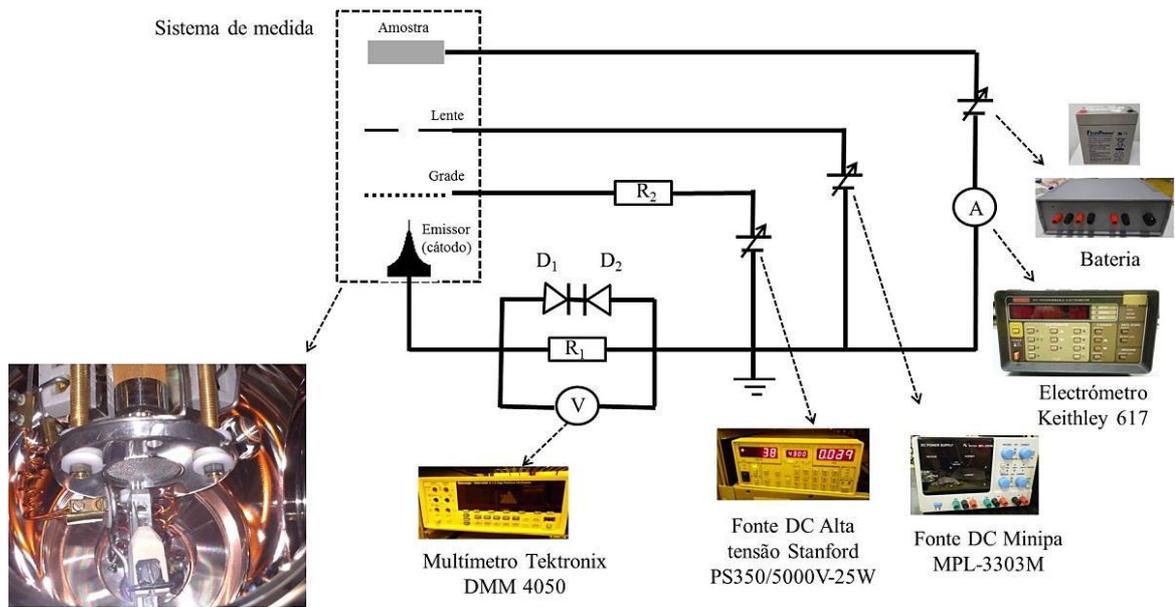


Figura 3. 16 - Diagrama esquemático com fotos do sistema de alimentação elétrica e aquisição de dados.

Pode-se observar a fonte de polarização da amostra e um picoamperímetro posicionado no terra da bateria, que permite uma leitura mais estável de corrente. A fonte foi projetada para eliminar possíveis variações de medidas devido à flutuação da rede de alimentação e pela qualidade do terra. Foi utilizado o circuito do esquemático da Figura 3.17, baseado em bateria, que isola a parte de medida de baixa tensão do restante do sistema de alimentação de alta tensão.

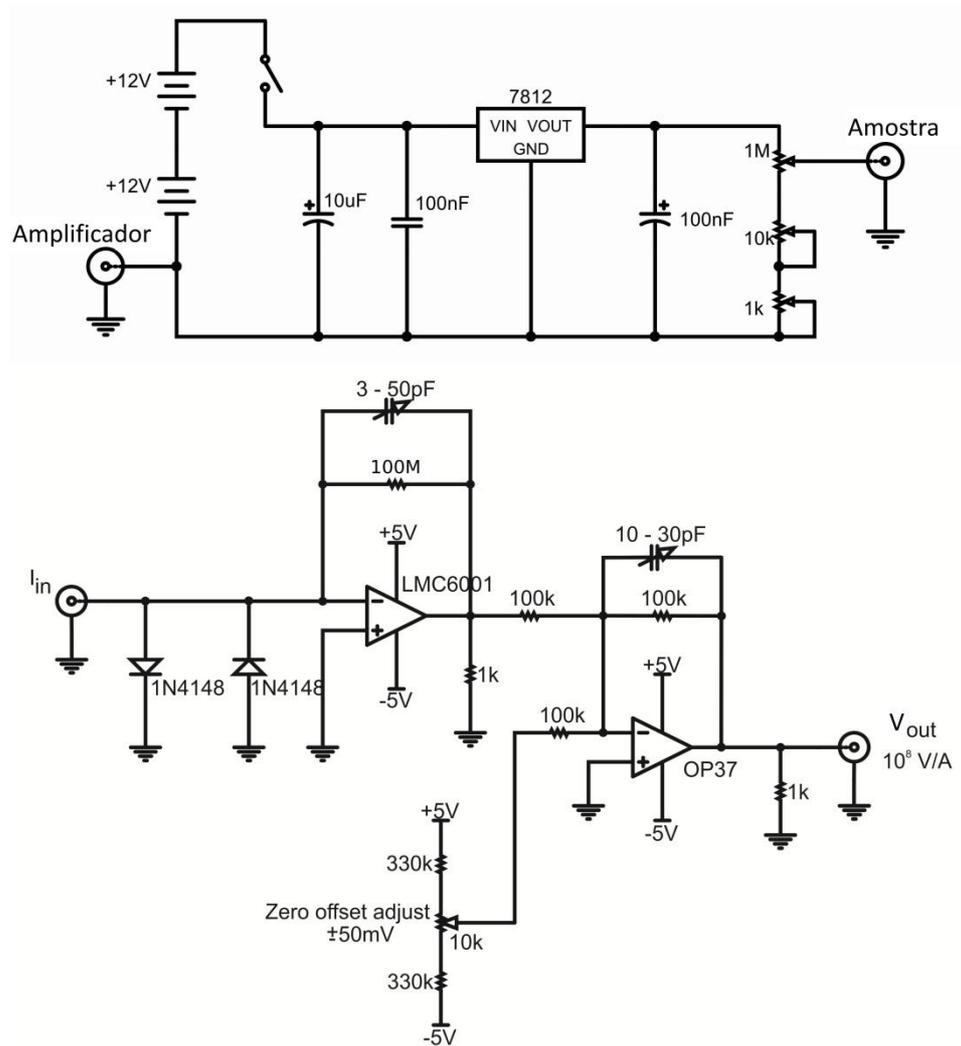


Figura 3. 17 - Diagrama esquemático da fonte elétrica com a bateria, para polarizar a amostra e do amplificador para medir a corrente.

O sistema utiliza duas baterias de 12 volts, que permitem regular a tensão de 0 a 12 volts com precisão de milivolt. O sinal de entrada é amplificado pelo LMC 6001 e toda a leitura é regulada pelo *offset* para melhorar a precisão do sistema e eliminar qualquer sinal posterior à medida real.

O procedimento de medida adotado segue a seguinte ordem:

- Desparafusar o *viewport* (flange com um vidro que permite a observação interna do sistema);
- Verificar a ponta emissora no porta pontas, de modo que a ponta esteja perpendicular ao porta pontas;

- Verificar a distância da grade com a ponta, que no caso do CNTs é de 1 cm;
- Posicionar a amostra no porta amostra; posicionar o *viewport* e parafusar na câmara;
- Ligar o sistema de bombeamento que automaticamente irá ligar a bomba mecânica e a bomba turbomolecular;
- Ligar a segunda bomba turbomolecular;
- Aguardar a pressão atingir o vácuo de aproximadamente 10^{-7} Torr;
- Aguardar 24 horas para degasar o sistema e amostra, monitorando com o sistema de análise de gases residuais (RGA);
- Verificar todas as conexões elétricas;
- Ligar todos os medidores e a primeira fonte DC do emissor, ajustando a tensão até obter uma corrente constante da ordem de 1 mA;
- Ligar a fonte de polarização da amostra e ajustar a tensão até observar uma corrente no sistema de medida;
- Anotar a tensão inicial (tensão de corte);
- Verificar e anotar a tensão de estabilização da corrente observada;
- Anotar a pressão do sistema e a temperatura ambiente;
- Realizar as medidas de caracterização elétrica.

3. Sistema de microscopia por emissão de campo (FEM)

O sistema de microscopia por emissão de campo (FEM) foi projetado e construído para estudar as fontes emissoras de elétrons. Este sistema é composto pelo emissor de elétrons, que será estudado e está aterrado, uma grade, que será polarizada com tensão contínua, para propiciar a emissão, e uma janela recoberta com fósforo, que emite luz visível, formando a imagem do emissor, ao ser atingida pelos elétrons emitidos.

As pontas emissoras são posicionadas no porta pontas que permite o ajuste da distância à grade de fios de aço e *mesh* de 40 micrômetros. Normalmente essa distância é de 1 cm para os CNTs, sendo a grade e o cátodo fixas em uma haste que pode ser deslocada no sentido de aproximar ou afastar do ânodo. O esquemático básico da montagem do sistema é mostrado na Figura 3.18. O ânodo é uma tela de fósforo, que projeta as imagens de acordo com os elétrons que incidem na tela e provocam a emissão de luz, e o cátodo é um filamento de tungstênio com nanotubos de carbono na ponta.

Na Figura 3.19 mostra-se o sistema montado com a câmara de vácuo e o flange em montagem FEM, com fotos das principais partes internas do sistema.

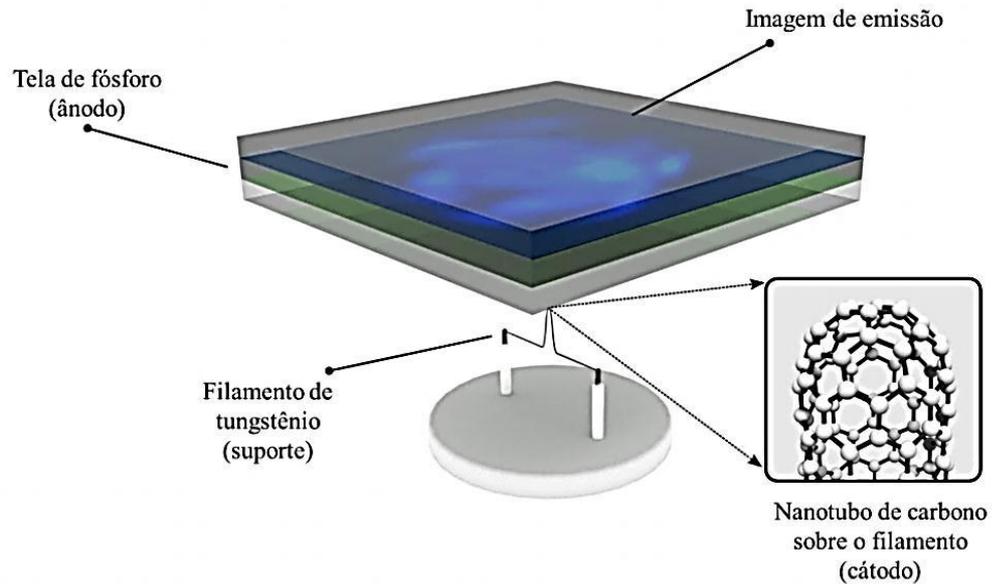


Figura 3. 18 – Figura esquemática do sistema de microscopia de emissão por campo elétrico (FEM) obtendo uma imagem de emissão, na tela de fósforo, de um nanotubo de carbono sobre um filamento de tungstênio.

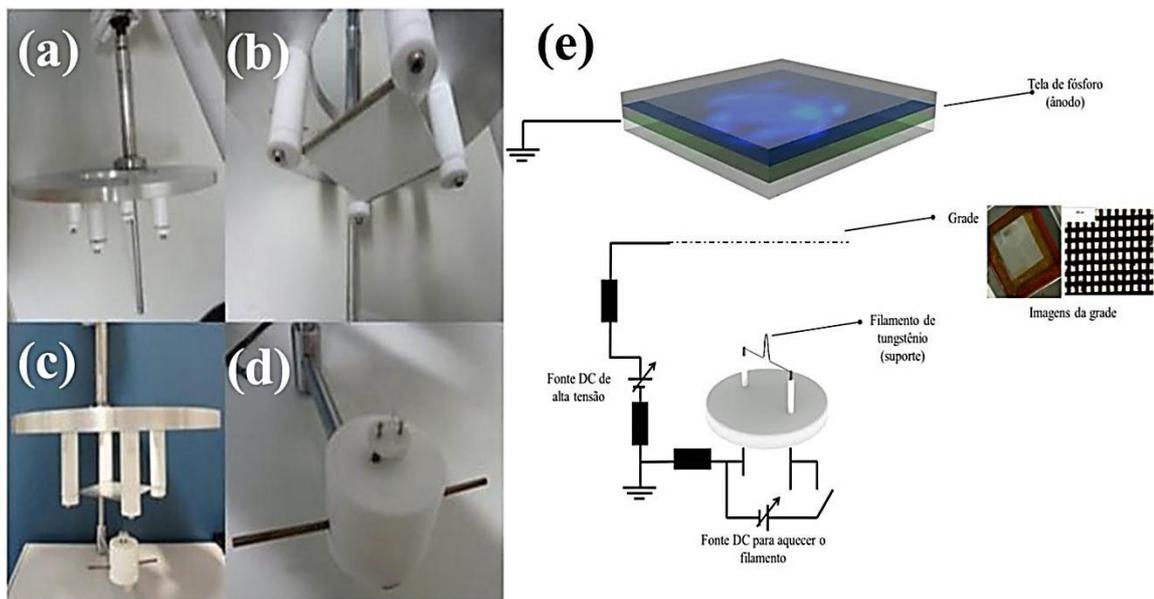


Figura 3. 19 - Imagens do sistema FEM: a) flange com a janela de visualização e a haste para o movimento vertical; b) suporte com a tela de fósforo; c) vista lateral do flange, d) porta filamento com filamento de tungstênio e e) desenho esquemático do sistema com a tela de fósforo, grade de fios de aço (microscopia óptica da grade em destaque) e as ligações elétricas.

O sistema de vácuo foi construído em aço inox 304L, com volume de aproximadamente 50 litros, que é bombeada por uma bomba turbomolecular, ligada em série à uma bomba mecânica. O sistema possui filtros de óleo, válvula gaveta, sensor de pressão e uma linha de nitrogênio para arejamento. A tampa da câmara é um flange com uma abertura central na qual é posicionado um vidro que permite observar a janela de fósforo e assim obter as imagens de emissão das fontes de elétrons. A Figura 3.20 mostra o diagrama esquemático da linha de vácuo do sistema.

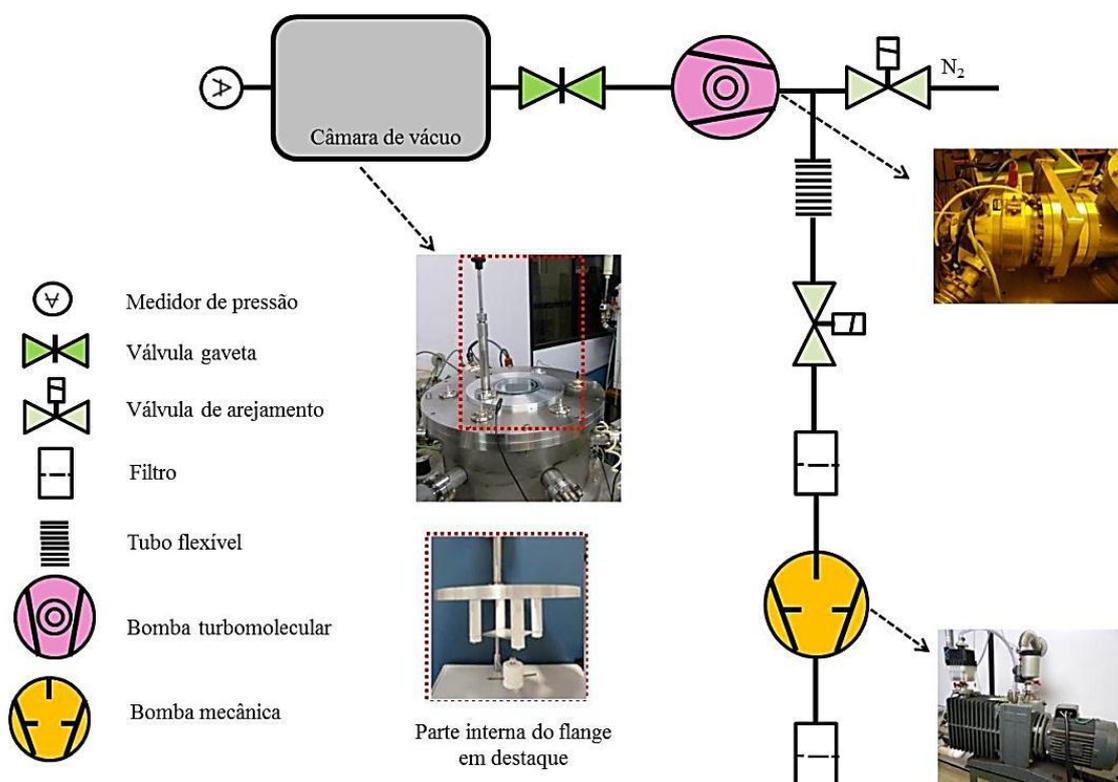


Figura 3. 20 – Diagrama esquemático da linha de vácuo do sistema de microscopia de emissão por campo elétrico com algumas imagens.

O sistema de FEM foi totalmente projetado e desenvolvido no CTI. A seguir descreve-se o procedimento de fabricação das telas de fósforos e de como são realizadas as microscopias de emissão por campo elétrico.

3.1. Preparação de tela de fósforo (ânodo)

O ânodo é constituído de uma placa de vidro comum ou quartzo, recoberto com um filme de dióxido de estanho (SnO_2) sobre o qual é depositado o fósforo. Com relação ao

processo de deposição do fósforo, normalmente são utilizadas duas técnicas: a imersão do substrato em uma suspensão contendo fósforo, com o objetivo de formar uma camada uniforme, por decantação das partículas de fósforo sobre o substrato, e a deposição de fósforo por eletroforese, sendo este o procedimento que apresentou a maior reprodutibilidade e maior uniformidade da camada depositada.

Na Figura 3.21 são ilustradas as principais etapas de fabricação da tela de fósforo descritas a seguir:

- Limpar a placa de vidro ou quartzo utilizado como suporte mecânico dos filmes;
- Depositar o filme fino de dióxido de estanho pela técnica de decomposição de vapores. Este filme cria uma superfície que permite a deposição da camada de fósforo por eletrodeposição, além de permitir, que se aplique uma diferença de potencial no filme de SnO_2 , aquecendo a tela de fósforo e minimizando os gases adsorvidos em sua superfície;
- Depositar níquel por eletrodeposição nas bordas opostas do substrato. O filme permite que se obtenha um bom contato elétrico para depositar o filme de fósforo, assim como aquecer o filme de SnO_2 e permitir conectar a tela aos sistemas de caracterizações elétricas;
- Depositar o filme de fósforo por eletrodeposição. Este filme permite caracterizar as fontes emissoras de elétrons através das imagens obtidas pela emissão de luz;
- Depositar a camada adesiva pelo processo de *spray*, que produz uma melhora significativa na adesão entre as partículas de fósforo e o substrato de vidro, permitindo que a janela possa ser utilizada no sistema de vácuo com mínimo desprendimento de partículas de fósforo, sem a ocorrência de qualquer influência na qualidade de imagem produzida na tela.

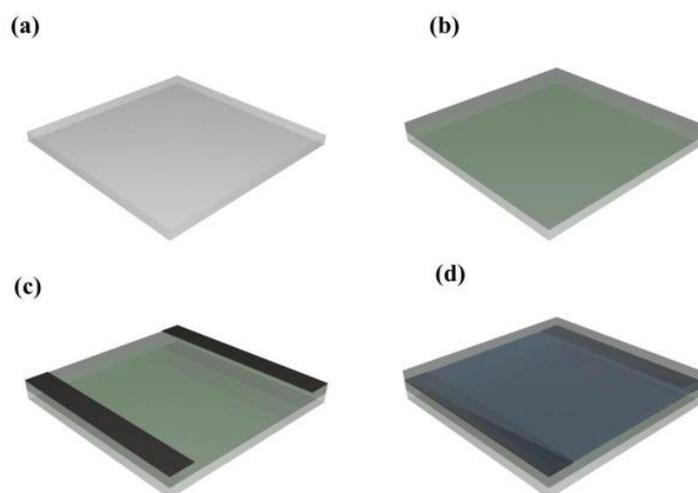
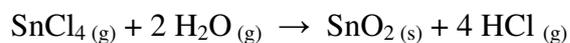


Figura 3. 21 - Ilustração das etapas de processo de fabricação do ânodo: a) substrato de vidro ou quartzo; b) Substrato recoberto com o filme fino de SnO₂; c) deposição de níquel nas bordas opostas para formação de contato elétrico e d) deposição de camada de fósforo.

3.1.1. Deposição de filmes de SnO₂

A deposição dos filmes de SnO₂ é realizada na Linha Piloto da Divisão de Mostradores de Informação do CTI. O processo utilizado foi patenteado em 1980 (MAMMANA, 1980). O SnO₂ é depositado em substratos (vidro ou quartzo) pela técnica de decomposição de vapores (MAMMANA, 1980). Os precursores da reação são tetracloreto de estanho (SnCl₄) e álcool metílico (CH₃OH), sendo o nitrogênio (N₂) utilizado como gás portador dos precursores. A reação geral de formação do óxido de estanho ocorre de acordo com a seguinte reação de hidrólise:



As condições de deposição foram obtidas de estudos realizados por diversos pesquisadores (MAMMANA, BRAGA, *et al.*, 1981) (BARANAUSKAS, SANTOS, *et al.*, 2002). Os parâmetros foram escolhidos para a obtenção de filmes de dióxido de estanho com resistência de aproximadamente 1 Kohms, medidos nos extremos opostos por duas pontas. Estes filmes apresentaram os melhores resultados na deposição da camada de fósforo.

Os parâmetros utilizados na deposição dos filmes de SnO₂ foram:

- Tempo de deposição: 5 minutos
- Temperatura de deposição: 400 °C
- Fluxos de N₂: 250 sccm para o CH₃OH e 450 sccm para o SnCl₄

Precedendo a deposição, os substratos foram inspecionados, cortados, lapidados e passaram por um tratamento de limpeza em solução de detergente neutro (Extran 5%), acetona e álcool isopropílico em ultrassom, e em seguida foram secos com jato de nitrogênio.

O princípio de funcionamento do sistema de decomposição de vapores pode ser observado na Figura 3.23. Na ilustração é possível observar imagens do sistema real, formado por: uma câmpula de vidro com entrada para os precursores da reação; um porta amostra rotativo composto de materiais para uniformizar a temperatura; um sistema de aquecimento por resistência; um sistema de turbilhonamento dos gases para uniformizar a deposição do filme; borbulhadores; sistema de controle de fluxo de gases e controle do motor de rotação do substrato. A tela da interface de controle da deposição, desenvolvido para conexão GPIB, permite ajustar e acompanhar todo processo de deposição, mostrada na Figura 3.22.

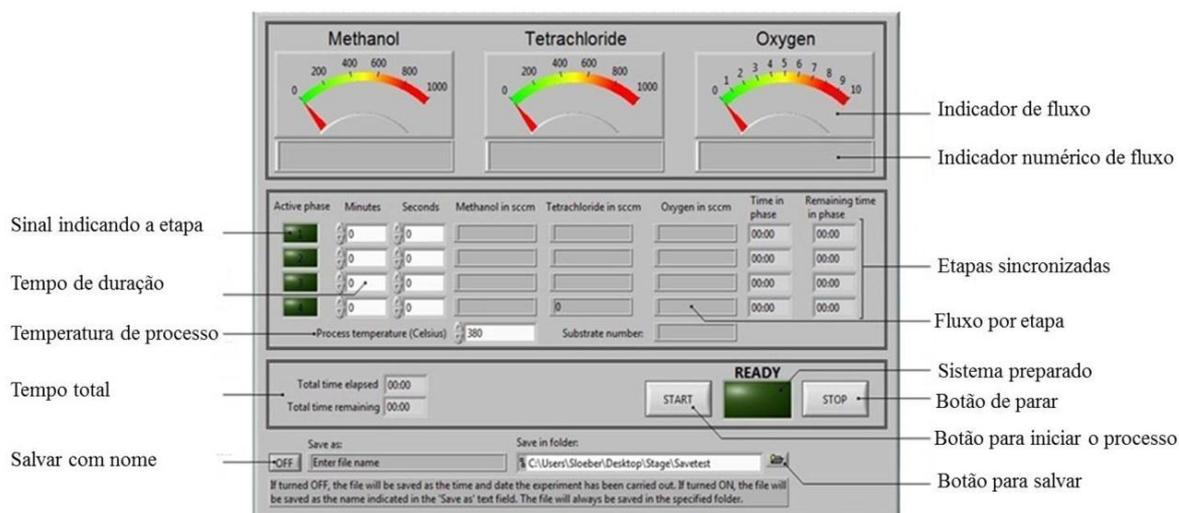


Figura 3. 22 – Imagem da tela de interface de deposição de filmes de SnO₂ com as explicações das principais partes que o compõem.

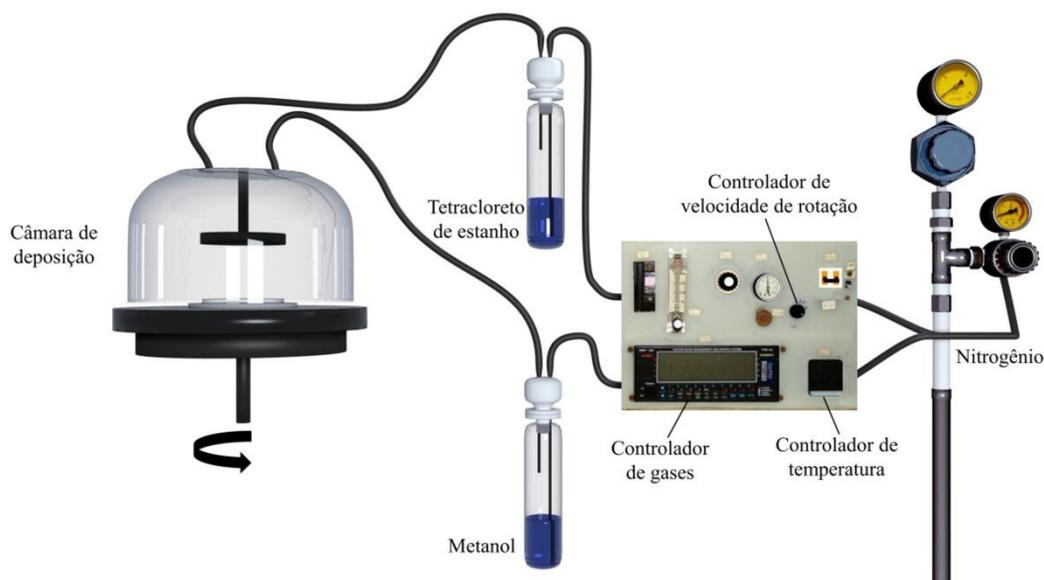


Figura 3. 23 - Ilustração do sistema de deposição de filmes de SnO_2 com algumas imagens das principais partes.

O procedimento de deposição de SnO_2 segue as seguintes etapas de processos:

- Pré-aquecer o sistema 1 hora antes de iniciar a deposição, sendo a temperatura de aquecimento a selecionada para realizar as deposições do filme;
- Posicionar o vidro ou quartzo no porta substrato de grafite;
- Retirar da campânula;
- Posicionar do porta substrato sobre a chapa de aço;
- Ligar o sistema de rotação da amostra;
- Recolocar da campânula;
- Pré-aquecer o vidro por 15 minutos;
- Ajustar o programa com as configurações desejadas e executar.

Os substratos depositados são inspecionados, caracterizados eletricamente, selecionados e submetidos aos procedimentos padrão de limpeza para serem eletrodepositados com níquel e fósforo.

3.1.2. Eletrodeposição de Níquel sobre filmes de SnO₂

O níquel (Ni) é utilizado para criar uma área de contato com o filme de SnO₂, pois o filme fino de SnO₂ é resistivo, e a resistência entre dois pontos de contato varia de acordo com a distância entre eles. A faixa de contato baseada no níquel melhora e uniformiza o processo de deposição da camada de fósforo, além de permitir o contato elétrico para o auto aquecimento, quando submetida a uma diferença de potencial entre as extremidades do substrato de quartzo.

A solução para a eletrodeposição de Ni contém: sulfato de níquel hexahidratado (240g/L); cloreto de níquel hexahidratado (30g/L); ácido bórico (30g/L), sacarina sódica (2g/L). O ácido bórico foi adicionado ao banho eletroquímico para controle do pH e a sacarina sódica para proporcionar melhor brilho e uniformidade do Ni. O banho é mantido à temperatura ambiente e pH 4,5. A área da placa de vidro com filme de SnO₂ recoberta com níquel geralmente são faixas das bordas opostas, tendo a região depositada a largura entre 3 a 5 cm, independente do comprimento. O contra-eletródo é uma placa de níquel, conforme pode ser observado na Figura 3.24. A densidade de corrente, da fonte DC, é mantida em 3A/dm², durante 1 minuto de deposição. Obtém-se um depósito de níquel brilhante e bem homogêneo sobre toda a superfície submersa e exposta do substrato de SnO₂. A reação básica do processo é:

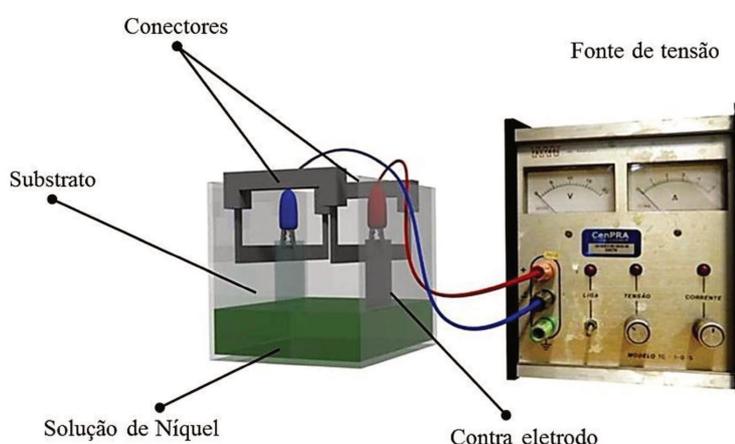


Figura 3. 24 – Ilustração do sistema da eletrodeposição de níquel

As principais etapas de processo da eletrodeposição do níquel são descritas a seguir:

- Posicionar o vidro paralelamente ao contra eletrodo;
- Conectar o contra eletrodo na saída positiva e o vidro na saída negativa da fonte DC;
- Ligar a fonte;
- Ajustar a corrente em $3\text{A}/\text{dm}^2$;
- Depositar a camada de níquel durante 1 minuto;
- Desligar a fonte DC;
- Verificar o filme de níquel visualmente e submeter o substrato ao procedimento de limpeza.

3.1.3. Deposição eletroforética de Fósforo Azul

Os substratos de vidro com filme de SnO_2 são recobertos com fósforo por deposição eletroforética (Figura 3.25). A solução utilizada para a deposição é baseada em suspensão de partículas de fósforo em álcool isopropílico (4g/L) que contém dissolvido nitrato de magnésio na concentração entre 10^{-2} a 10^{-3} molar (M), uma pequena quantidade de água deionizada (1%vol) e glicerina (1%vol). O fósforo utilizado é o $\text{ZnS}:\text{Ag}$ (azul) da empresa *Luminophor* e opera com baixa tensão de operação.

A deposição é controlada pelo potencial que é mantido em 25 VDC durante 40 minutos. Após a deposição da camada de fósforo o substrato é deixado na estufa à $120\text{ }^\circ\text{C}$ por 18 h para completa secagem. A camada de fósforo depositada é de cor branca e apresenta boa aderência sobre toda a superfície do filme de SnO_2 .

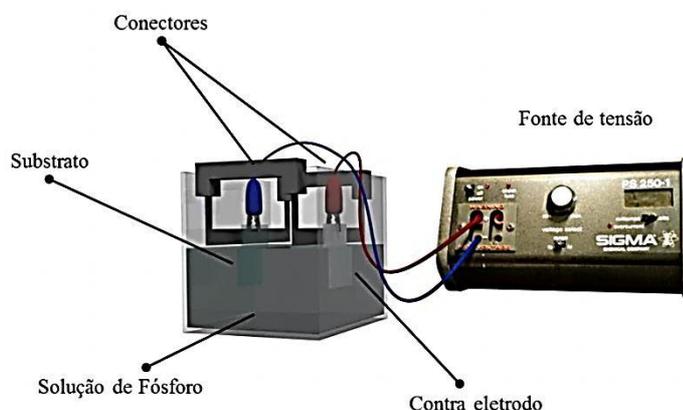


Figura 3. 25 - Ilustração do sistema da eletrodeposição de fósforo com a fonte DC, nesse sistema é utilizado como contra eletrodo uma placa de grafite.

As etapas de processo da eletrodeposição do fósforo são descritas a seguir:

- Posicionar o vidro paralelamente ao contra eletrodo com um espaçamento entre o contra-eletrodo de grafite e o substrato de 2 mm;
- Conectar o contra eletrodo na saída positiva e o vidro na saída negativa da fonte DC;
- Ligar a fonte;
- Ajustar a tensão em 25 V;
- Depositar a camada de fósforo durante 40 minutos;
- Desligar a fonte DC;
- Verificar a homogeneidade do filme por inspeção visual;
- Colocar o substrato em uma estufa (120 °C durante 18 horas).

3.1.4. Deposição de camada adesiva por *spray*

A camada de fósforo apresenta uma baixa aderência ao substrato de vidro, sendo facilmente retirada, podendo contaminar a câmara de vácuo do sistema de caracterização. Para solucionar este problema foi depositada uma camada adesiva sobre o fósforo.

A camada adesiva foi estabelecida nas indústrias que produzem telas com fósforos e resulta numa melhora significativa na adesão entre as partículas de fósforo e o substrato de vidro. Neste processo é empregado o álcool polivinílico (PVA) e o dicromato de amônio (ADC) diluídos em água DI, formando assim o material adesivo, que é depositado utilizando um aerógrafo manual (Figura 3.26) sobre o fósforo e em seguida é curado por radiação UV. Parte da solução aquosa penetra entre as partículas de fósforo revestindo-as com uma película bem fina, permitindo que o adesivo desempenhe um papel de reforço da força adesiva entre as partículas fosforescentes e a camada de SnO₂. No trabalho de Yum e col. a solução adesiva utilizando PVA (2g/L) e ADC (0.01-0.02 g/L) apresentou a condição ótima dentre todos os resultados obtidos (YUM, CHOI e SUNG, 2003).

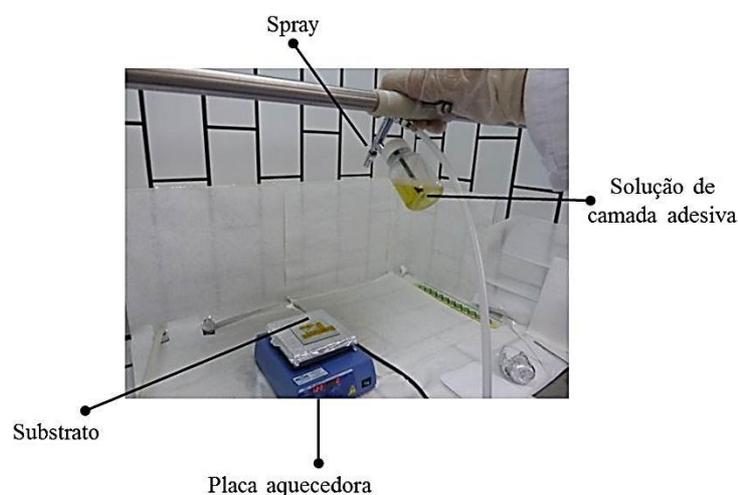


Figura 3. 26 – Imagem do processo de aplicação do adesivo sobre a camada de fósforo utilizando um aerógrafo manual.

A Figura 3.27 apresenta o diagrama elétrico do sistema de FEM para caracterização das pontas emissor.

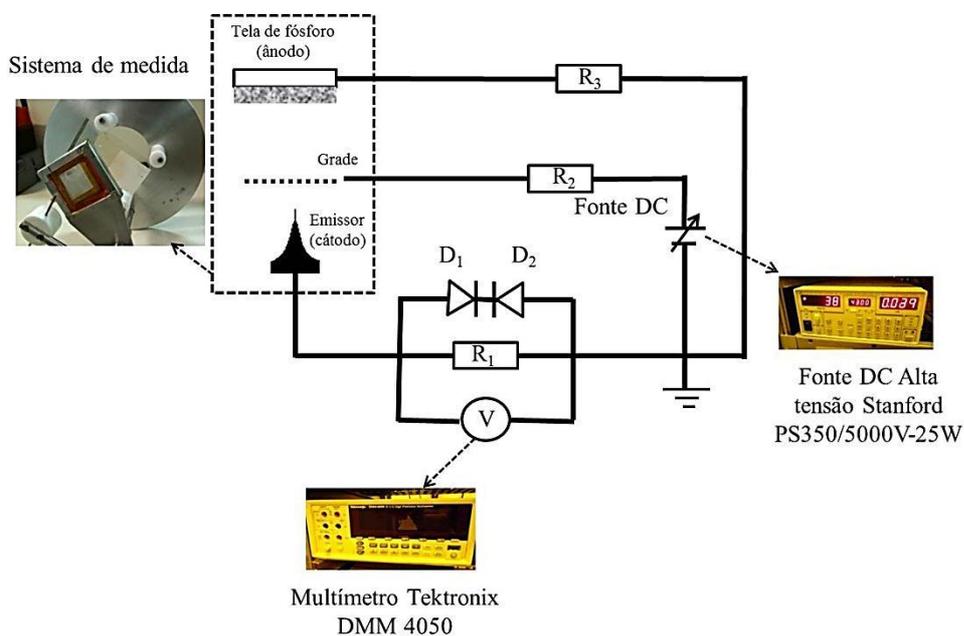


Figura 3. 27 - Diagrama elétrico do sistema de microscopia por emissão de campo com algumas imagens.

3.2. Medida de emissão e estabilidade das fontes de elétrons

A fonte de elétrons deve produzir um feixe de elétrons estável e com intensidade suficiente para produzir um bom sinal no sistema de medida. As variações na fonte elétrons podem diminuir a repetibilidade das medidas e conseqüentemente sua precisão.

A caracterização das fontes é obtida basicamente pela emissão de elétrons no modo diodo. O emissor é fixado no porta pontas ou porta amostras e um mecanismo movimenta o ânodo de modo aproximá-lo ou afastá-lo do cátodo. Este movimento é realizado por um parafuso micrométrico com passo de 2 microns. O ânodo e o cátodo são interligados por uma fonte DC de alta tensão. Os experimentos são realizados com sistemas de vácuo em arranjos elétricos que podem ser acoplados tanto no sistema FERP como no sistema FEM.

O mecanismo foi desenvolvido por Alexandre Candido de Paulo (PAULO, 2011) e Victor Pellegrini Mammana (MAMMANA, 2008), sendo utilizado para caracterizar a emissão das pontas emissoras e de filmes de diferentes materiais. A Figura 3.28 mostra os desenhos esquemáticos do mecanismo de deslocamento linear.

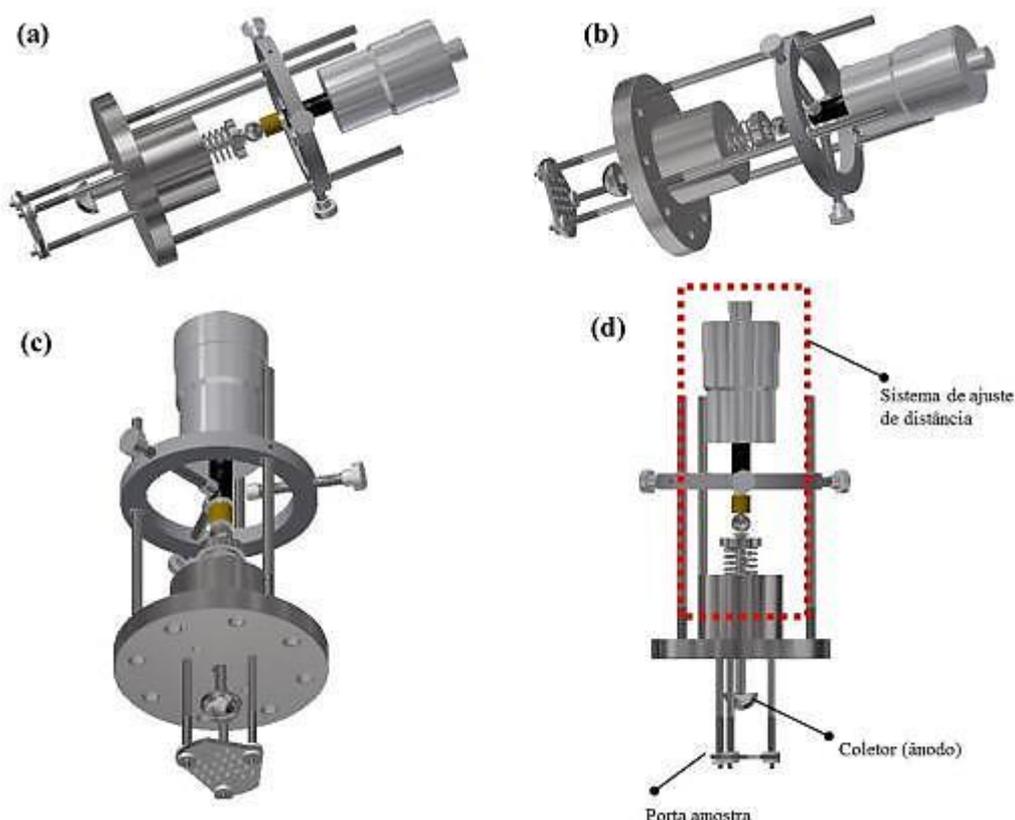


Figura 3. 28 - Ilustração de várias vistas do sistema de deslocamento linear utilizado para estudo de filmes emissores de elétrons.

Para a caracterização da emissão das pontas foi desenvolvido e implementado um acessório ao mecanismo. A base do suporte das pontas é fixada nas três hastes de metais, substituindo a base do porta amostra, como ilustrado na Figura 3.29. Existe uma abertura na base do suporte das pontas, na altura das buchas isolantes, que permite colocar uma grade e ou diferentes discos com diferentes aberturas, para propiciar a emissão de elétrons em modo tríodo, ou, simplesmente, permite que os elétrons emitidos pela ponta, possam ser coletados diretamente pelo ânodo.

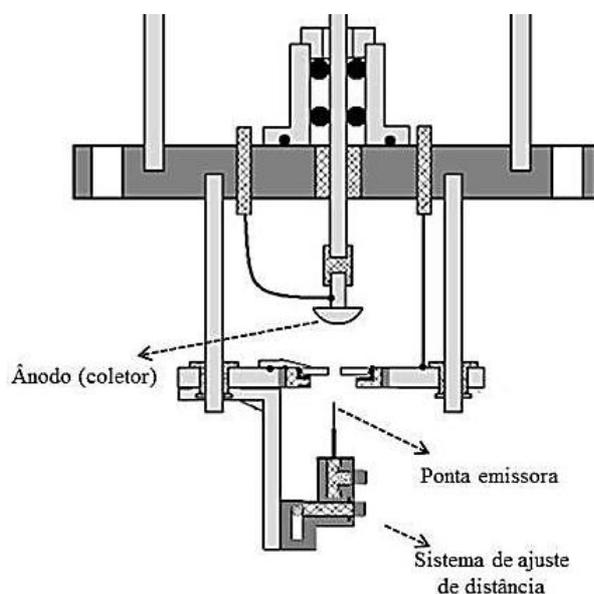


Figura 3. 29 - Ilustração do sistema de deslocamento linear com o porta pontas acoplado utilizado para estudo de fonte elétrons.

O sistema de deslocamento linear utiliza uma esfera livre e uma mola, ou seja, a transmissão de movimento do eixo do micrômetro para o eixo do ânodo ocorre por um único ponto através da esfera, permitindo um maior paralelismo entre ânodo e amostra, pois o eixo do ânodo é independente e alinhado perpendicularmente ao flange. Observa-se na Figura 3.30 que a esfera está em constante pressão, que é exercida pelo eixo do ânodo, sendo que este é pressionado para cima devido ao sistema de mola.

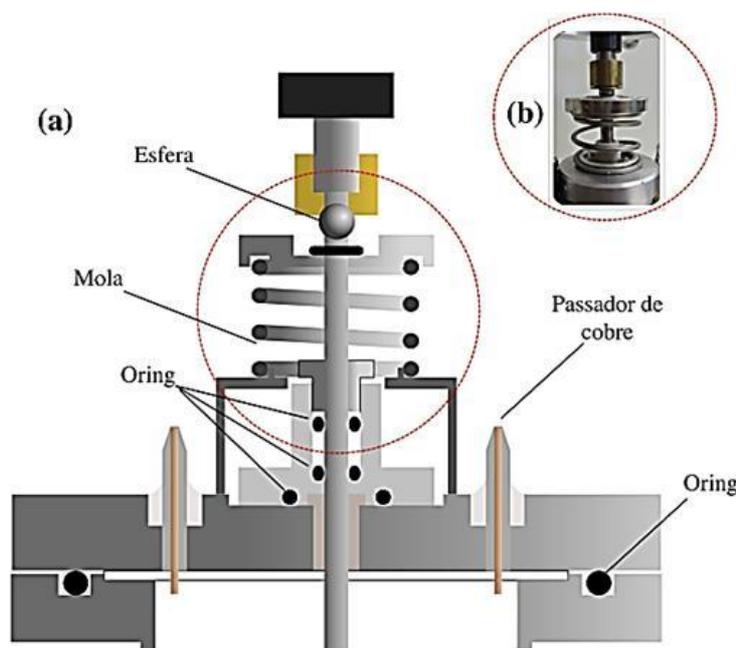


Figura 3.30 - Ilustração e imagem do sistema de deslocamento linear: a) ilustração em corte do mecanismo de funcionamento do sistema destacando os principais pontos de vedação (oring) e de movimentação do eixo e b) Imagem real da esfera que apoia e empurra o eixo e da mola que puxa o eixo.

O cátodo é caracterizado pelas medidas de corrente em função da tensão de emissão ($I \times V$), de corrente em função do campo elétrico de emissão ($I \times F$), pelo diagrama de Fowler Nordheim e de corrente em função do tempo para um valor fixo de tensão de emissão ($I \times t$), para o estudo de estabilidade de emissão.

O arranjo experimental para as medidas de corrente em função da tensão de emissão ($I \times V$) é composto por: um osciloscópio, uma fonte de alta tensão, um gerador de função, um sistema de deslocamento linear, uma câmara de vácuo, resistor de balastro, resistor de entrada e diodos para evitar que picos de tensão possam danificar os equipamentos. As medidas são obtidas aplicando-se uma diferença de potencial entre a ponta ou amostra (cátodo) e o ânodo, através de uma fonte de alta tensão controlada por um gerador de função, que gera ondas de padrão triangulares ajustáveis de acordo com o teste (pode-se variar a frequência e amplitude), pois o ajuste dos parâmetros é dependente das características do cátodo. As medidas são acompanhadas pela tela de um osciloscópio e os dados armazenados em um disquete. Transferidos para um computador, os dados são compilados, gerando gráficos a serem analisados. O diagrama do sistema é apresentado na Figura 3.31. Neste arranjo são obtidas as curvas $I \times V$ e calculadas $I \times F$ e FN.

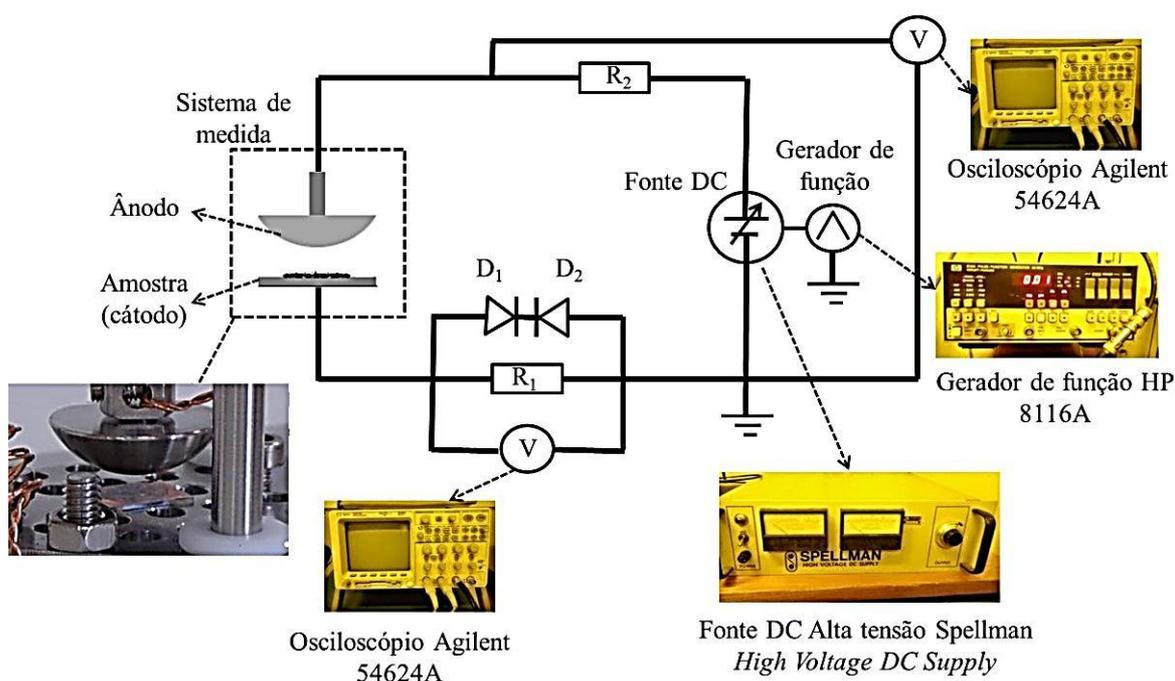


Figura 3. 31 - Diagrama esquemático de alimentação elétrica e coleta de dados do sistema de caracterização elétrica do modo diodo com algumas imagens.

O arranjo experimental para a medida de estabilidade de corrente em função do tempo ($I \times t$) é composto por: uma fonte de alta tensão, um amperímetro, um sistema de deslocamento linear, uma câmara de vácuo, resistor de balastro, resistor de entrada e diodos para evitar que picos de tensão possam danificar os equipamentos. As medidas são obtidas ajustando-se a distância entre o cátodo e o ânodo em aproximadamente $200 \mu\text{m}$ e aplicando-se uma diferença de potencial entre a ponta ou amostra (cátodo) e o ânodo, através de uma fonte de alta tensão, até a emissão atingir uma corrente de referência, definida a partir dos dados analisados do arranjo experimental ($I \times V$), ou por um valor conhecido na literatura para o referido material. As medidas são realizadas com um multímetro e acompanhadas pelo computador. Os dados são armazenados no disco rígido e depois são analisados. O diagrama desta montagem está descrito na Figura 3.32. Neste arranjo é obtida a curva da corrente em função do tempo $I \times t$, que é utilizada para verificar a estabilidade de emissão do material, o espalhamento e o tempo de vida.

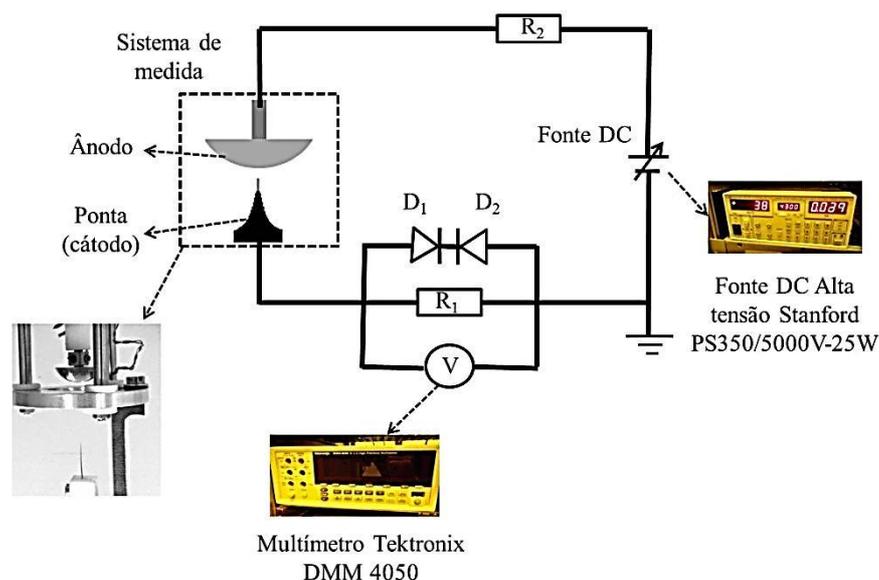


Figura 3. 32 - Diagrama esquemático de alimentação elétrica e coleta de dados do sistema de caracterização elétrica do modo diodo para acompanhamento da corrente de emissão ao longo do tempo, com imagens do sistema de medida e equipamentos.

4. Materiais

Foram utilizados diferentes tipos de materiais. Como emissores de elétrons utilizaram-se fios de tungstênio, pontas de tungstênio comerciais e diferentes tipos de nanotubos de carbono. Como amostras de medidas utilizaram-se substratos de vidros recobertos com diferentes filmes finos de metais.

4.1. Emissores de elétrons

Os emissores de elétrons são pontas de tungstênio, fabricados a partir de fios, (descritos na secção 1.1.2. do capítulo 3 e anexo C) e nanotubos de carbono que foram fixados sobre filamentos ou fios (Figura 3.33) para que tivessem sustentação mecânica, permitindo a sua manipulação.



Figura 3. 33 – Ilustrações de um filamento de tungstênio (a) e um fio de tungstênio (b) utilizados para sustentação mecânica dos nanotubos de carbono.

Foram utilizados diversos tipos de nanotubos de carbono como mostrados na Tabela 3.1: SWNT, MWNT e nanotubos sem purificação.

Tabela 3. 1 – Descrição dos tipos e características dos nanotubos de carbono caracterizados como fontes de elétrons.

Número #	Marca/fabricante	Tipo	Diâmetro (nm)	Comprimento (µm)
1	Sigma Aldrich Co.	SWCNT	~ 1,1	0,5 a 100
2	Sigma Aldrich Co.	MWCNT	7 a 12	0,5 a 10
3	Cheap Tubes Inc.	SWCNT	1 a 2	5 a 30
4	Cheap Tubes Inc.	MWCNT	30 a 50	10 a 20
5	UFMG	SWCNT	Sem especificação	
6	CNT_Co	MWCNT	20	1 a 25
7	CTI	Sem especificação	Sem especificação	

* Obs.: As especificações de cada produto foram obtidas no site dos respectivos fabricantes (Cheap Tubes Inc) (CNT Company) (Sigma Aldrich).

4.2. Amostras para medida da função trabalho

Na medida da função trabalho utilizaram-se as amostras com valores de função trabalho conhecidas, amplamente estudadas e divulgadas em diversos trabalhos científicos, que permitem validar e ajustar o sistema. Nessa fase o conjunto de amostras é formado por filmes finos metálicos de ouro, platina, alumínio, bário e cálcio. Estes filmes finos foram obtidos por evaporação térmica e *sputtering* sobre substratos de vidro. As deposições foram realizadas no CTI e no LNNano.

Os filmes de cálcio e bário sofrem rápida oxidação em condições ambientes normais e, portanto foram processados dentro de uma *glove box* com atmosfera de gás inerte (nitrogênio). Para serem caracterizados foram transportados em um porta amostra lacrado e foram colocados rapidamente no sistema de medida, com o ambiente saturado com nitrogênio, minimizando o tempo de exposição ao ambiente não controlado.

A Tabela 3.2 apresenta informações dos materiais, sistemas de deposição e espessura dos filmes finos.

Tabela 3. 2. Resumo de informações dos filmes finos utilizados nas medidas de função trabalho.

Material			Deposição		
Tipo	Pureza (%)	Marca	Sistema	Pressão (Torr)	Espessura (nm)
Ca	99.5	Kurt Lesker	Evaporação térmica	2.0×10^{-6}	200
Ba	99.99	Sigma	Evaporação térmica	2.0×10^{-6}	200
Al	99.999	Aldrich	Evaporação térmica	5.0×10^{-7}	100
Au	99.999	Kurt Lesker	Evaporação térmica	5.0×10^{-7}	200
Pt	99.98	AJA	<i>Sputtering</i>	$4.0 \text{ a } 5.0 \times 10^{-8}$	65

CAPÍTULO 4

Resultados e Análises

Neste capítulo serão apresentados os principais resultados obtidos, divididos nos seguintes tópicos:

1. Emissores de elétrons

- Fabricação de pontas de tungstênio
- Microscopia eletrônica de varredura
- Microscopia por emissão de campo (FEM)
- Caracterização elétrica dos emissores ($I \times V$, $I \times F$, FN e $I \times t$);

2. Medida de função trabalho por FERP

1. Emissores de elétrons

1.1. Fabricação das pontas de tungstênio

As pontas de tungstênio foram utilizadas como fonte de elétrons padrão para o sistema de caracterização da função trabalho. A Figura 4.1 apresenta um gráfico da variação da corrente em função do tempo de corrosão no processo de fabricação de uma ponta de tungstênio. Nesta figura estão destacados alguns pontos, com imagens correspondentes da ponta em diferentes tempos de corrosão. Inicialmente, a tensão é ajustada em 2,5 VDC, com corrente inicial de aproximadamente 80 mA. O tempo de corrosão é de 12 minutos. Observa-se um comportamento decrescente da corrente com o tempo, que é devido à variação da área de corrosão do fio, até a ocorrência de uma queda abrupta indicando que ocorreu o rompimento (*drop-off*) ou finalização do processo.

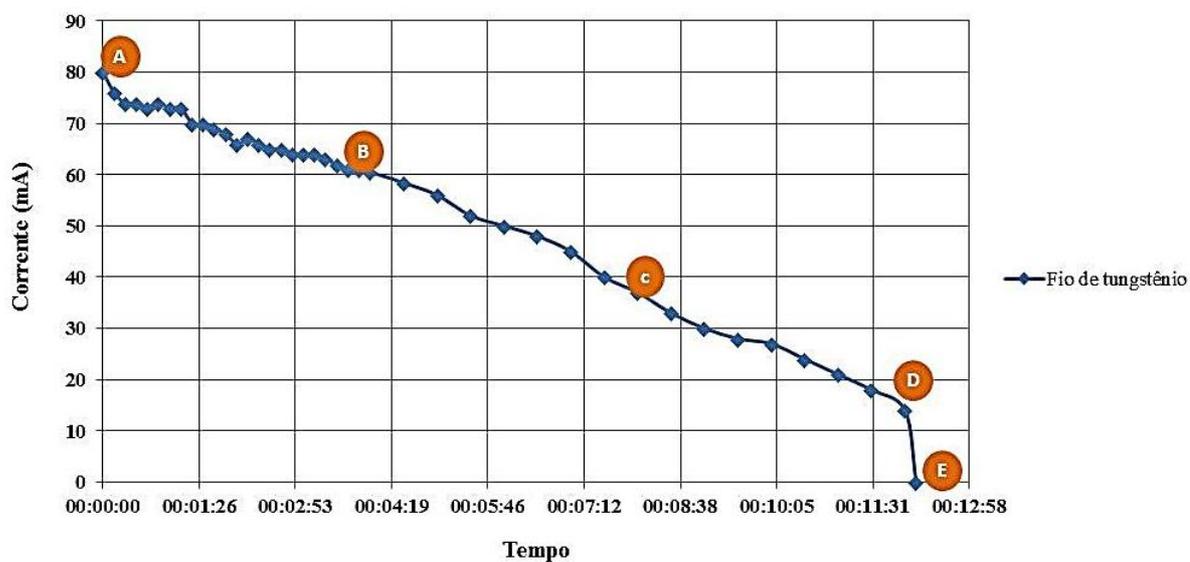


Figura 4. 1 – Gráfico da variação da corrente em função do tempo para a corrosão eletroquímica de um fio de tungstênio e fotos do processo em diferentes tempos.

O processo de corrosão eletroquímica produz óxidos e contaminantes que se aderem à ponta de tungstênio. Estes óxidos e contaminantes são removidos por um processo de recozimento térmico utilizando um plasma em um ambiente de baixo vácuo (10^{-1} a 5×10^{-2} Torr) através do bombardeamento dos íons de argônio que provocam um aquecimento da ponta acima de 1500 K. A Figura 4.2 mostra uma ponta com alguns contaminantes, antes e após o processo de recozimento térmico. O tratamento térmico com plasma é feito na câmara secundária do sistema FERP.

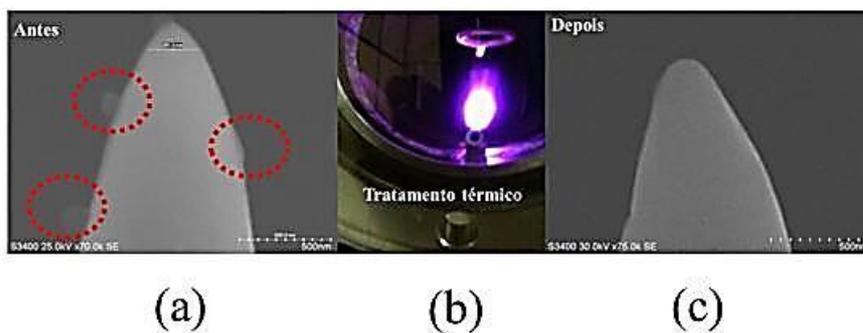


Figura 4. 2 – Imagens da ponta de tungstênio (a) após a corrosão eletroquímica, (b) durante o recozimento térmico por plasma de argônio e (c) após o recozimento térmico.

1.2. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As fontes emissoras de elétrons, pontas de tungstênio e nanotubos de carbono, foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e pelo sistema FEM desenvolvido.

A técnica de MEV foi utilizada para observar as características físicas das fontes e foi importante no estabelecimento do processo de fabricação das pontas de tungstênio.

Foram estudados sete tipos de CNTs, sendo três com as características de parede simples, três de paredes múltiplas e um sem definição do tipo e sem tratamento de purificação, sintetizado no CTI Renato Archer. As imagens de microscopia eletrônica de varredura dos diferentes CNTs podem ser observadas nas Figuras 4.3, 4.4 e 4.5. A técnica de MEV não permite observar os detalhes das paredes dos nanotubos, mas é possível observar algumas características físicas como contaminantes, dimensões e disposição dos tubos.

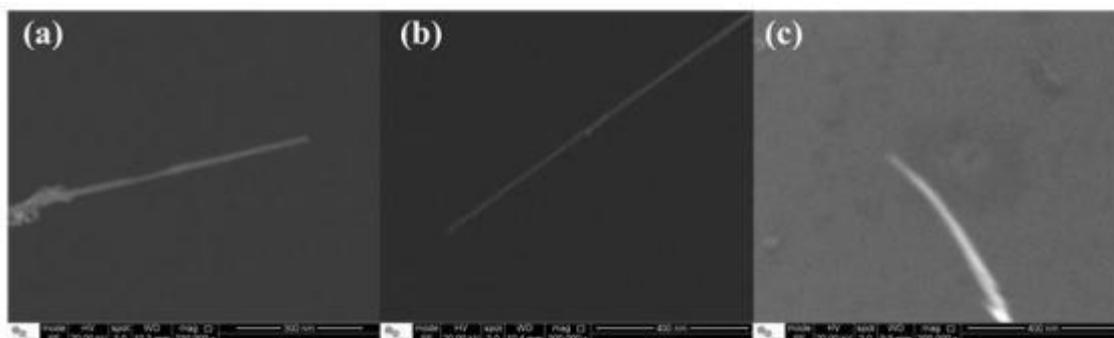


Figura 4. 3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de três tipos de SWNT: a) Sigma Aldrich Co., diâmetro medido de 20 nm; b) Cheap Tubes Inc., diâmetro medido de 5 nm e c) UFMG, diâmetro medido de 20 nm.

Os SWNT analisados apresentam tubos longos e uniformes, sendo que em suas extremidades apresentam diâmetros menores. As medidas de diâmetro dos tubos foram obtidas através de um programa do equipamento. Comparando os dados obtidos experimentalmente por MEV com as especificações dos fabricantes (Tabela 3.1), verifica-se que o comprimento observado é maior que o especificado pelo fabricante, mas notam-se estreitamentos, ou pontos que podem ser considerados defeitos. Estes estreitamentos possivelmente decorrem de ligações entre tubos, pois ocorrem nos comprimentos próximos ao definido como dimensões dos tubos.

Os MWNT analisados apresentam tubos curtos, uniformes e na extremidade apresentam diâmetros maiores do que os diâmetros observados para os SWNT. Em geral, os MWNT são difíceis de serem isolados por serem mais curtos. O nanotubo da Aldrich apresentou maior coerência entre os dados fornecidos pelo fabricante e os dados obtidos através da análise de MEV.

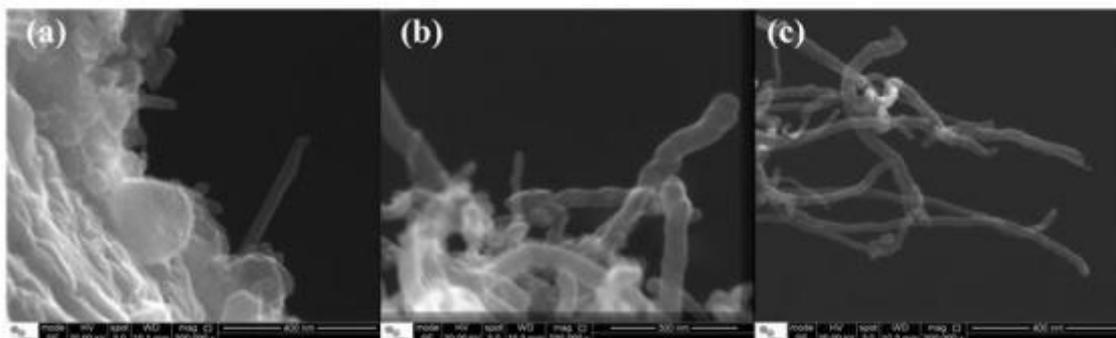


Figura 4. 4 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de três diferentes MWNT: a) Sigma Aldrich Co. diâmetro de 30 nm; b) Cheap Tubes Inc., diâmetro de 60 nm e c) CNT_Co. diâmetro de 20 nm.

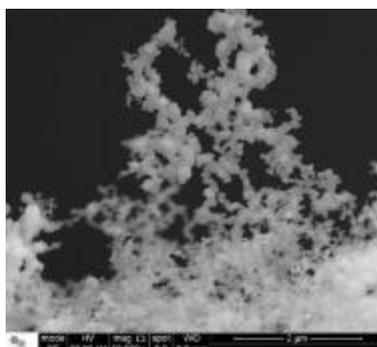


Figura 4. 5 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura dos nanotubos de carbono sintetizados no CTI e que não foram submetidos a tratamentos de purificação.

Comparando os vários tipos de nanotubos, verificam-se algumas características que determinam os grupos: os SWNT apresentam diâmetros menores e pontas mais finas. Os MWNT são mais curtos e apresentam diâmetros maiores. No caso dos nanotubos sem purificação é possível observar algumas protuberâncias com características de CNT de parede simples, mas não é possível determinar com precisão o tipo de CNT.

Foram fabricadas aproximadamente 40 pontas de tungstênio, com dimensões de terminação da ordem de centenas de nanômetros. A Figura 4.6a mostra um exemplo de uma ponta de tungstênio fabricada através do processo descrito no anexo C.

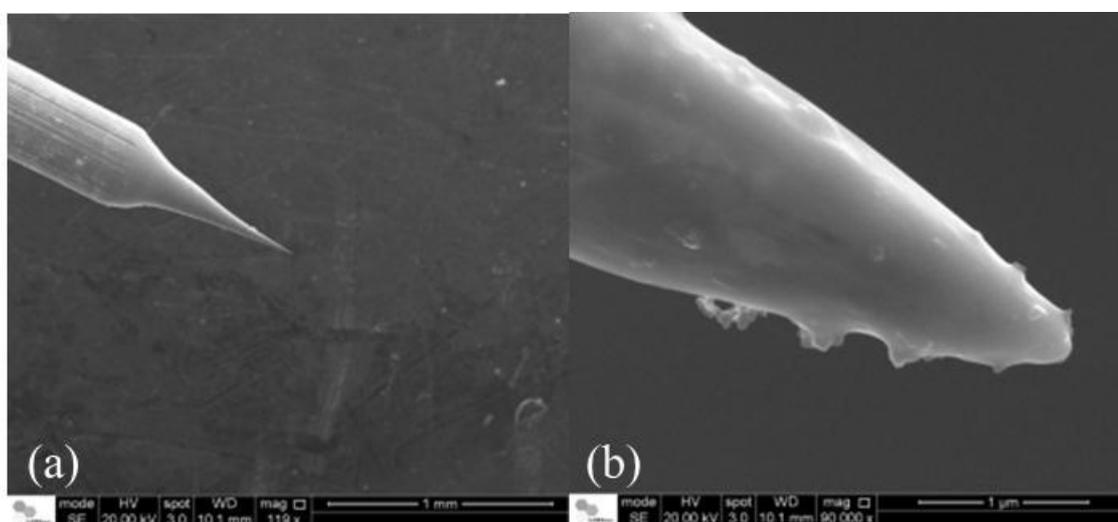


Figura 4. 6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura de uma ponta de tungstênio obtida pelo processo descrito no anexo C.

As pontas de tungstênio apresentaram terminações nanométricas (300 a 150 nm). A maior parte das pontas fabricadas apresentaram algumas protuberâncias ao longo da ponta (imagem ampliada da Figura 4.6b) que podem ter sido causadas pelo excesso de tempo à temperatura acima de 1500 K, pois este controle de tempo é realizado manualmente. Em alguns casos, as protuberâncias podem estar associadas aos resíduos de partículas durante a eletro-corrosão.

1.3. Microscopia por emissão de campo (FEM)

As várias pontas emissoras de elétrons foram observadas no sistema de FEM. A Figura 4.7 apresenta imagens dos diferentes tipos de emissores observadas no sistema de FEM. A seguir são descritos alguns detalhes observados nas imagens:

a) imagem do SWNT (*Sigma Aldrich Co.*) - apresenta muitos gases adsorvidos que são liberados durante a emissão, provocando pontos de brilho intenso;

b) imagem do SWNT (*Cheap Tubes Inc.*) - todas as medidas realizadas indicaram que os SWNTs estavam de lado, ou seja, não estavam perpendicular a tela de fósforo;

c) imagem do SWNT (UFMG) - todas as medidas realizadas indicaram que este SWNT não apresenta tampa em sua extremidade, pois o brilho da imagem é basicamente um círculo com centro escuro, sendo que em alguns pontos das bordas o brilho é mais intenso e a imagem é maior;

d) imagem do MWNT (*Sigma Aldrich Co.*) - é possível observar imagens que lembram os pentágonos de carbono. Diversos trabalhos reportam que a emissão de elétrons ocorre preferencialmente a partir destes pentágonos;

e) imagem do MWNT (*Cheap Tubes Inc.*) - neste caso os pentágonos estão mais nítidos, mas com muitos gases adsorvidos;

f) imagem do MWNT (CNT_Co.) – imagem nítida e estável, onde é possível verificar com clareza os pentágonos de carbono;

g) imagem do CNT sintetizado no CTI Renato Archer - neste caso a imagem não é bem definida, é opaca e a emissão não é intensa;

h) imagem da ponta de tungstênio – observa-se apenas um ponto de brilho intenso e sem forma definida.

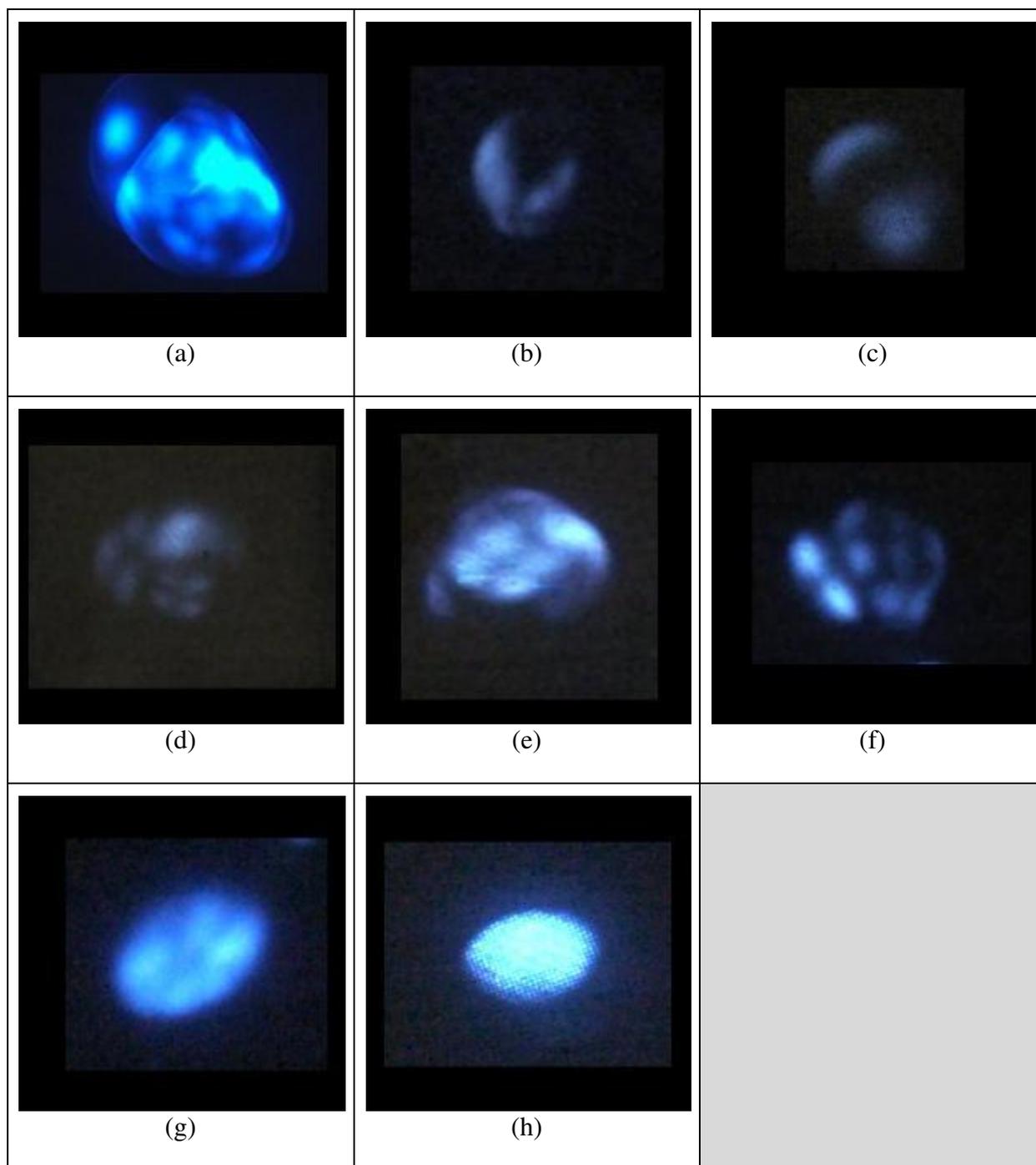


Figura 4. 7 – Imagens de FEM de diferentes tipos de emissores: a) SWNT (Sigma Aldrich Co.), b) SWNT (Cheap Tubes Inc), c) SWNT (UFMG), d) MWNT (Sigma Aldrich Co.), e) MWNT (Cheap Tubes Inc), f) MWNT (CNT_Co), g) CNT (sintetizado no CTI Renato Archer) e h) ponta de tungstênio.

Durante a microscopia de emissão foram observados os efeitos de gases adsorvidos nos emissores de carbono. Os gases geram pontos brilhantes mais intensos que se locomovem

sobre a área de emissão durante a medida.

A Figura 4.8 mostra as imagens obtidas para a emissão elétrons do SWNT (*Sigma Aldrich*). É possível observar a adsorção de gases durante a emissão, conforme indicado pelas setas, os pontos se movem e o brilho destes pontos aumenta e diminui de intensidade.

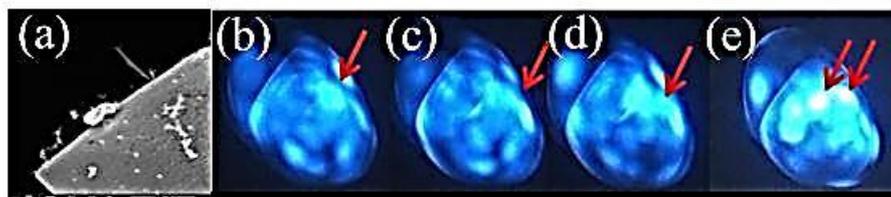


Figura 4. 8 – Imagens de FEM do SWNT (*Sigma Aldrich*): (a) detalhe do CNT que está emitindo, (b) a (e) detalhes dos pontos de adsorção de gases que se movimentam durante a aquisição das imagens. A tensão utilizada para emissão foi de aproximadamente 800VDC.

A Figura 4.9 apresenta as imagens da emissão de elétrons da amostra de CNT sintetizada no CTI Renato Archer. As setas indicam os pontos de adsorção de gases durante a emissão.

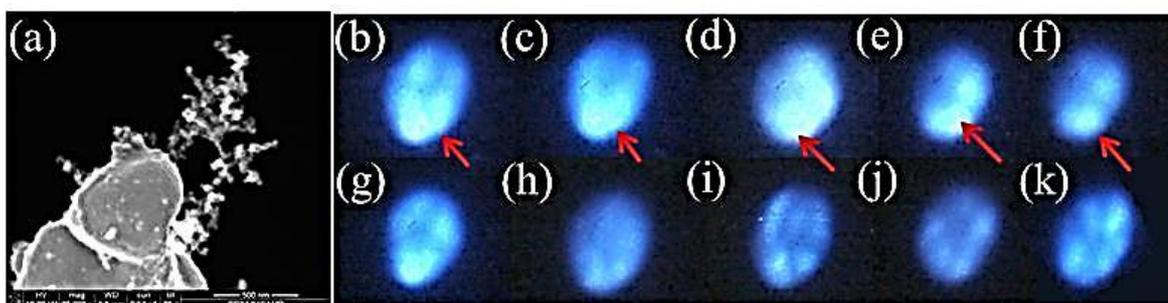


Figura 4. 9 – Imagens de FEM do CNT sintetizado no CTI Renato Archer: (a) detalhe do conjunto de CNTs que está emitindo, (b) a (k) pontos de adsorção de gases se movimentam durante a aquisição das imagens. A tensão utilizada para emissão foi de aproximadamente 4K VDC.

Em todos os casos estudados foram observados gases adsorvidos. Os diferentes tipos de nanotubos apresentam um padrão de emissão diferente, sendo que, os SWNTs emitem com facilidade, ou seja, com baixo campo elétrico aplicado. Porém, a definição do padrão da ponta é mais difícil de ser observada e quando se aumenta o campo elétrico a imagem desaparece. Já os MWNTs apresentam padrões de emissão bem definidos e verificou-se que o aumento do campo elétrico não há alteração da imagem observada na tela de fósforo. Somente ocorre um

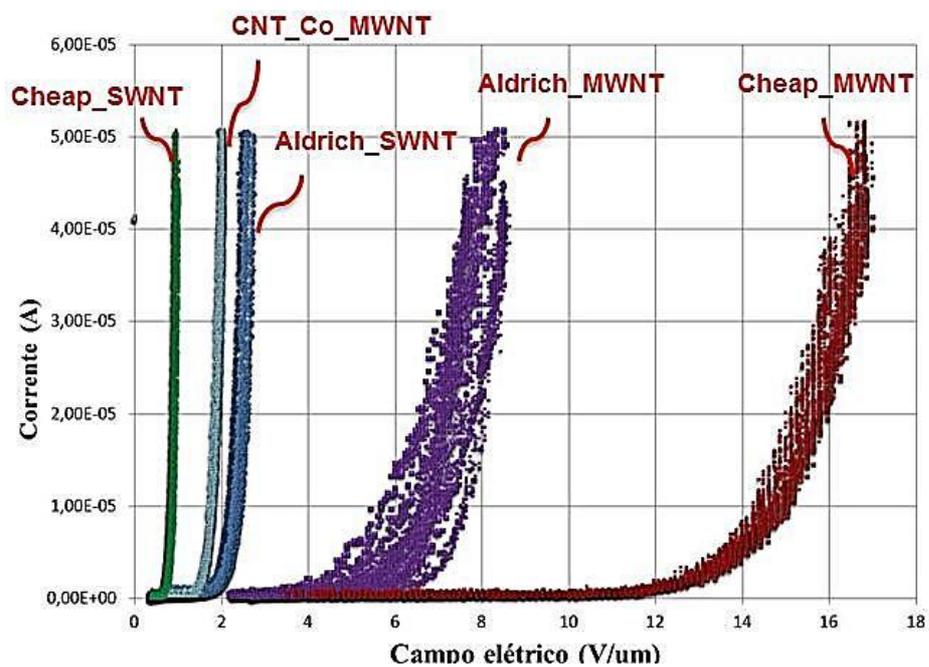
aumento da intensidade do brilho da imagem observada. Para o CNT sintetizado no CTI Renato Archer e a ponta de tungstênio não foi possível determinar um padrão de emissão. Estas observações permitem concluir que os MWNTs apresentaram maior estabilidade de emissão e não alteraram suas características com um campo elétrico superior ao campo mínimo necessária para formar a imagem.

1.4. Caracterização elétrica de emissores de elétrons

Os emissores de elétrons foram caracterizados pelo modo diodo, obtendo-se as curvas de corrente em função da tensão de emissão ($I \times V$). Isto permite obter o gráfico da corrente em função do campo elétrico de emissão ($I \times F$) e o diagrama de Fowler Nordheim. Além da corrente em função do tempo para um valor fixo de tensão de emissão ($I \times t$), para o estudo de estabilidade de emissão.

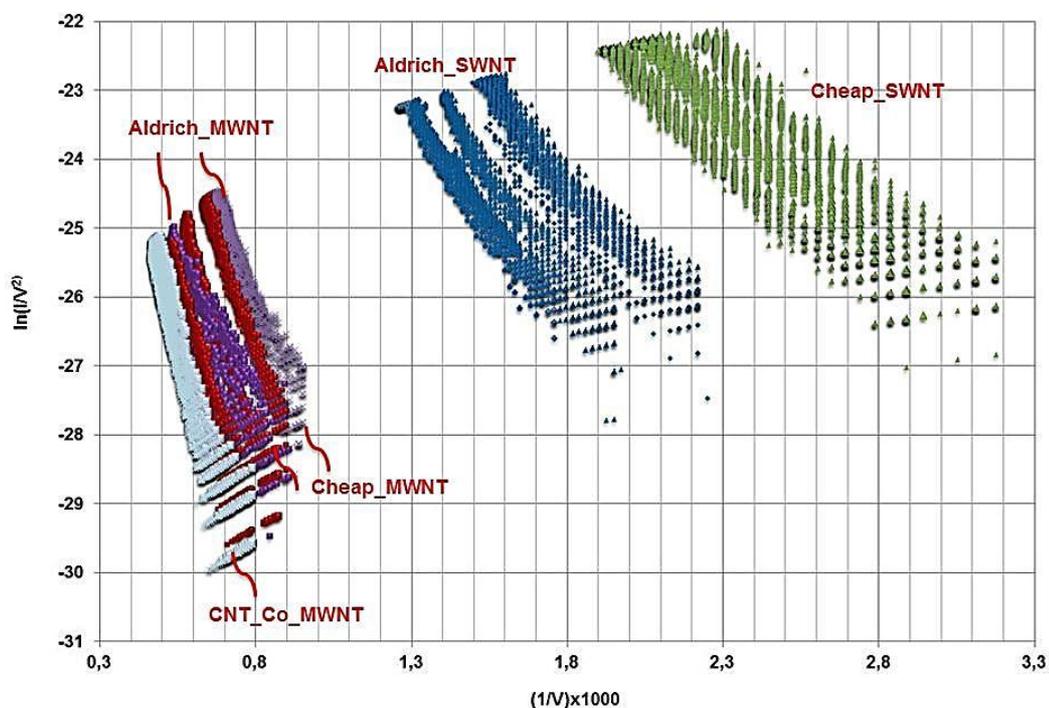
As medidas foram realizadas no modo diodo e as aquisições dos dados das medições foram realizadas com um osciloscópio Agilent, modelo 54624A. Na entrada do canal 1 foi colocada uma ponta de prova de razão 1000:1, utilizada para medir a tensão entre ânodo e cátodo. A entrada 2 é utilizada para registrar a queda de tensão em uma resistência de 27,6 K Ω conectada ao terra.

A Figura 4.10 apresenta os resultados das diferentes fontes de emissão. Observa-se que os nanotubos com diâmetros maiores necessitam de um campo elétrico aplicado maior para emitirem, com exceção do MWNT da empresa CNT_Co. As amostras de SWNT fornecidas pela UFMG emitiram, porém não forneceram dados suficientes para que fosse possível traçar a curva em função do campo elétrico. O mesmo ocorre com as pontas de tungstênio.



* Não produziram dados suficientes para serem analisados nas condições deste experimento

Figura 4. 10 – Gráfico de emissão da corrente em função do campo elétrico para as diferentes fontes emissoras de elétrons.



* Não produziram dados suficientes para serem analisados nas condições deste experimento

Figura 4. 11 – Diagrama de Fowler – Nordheim para as diferentes fontes emissoras de elétrons.

Para analisar os dados do experimento foi adotada arbitrariamente a corrente de emissão de aproximadamente $1 \mu\text{A}$ como sendo a corrente de referência para todas as amostras. Esse valor é utilizado para manter um padrão de comparação entre os diferentes trabalhos realizados com esse sistema.

O fator de amplificação foi calculado utilizando o coeficiente linear do gráfico de FN, Figura 4.11, acrescido da distância entre cátodo e ânodo e da função trabalho (ϕ) do emissor. Vários pesquisadores assumem que ϕ do nanotubo é 5 eV (ALI, KUMAR, *et al.*, 2014) (DOYTCHEVA, KAISER, *et al.*, 2004) (CHAI e CHOW, 2007) e outros assumem o valor de ϕ do grafite de 4,6 eV (SAITO e UEMURA, 2000). O valor não é o real, mas devido aos erros intrínsecos do sistema de medidas e sendo os valores reais próximos de 5 eV para os diferentes tipos de nanotubos, pode-se utilizar esse valor para estimar o β .

Para calcular o valor do fator de amplificação nos gráficos de FN foram utilizados somente os dados da região de emissão, ou seja, nem todos os pontos coletados aparecem nos gráficos apresentados. O resultado da análise pode ser observado na Figura 4.12, sendo o SWNT da marca *Cheap Tubes Inc.* o que apresenta emissão com o menor campo elétrico $0,66 \text{ V}/\mu\text{m}$ e maior fator de amplificação, por volta de 4000 vezes.

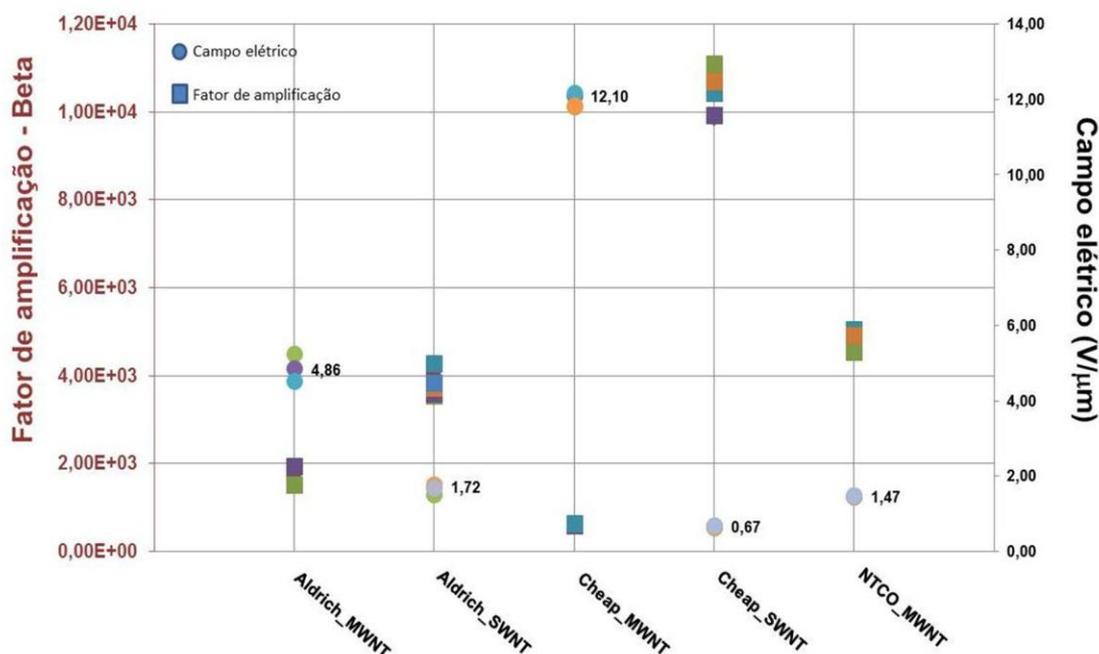


Figura 4. 12 – Gráfico comparativo das diferentes fontes emissoras testadas comparando os fatores de amplificação de campo e o campo elétrico necessário para emitir uma corrente de $1 \mu\text{A}$.

No teste de estabilidade de emissão as aquisições dos dados foram realizadas com o auxílio de multímetro de bancada controlado por GPIB. Neste caso foi desenvolvido um programa em Labview, que permite controlar o multímetro e auxilia na visualização e pré-análise dos resultados da caracterização.

A medida de estabilidade de emissão foi realizada ajustando a tensão no ânodo de modo a obter uma corrente definida entre $1\ \mu\text{A}$ e $22\ \mu\text{A}$. Para cada ajuste de corrente o tempo de monitoramento foi de no mínimo 3 horas. Na Figura 4.13 é possível observar o resultado dos testes realizados para a corrente de $22\ \mu\text{A}$. Os gráficos indicam que os SWNT apresentaram um comportamento mais estável de emissão, para esse ajuste de caracterização elétrica.

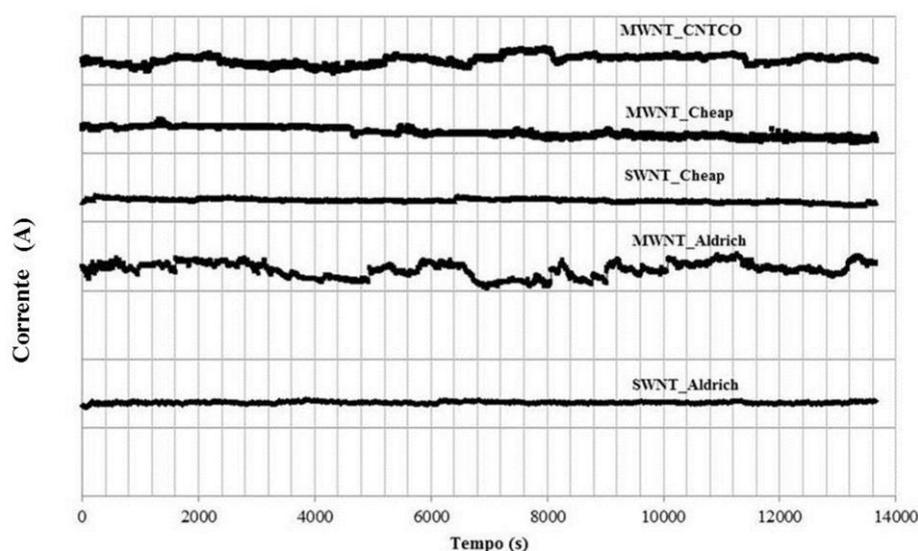


Figura 4.13 – Gráfico do comportamento de emissão das diferentes fontes de CNTs testadas, com a corrente fixada em $22\ \mu\text{A}$.

Os principais resultados indicam que para todos os CNTs, para correntes de até $12\ \mu\text{A}$, as emissões apresentam boa estabilidade. Para as correntes superiores a $12\ \mu\text{A}$, e até $22\ \mu\text{A}$, observou-se menor estabilidade para alguns tipos de nanotubos, como mostrado na Figura 4.13.

Em alguns casos foi observada uma alteração de comportamento de emissão no teste de varredura em corrente. Este teste consistiu em aumentar e diminuir a corrente em vários ciclos. Neste caso é alterada a tensão no sistema para obter a variação da corrente. Em alguns

casos foi necessário subir a tensão para obter a mesma corrente no decorrer dos testes, indicando que pode ter ocorrido o encurtamento do CNT ou algum dano na parede, causado pelas altas correntes.

A partir dos dados apresentados é possível concluir que o SWNT da marca *Cheap Tubes Inc.* apresenta as melhores características emissivas e portanto, este nanotubo será testado como fonte de elétrons no sistema FERP.

2. Medida de função trabalho

O sistema de medida FERP foi montado utilizando como fonte de elétrons o SWNT da marca *Cheap Tubes Inc.* e uma corrente de operação de 1 μA . As respostas do sistema operando com diferentes correntes de emissão são apresentadas no apêndice 1.

As primeiras medidas foram realizadas com três substratos de vidro (boro silicato) para verificar o funcionamento do sistema.

Na segunda etapa foram caracterizados filmes finos com materiais de funções trabalho conhecidas e de valores distintos, permitindo observar o sistema em uma larga faixa de operação. Na Tabela 4.1 estão descritos os materiais utilizados e os respectivos valores das funções trabalho apresentadas na literatura.

Os valores da função trabalho são definidos para a temperatura de 0 K, ou seja, para a temperatura ambiente (T_{amb}) de 298 K é necessário fazer um pequeno ajuste no valor, subtraindo 0,04 eV (RAHEMI e LI, 2014).

Tabela 4. 1 – Descrição dos materiais e os respectivos valores de função trabalho a 0 K e a temperatura ambiente.

Material	ϕ (eV) T = 0K Literatura	ϕ (eV) T_{amb} Literatura	Método utilizado
Cálcio (Ca)	2,87	2,83	Fotoelétron
Bário (Ba)	2,52 – 2,70	2,48 – 2,66	Termiônico
Alumínio (Al)	4,06 – 4,26	4,02 – 4,22	Fotoelétron
Ouro (Au)	5,10 – 5,47	5,06 – 5,43	Fotoelétron
Platina (Pt)	5,12 – 5,93	5,08 – 5,89	Fotoelétron

Fonte: (LIDE, 1996)

Nesta segunda etapa foi realizado um teste para verificar a dispersão ou efeitos nos valores das medidas de corrente elétrica durante a caracterização. Foram realizados ciclos de rampas de tensão de subida e descida em sequência, utilizando uma amostra de filme fino de ouro. O resultado das medidas é apresentado na Figura 4.14. Os resultados das caracterizações elétricas ($I \times V$), relacionadas às medidas de função trabalho deste capítulo, estão disponíveis no apêndice 1.

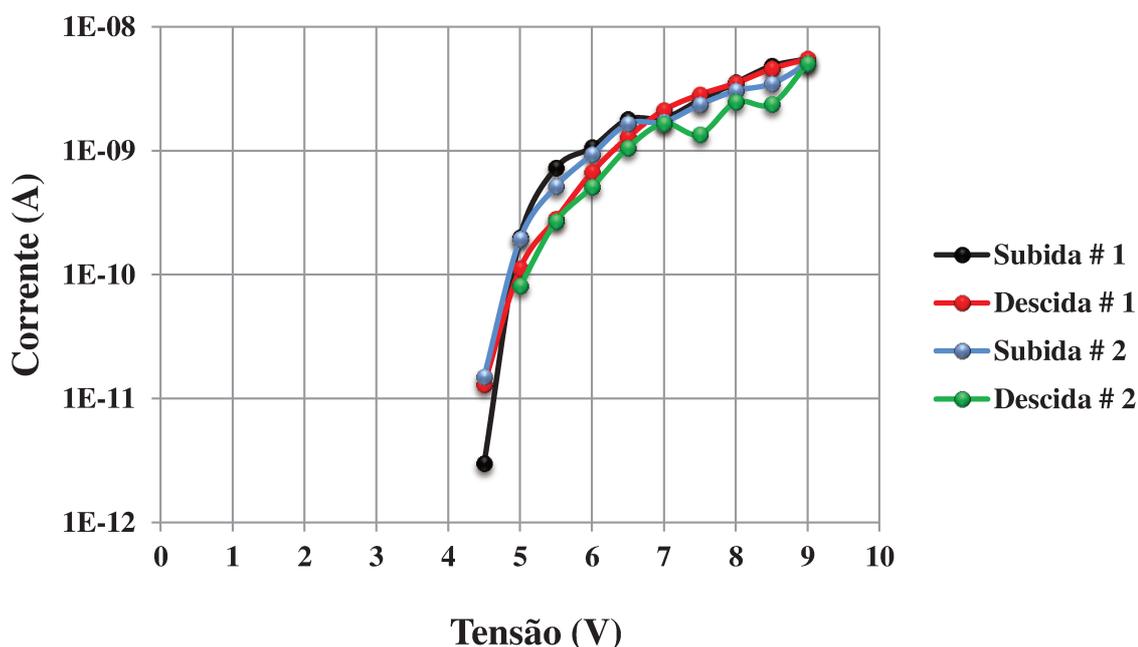


Figura 4. 14 – Medidas de corrente em filmes finos de ouro utilizando rampas de tensão.

Observa-se que não existe efeito memória na rampa de tensão de descida e os valores possuem variações que podem ser decorrentes de erros de medida, erros provocados pelo operador ou erros devido ao sistema de medida decorrentes de variações no terra, gases adsorvidos no emissor ou devido à qualidade de vácuo. Estes erros podem ser minimizados com a implementação de um sistema de leitura de sinais em paralelo grade/amostra automatizado, de modo a linearizar os resultados, e também através de melhorias no sistema de caracterização.

A seguir são apresentados os resultados de medidas dos materiais utilizados para avaliar o sistema de medida. Os gráficos apresentam os resultados de cinco medidas para cada amostra, de modo a permitir avaliar a repetibilidade da medida, e no mínimo três amostras de cada tipo, a fim de avaliar a reprodutibilidade.

Repetibilidade é o grau de concordância entre resultados de sucessivas medições de um mesmo mensurando (amostra), efetuadas sob as mesmas condições de medição. Estas mesmas condições podem ser chamadas condições de repetitividade, que incluem mesmo procedimento de medição, mesmo usuário, mesmos instrumentos e nas mesmas condições, mesmo local e repetições de teste não muito espaçadas no tempo.

Reprodutibilidade é o grau de concordância entre resultados de medições de um mesmo mensurando, efetuadas sob condições variadas de medição. Se o princípio ou método de medição, ou qualquer das condições de repetitividade é modificada, deve-se falar em reprodutibilidade de resultados.

Na Figura 4.15 observam-se todas as curvas de caracterização elétrica obtidas para os filmes finos de alumínio. A determinação da tensão inicial de condução do material (tensão de corte), que neste sistema é equivalente à função trabalho do material, é obtida graficamente. Esta condição é decorrente do método de potencial por retardo, onde os elétrons somente podem ser coletados se a sua energia for maior que a soma da função trabalho e a energia de Fermi do material menos a tensão aplicada, sendo portanto o ponto de tensão de corte ($I=0$) equivalente a função trabalho do material em 0 K (STRAYER, MACKIE e SWANSON, 1973) (HOLSCHER, 1966). Observe na Figura 4.16 a amplificação da área demarcada na Figura 4.15.

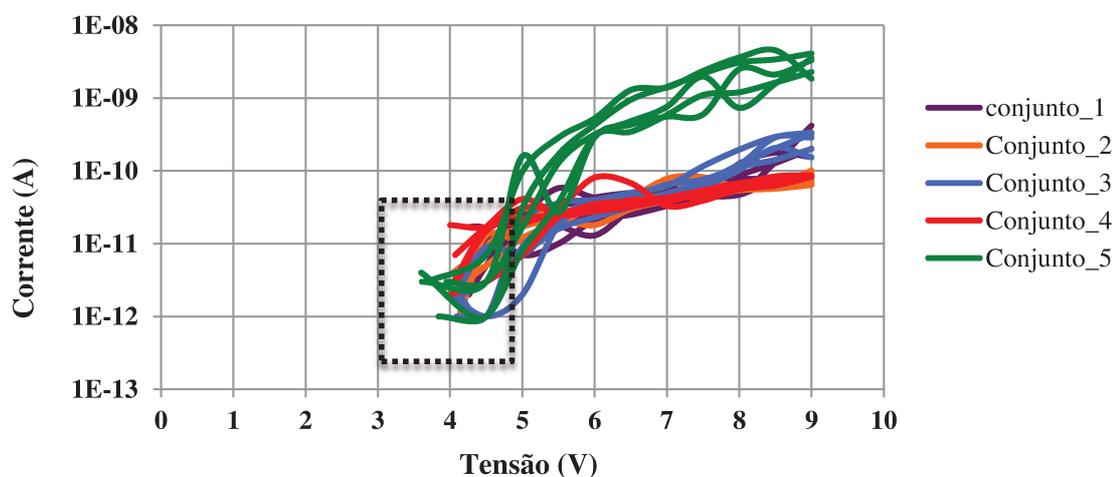


Figura 4. 15 – Medidas de corrente elétrica para cinco amostras de filmes finos de alumínio.

A região demarcada pelas duas barras pontilhadas na Figura 4.16 determina a região de início de condução do material. Os valores para a função trabalho foram colocados na Tabela 4.2 e calculou-se a média, o desvio padrão e o desvio percentual de cada conjunto de medidas e do total de medidas (Tabela 4.2).

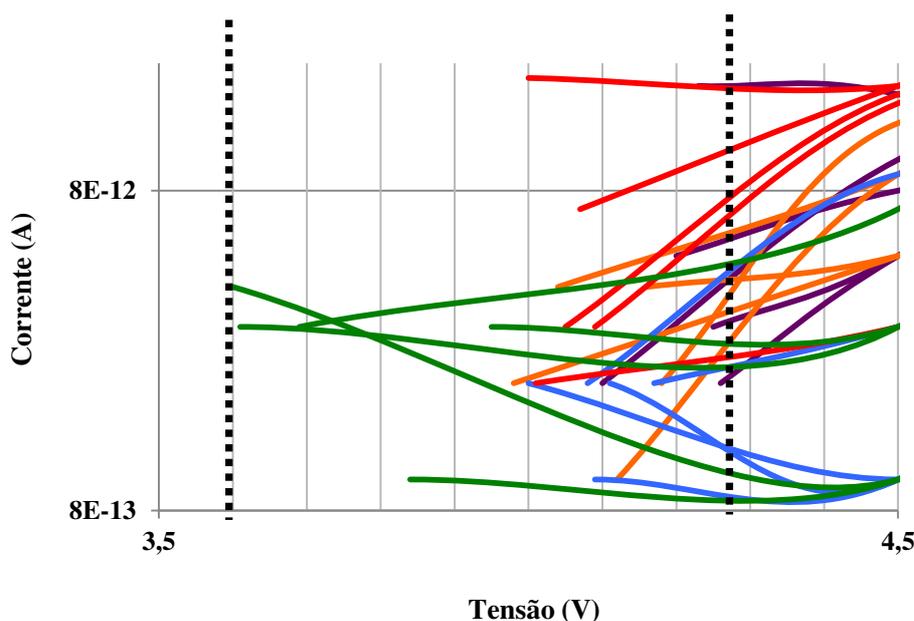


Figura 4. 16 – Amplificação da região de condução do material observada entre as duas barras pontilhadas da figura 4.15.

Tabela 4. 2 – Análise dos resultados das tensões iniciais de condução para cinco amostras de filmes finos de alumínio.

#	Conjunto_1 (eV)	Conjunto_2 (eV)	Conjunto_3 (eV)	Conjunto_4 (eV)	Conjunto_5 (eV)
1	3,61	4,01	4,00	4,04	4,23
2	3,60	4,00	4,11	3,98	4,10
3	3,69	4,07	4,09	4,16	4,26
4	3,95	4,09	4,08	4,18	4,20
5	3,84	4,05	4,17	4,12	4,25
Média (eV)	3,74	4,04	4,09	4,10	4,21
σ (eV)	0,15	0,04	0,06	0,08	0,06
σ (%)	4,08	0,95	1,50	2,05	1,53
Medida de função trabalho do alumínio					
Média (eV)		σ (eV)		σ (%)	
4,04		0,18		4,48	

As medidas apresentaram uma média de 4,04 eV, correspondente ao valor da função trabalho do Al com uma precisão e reprodutibilidade de 95%. Observe na Figura 4.17, que mostra as frequências de distribuição dos valores da função trabalho, que as maiores variações nas medidas ocorrem para amostras diferentes. A variação pode ser decorrente da rugosidade ou oxidação da superfície das diferentes amostras.

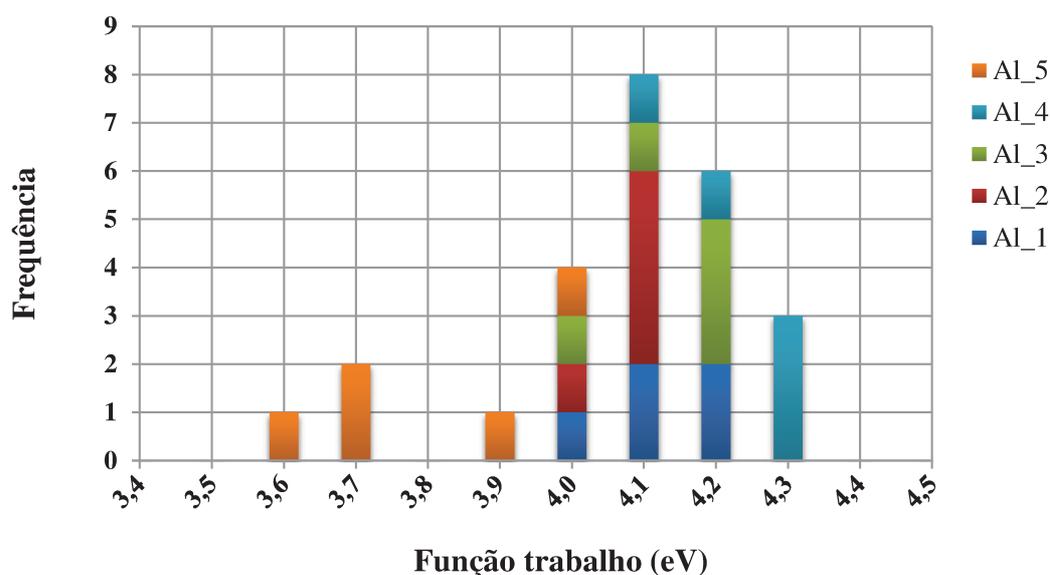


Figura 4. 17 – Distribuição de frequência dos valores de função trabalho de cinco amostras de filmes finos de alumínio.

Outro modo para determinar o valor da tensão inicial de condução do material consiste em traçar uma linha de tendência no resultado da curva média, e deste modo obter a equação da reta e calcular o ponto inicial de condução, como mostrado na Figura 4.18.

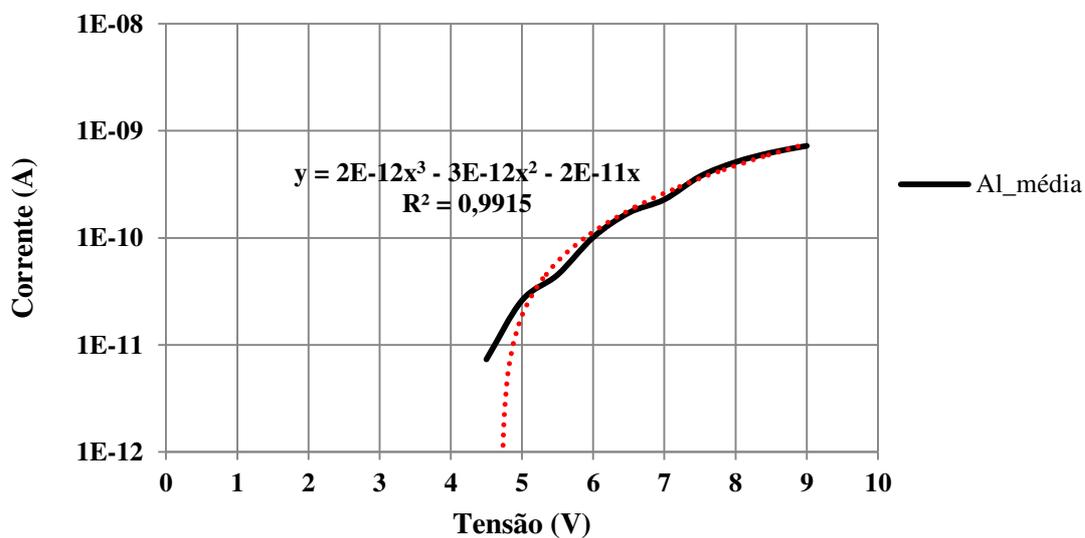


Figura 4. 18 – Curva dos valores médios de corrente de cinco amostras de Al contendo a linha de tendência e a equação da reta.

O valor observado para o início de condução utilizando a equação da reta dos valores médios corresponde a função trabalho de 4,02 eV. Comparando com os resultados da medida de função trabalho do Alumínio obtido graficamente, que é de 4,04 eV, com o obtido experimentalmente por Michaelson (4,28 eV) (MICHAELSON, 1977) e outros pesquisadores (4,06 eV a 4,26 eV), conclui-se que a variação das medidas está entre 1% e 6%.

A caracterização elétrica dos filmes finos de Bário pode ser observada na Figura 4.19. Neste caso é possível observar que a corrente tem um comportamento mais resistivo, apresentando uma menor condutância ao longo do aumento de tensão. Observe o gráfico em destaque da curva das médias dos valores de corrente para cada valor de tensão aplicada. O cálculo do valor da função trabalho obtida pela equação da reta corresponde a 2,27 eV, adotando-se uma corrente inicial de emissão de 11^{-12} A.

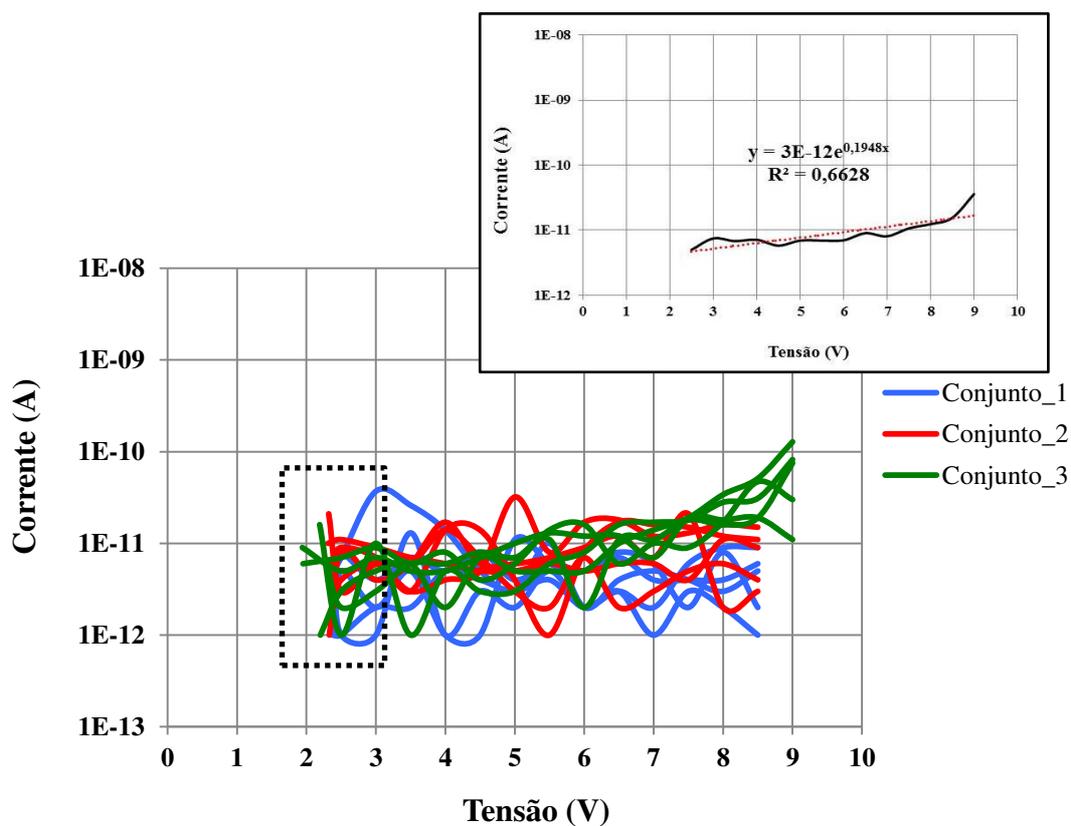


Figura 4. 19 – Medidas de corrente elétrica para três amostras de filmes finos de bário, destacando o gráfico da média com a linha de tendência e a equação da reta.

As medidas de função trabalho do bário obtidas graficamente (Tabela 4.3) apresentaram uma média de 2,28 eV, com uma precisão e reprodutibilidade de 93% e repetibilidade de entre 92% e 98% .

Tabela 4. 3 – Análise dos resultados da função trabalho para três amostras de filmes finos de bário.

#	Conjunto_1 (eV)	Conjunto_2 (eV)	Conjunto_3 (eV)
1	1,94	2,39	2,31
2	1,95	2,36	2,39
3	2,2	2,31	2,39
4	2,19	2,32	2,38
5	2,29	2,33	2,41
Média (eV)	2,11	2,34	2,38
σ (eV)	0,16	0,03	0,04
σ (%)	7,53	1,40	1,62
Medida de função trabalho do bário			
Média (eV)	σ (eV)		σ (%)
2,28	0,15		6,58

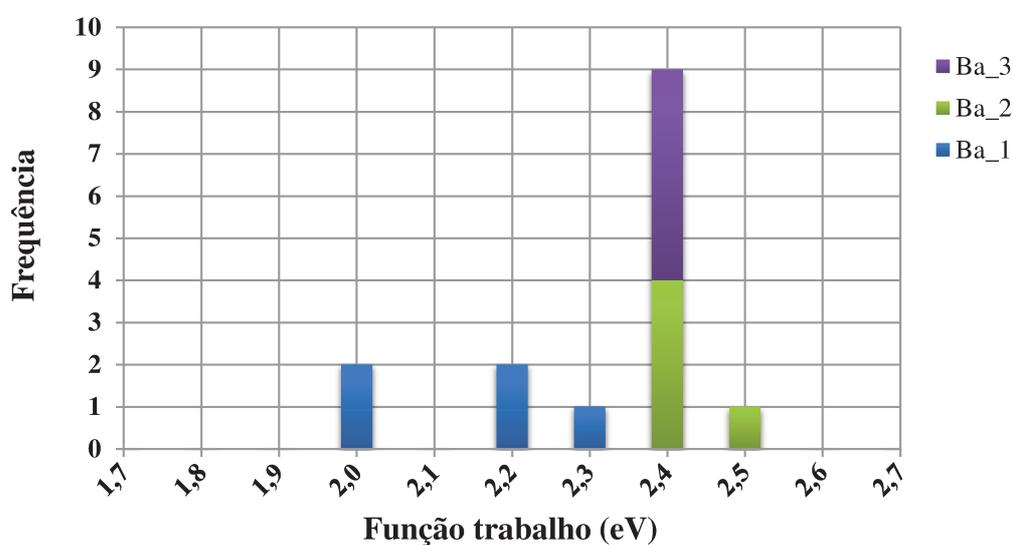


Figura 4. 20 – Distribuição de frequência da função trabalho de três amostras de filmes finos de bário.

Os resultados das caracterizações elétricas das três amostras de filmes finos de cálcio podem ser observados na Figura 4.21. O cálcio aparentemente apresenta uma condutância superior a do bário e uma mesma variação de corrente para cada valor de tensão. Pelo cálculo da equação da reta o valor da função trabalho é 2,37 eV, para uma corrente inicial de 10^{-12} A.

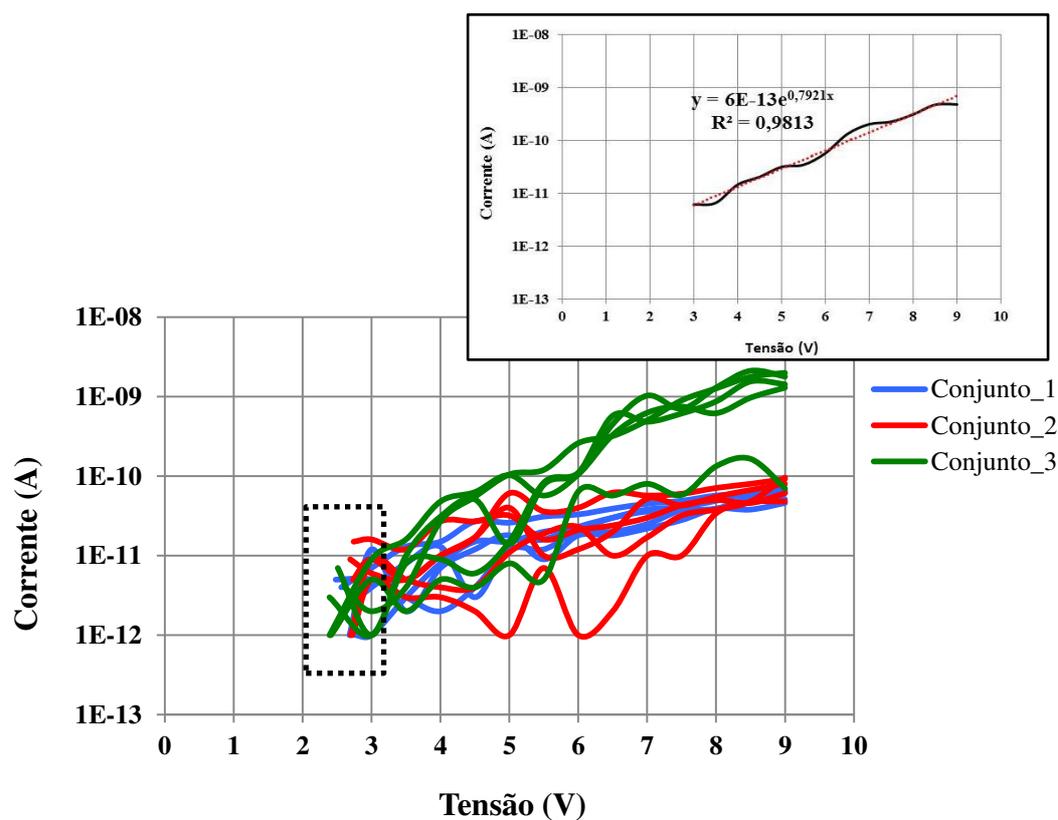


Figura 4. 21 – Medidas de corrente elétrica para três amostras de filmes finos de cálcio, destacando o gráfico da média com a linha de tendência e a equação da reta.

As medidas de função trabalho do cálcio obtidas graficamente (Tabela 4.4) apresentaram uma média de 2,60 eV, com uma precisão e reprodutibilidade de 94% e repetibilidade de entre 95% e 99% .

Tabela 4. 4 – Análise dos resultados da função trabalho de três amostras de filmes finos de cálcio.

#	Conjunto_1 (V)	Conjunto_2 (V)	Conjunto_3 (V)
1	2,41	2,69	2,48
2	2,51	2,72	2,58
3	2,39	2,7	2,68
4	2,61	2,73	2,77
5	2,39	2,74	2,56
Média (eV)	2,46	2,72	2,61
σ (eV)	0,10	0,02	0,11
σ (%)	3,92	0,76	4,31
Medida de função trabalho do cálcio			
Média (eV)		σ (eV)	σ (%)
2,60		0,13	5,18

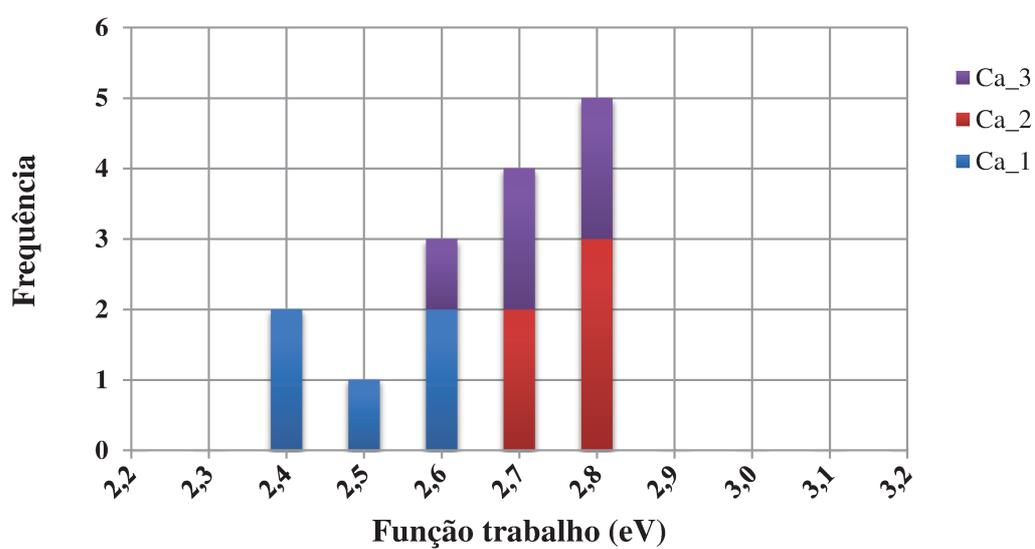


Figura 4. 22 – Distribuição de frequência da função trabalho de três amostras de filmes finos de cálcio.

Os filmes finos de ouro apresentaram uma alta condutância (Figura 4.23) na análise de corrente. Utilizando a equação da reta da linha de tendência verifica-se que a função trabalho é de 5,41 eV.

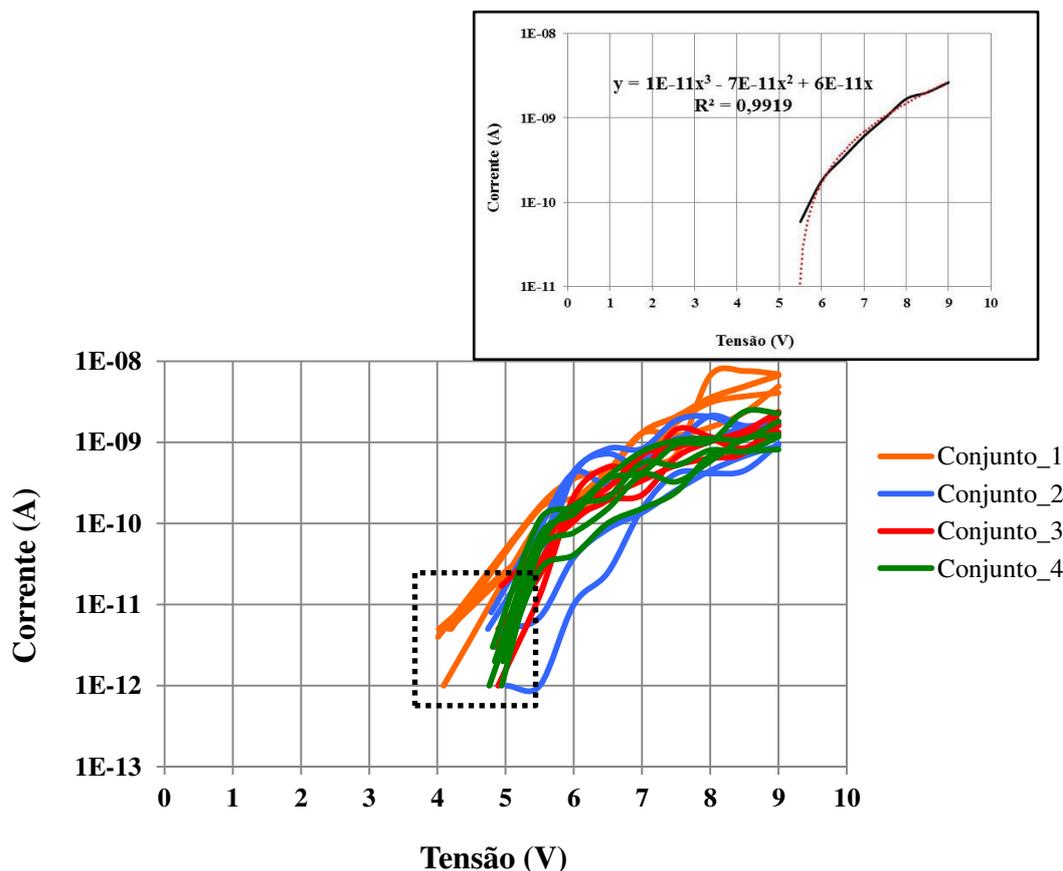


Figura 4. 23 – Medidas de corrente elétrica para quatro amostras de filmes finos de ouro, destacando o gráfico da média com a linha de tendência e a equação da reta.

As medidas de função trabalho do ouro obtidas graficamente (Tabela 4.5) apresentaram uma média de 4,68 eV, com uma precisão e reprodutibilidade de 92% e repetibilidade entre 97 e 99 %.

Tabela 4. 5 – Análise dos resultados da função trabalho de quatro amostras de filmes finos de ouro.

#	Conjunto_1 (eV)	Conjunto_2 (eV)	Conjunto_3 (eV)	Conjunto_4 (eV)
1	4,96	4,89	4,98	4,01
2	4,94	4,88	5,02	4,09
3	4,76	4,88	4,84	4,2
4	4,84	4,89	4,79	4,02
5	4,81	4,94	4,74	4,16
Média (eV)	4,86	4,90	4,87	4,10
σ (eV)	0,09	0,03	0,12	0,08
σ (%)	1,76	0,51	2,49	2,05
Medida de função trabalho do ouro				
Média (eV)		σ (eV)		σ (%)
4,68		0,36		7,61

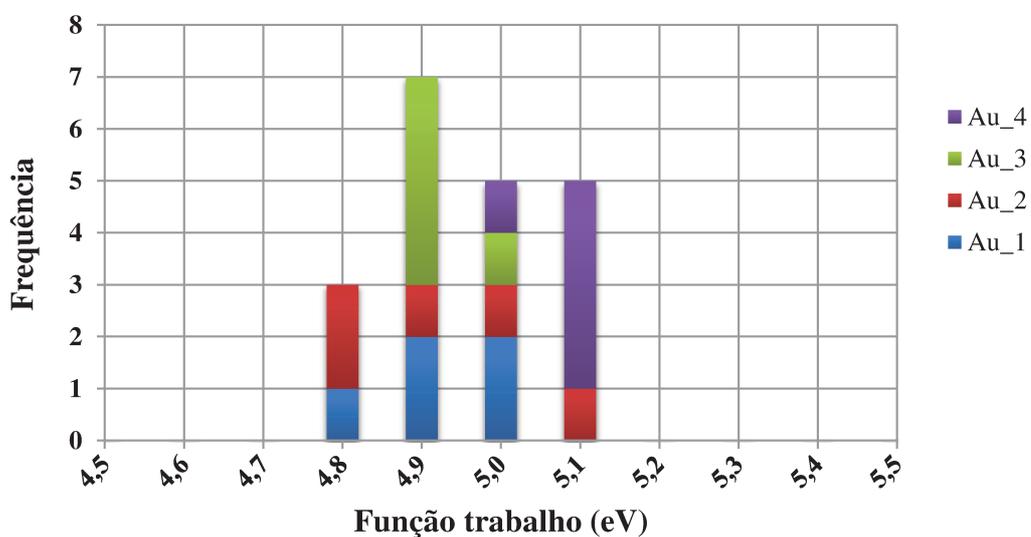


Figura 4. 24 – Distribuição de frequência dos valores da função trabalho de quatro amostras de filmes finos de ouro.

Na Figura 4.25 observam-se todas as curvas de caracterização elétrica obtidas com os filmes finos de platina. A condutividade da platina graficamente é menor que a do ouro. Pela equação da reta o valor inicial da função trabalho da platina é de 5,34 eV.

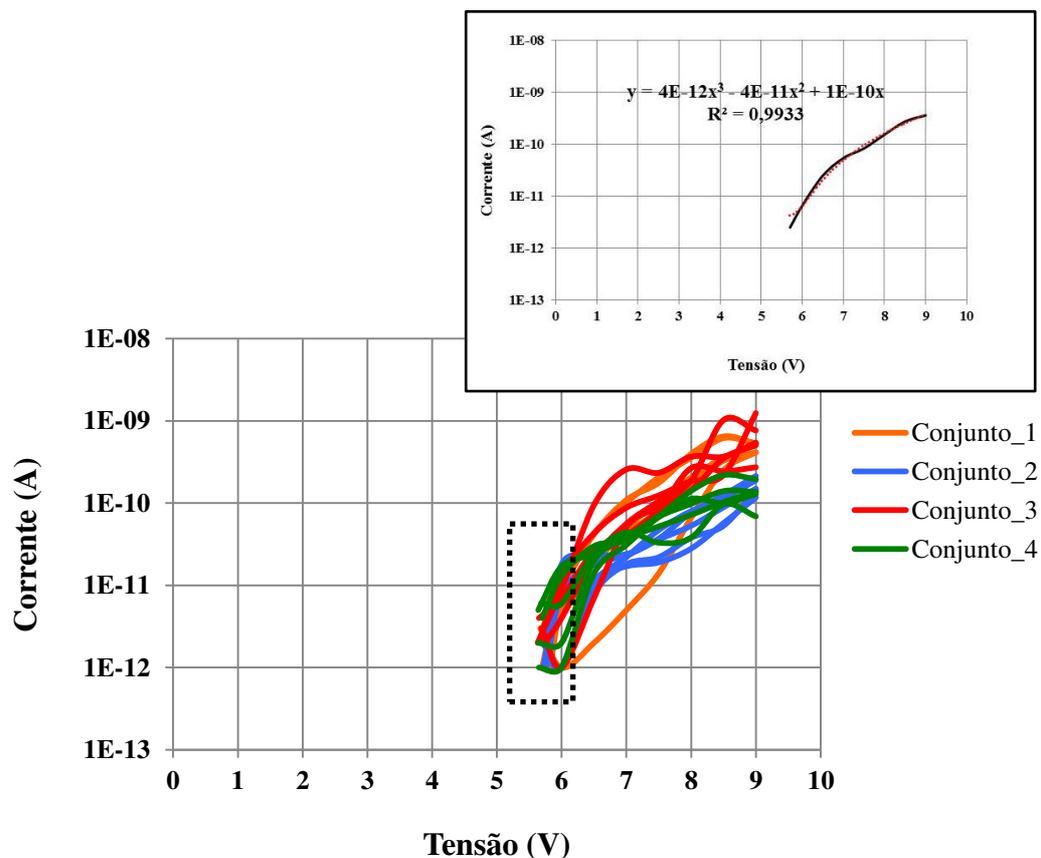


Figura 4. 25 – Medidas de corrente elétrica para quatro amostras de filmes finos de platina, destacando o gráfico da média com a linha de tendência e a equação da reta.

As medidas de função trabalho da platina obtidas graficamente (Tabela 4.6) apresentaram uma média de 5,70 eV, com uma precisão e reprodutibilidade de 99% e repetibilidade de 99%.

Tabela 4. 6 – Análise dos resultados da função trabalho de quatro amostras de filmes finos de platina.

#	Conjunto_1 (eV)	Conjunto_2 (eV)	Conjunto_3 (eV)	Conjunto_4 (eV)
1	5,7	5,65	5,7	5,67
2	5,64	5,65	5,76	5,82
3	5,68	5,74	5,76	5,79
4	5,64	5,63	5,71	5,7
5	5,65	5,69	5,72	5,7
Média (eV)	5,66	5,67	5,73	5,74
σ (V)	0,03	0,04	0,03	0,07
σ (%)	0,47	0,77	0,49	1,13
Medida de função trabalho da platina				
Média (eV)		σ (eV)		σ (%)
5,70		0,05		0,92

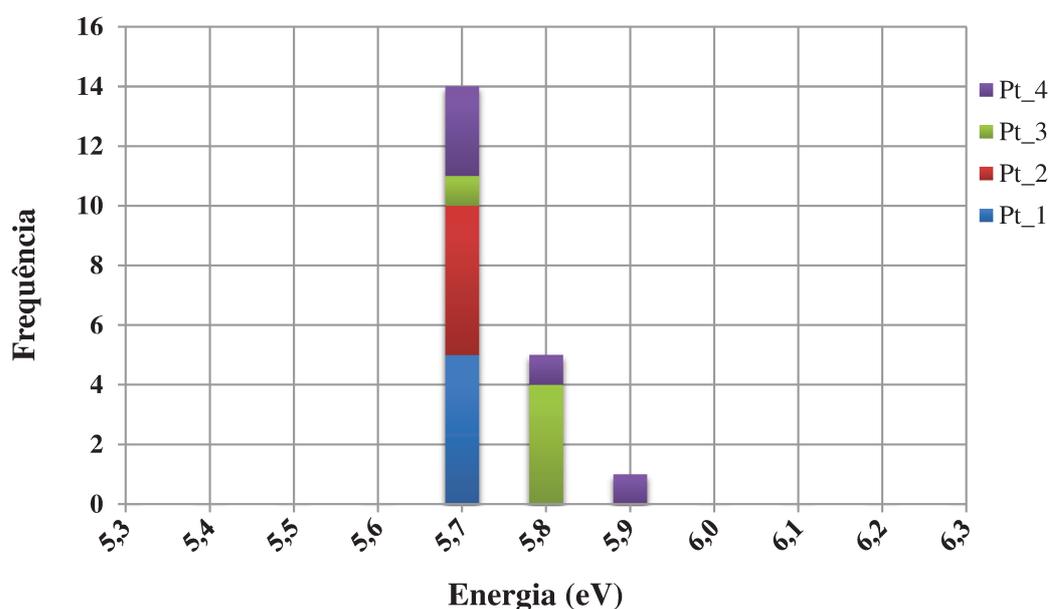


Figura 4. 26 – Distribuição de frequência dos valores de função trabalho de quatro amostras de filmes finos de platina.

A Tabela 4.7 apresenta o resumo dos resultados das medidas de função trabalho para todas as amostras de filmes finos metálicos. Observa-se que os valores obtidos graficamente são bem próximos dos obtidos pela regressão linear, mas devido às variações observadas nas

correntes elétricas (apêndice 1), somente os valores obtidos graficamente serão considerados na análise dos resultados.

A variação da corrente pode ser minimizada automatizando a aquisição de dados, monitorando as variações que ocorrem no emissor, grade e amostra simultaneamente, para que seja possível linearizar o gráfico utilizando a média de varias medidas em uma mesma condição.

Tabela 4. 7 – Resumo das medidas de função trabalho.

Material	Graficamente			Regressão linear
	ϕ (eV) FERP	Repetibilidade (%)	Reprodutibilidade (%)	ϕ (eV) FERP
Alumínio (Al)	4,04 \pm 0,18	96 - 99	95	4,02
Bário (Ba)	2,28 \pm 0,15	92 - 98	93	2,27
Cálcio (Ca)	2,60 \pm 0,13	95 - 99	94	2,37
Ouro (Au)	4,68 \pm 0,36	97 - 99	92	5,41
Platina (Pt)	5,7 \pm 0,05	99	99	5,24

Análise dos resultados

Os resultados foram analisados comparando os resultados das medidas com dados teóricos e experimentais.

No caso teórico foi utilizado o método *ab initio* que utiliza cálculos computacionais com o objetivo de prever as propriedades físicas do material sem utilizar dados experimentais. O método pode ser utilizado para estudar fenômenos de superfície, defeitos, sistemas desordenados, adsorção, catálise ou reações químicas em uma ampla gama de materiais (FALL, 1999). Os dados teóricos utilizados para análise dos resultados destes testes foram extraídos do trabalho teórico desenvolvido por Skriver e Rosengaard de 1992 (SKRIVER e ROSENGAARD, 1992). A Tabela 4.8 apresenta os valores de função trabalho para diferentes materiais obtidos por Skriver e Rosengaard e os valores obtidos experimentalmente nesta tese.

Tabela 4. 8 – Valores de função trabalho medidos nesta tese e valores teóricos reportados no trabalho de Skriver e Rosengard (SKRIVER e ROSENGAARD, 1992).

Material	$\phi_{\text{teórico}}$ (eV)	ϕ_{medida} (eV)
	T = 0K (Skriver)	T = ambiente (FERP)
Alumínio (Al)	4,54	4,04 ± 0,18
Bário (Ba)	2,23 e 2,28	2,28 ± 0,15
Cálcio (Ca)	2,84 e 2,86	2,60 ± 0,13
Ouro (Au)	5,31, 5,40 5,47	4,68 ± 0,36
Platina (Pt)	5,7	5,7 ± 0,05

Os resultados dos valores da função trabalho medidos comparados com os publicados por Skriver e Rosengard (SKRIVER e ROSENGAARD, 1992) apresentam uma diferença de 11% para os valores médios do alumínio e ouro, e 9% para o cálcio. Os valores medidos de função trabalho para os filmes de bário e platina são iguais aos valores observados nos dados teóricos publicados. Portanto os dados obtidos experimentalmente apresentam grande concordância com os valores teóricos.

A Tabela 4.9 apresenta os dados da função trabalho obtidos experimentalmente reportados na literatura bem como os respectivos valores medidos no sistema FERP e os valores previstos em temperatura ambiente. Os valores medidos foram determinados graficamente, conforme apresentado anteriormente.

Os valores medidos neste trabalho apresentam uma diferença de no máximo 10 % se comparados com os valores obtidos experimentalmente por Michaelson (MICHAELSON, 1977). Esta variação pode ser decorrente de diversos fatores tais como: átomos ou moléculas adsorvidos na superfície do material; defeitos estruturais ou diferente arranjo atômico do filme fino; rugosidade da superfície do material; o sistema de caracterização não estar operando em ultra alto vácuo ou erros operacionais na coleta de dados devido ao sistema ser manual. Portanto, os dados obtidos experimentalmente nesta tese apresentam grande coerência com os dados experimentais de Michaelson.

Tabela 4. 9 – Valores de função trabalho obtidos experimentalmente nesta tese e reportados na literatura.

Material	ϕ_{medida} (eV) (Michaelson)	ϕ_{medida} (eV) (FERP)
Alumínio (Al)	4,06 – 4,26	$4,04 \pm 0,18$
Bário (Ba)	2,52 – 2,70	$2,28 \pm 0,15$
Cálcio (Ca)	2,87	$2,60 \pm 0,13$
Ouro (Au)	5,10 – 5,47	$4,68 \pm 0,36$
Platina (Pt)	5,12 – 5,93	$5,7 \pm 0,05$

O gráfico da Figura 4.27 apresenta às frequências de todas as medidas, de modo a facilitar a observação das tendências dos resultados obtidos e comprovar a operacionalidade do sistema.

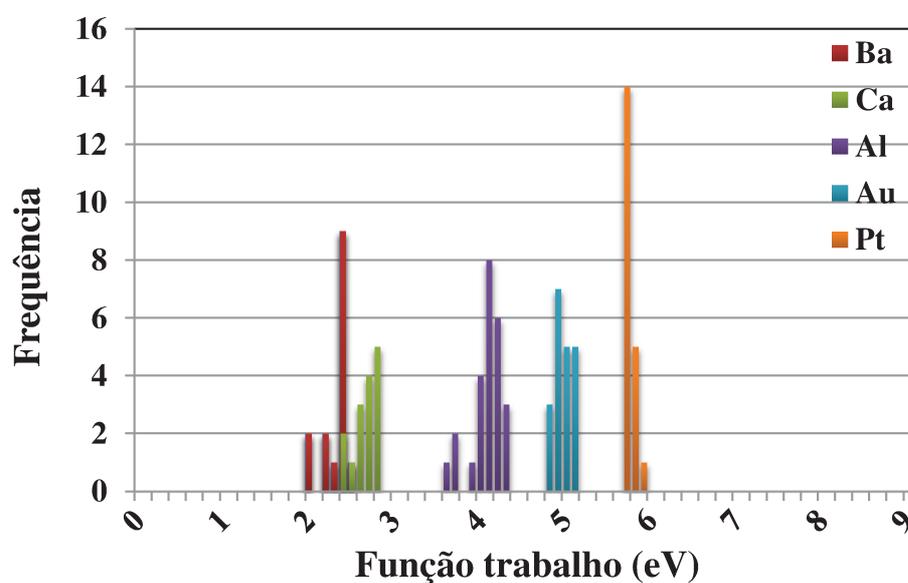


Figura 4. 27 – Distribuição da frequência das medidas de função trabalho para os diferentes tipos de materiais testados.

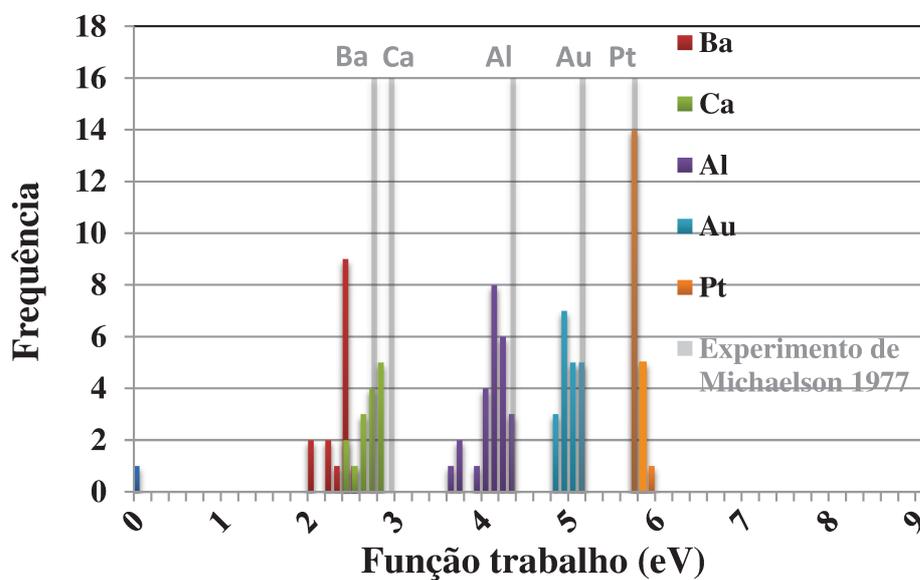


Figura 4. 28 – Distribuição da frequência das medidas de função trabalho para os diferentes tipos de materiais testados em comparação com os valores observados por Michaelson (MICHAELSON, 1977).

Analisando a Figura 4.28 observa-se visualmente que existe uma semelhança clara, para cada material medido, com os valores experimentais reportados por Michaelson.

Através das análises dos resultados conclui-se que o sistema mede a função trabalho em uma faixa de energia de 2 a 6 eV. Os dados obtidos com o sistema FERP apresentam grande concordância com os valores teóricos e experimentais reportados na literatura.

CAPÍTULO 5

Conclusões

O principal resultado deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema FERP para medida de função trabalho de materiais utilizando nanotubos de carbono como fonte de elétrons. O sistema foi totalmente projetado e construído utilizando a infraestrutura do CTI, desde a elaboração do projeto em CAD até a confecção das partes do sistema. A soldagem e os testes de vazamento do sistema foram realizados no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS).

Os CNT apresentaram diversas vantagens em relação às pontas de tungstênio para a utilização como fontes emissoras de elétrons. Dentre estas vantagens destacam-se a emissão de elétrons em campo elétrico menores que $15 \text{ V}/\mu\text{m}$; não foi observado ocorrência de centelhamento e maior estabilidade de emissão de elétrons (a corrente do tungstênio tem uma variação da ordem de 39% enquanto o SWNT da marca *Cheap Tubes Inc.* apresentou variação da ordem de 6%, ao longo de 3 horas). Os resultados demonstram que os CNTs podem substituir os emissores de tungstênio incorporando vantagens ao sistema, como a menor complexidade do sistema de isolamento do circuito de alta tensão.

A validação do sistema FERP foi realizada utilizando amostras de filmes finos metálicos de bário, cálcio, alumínio, ouro e platina. Os valores de função trabalho obtidos experimentalmente a partir do sistema FERP estão em grande concordância com os dados teóricos e experimentais reportados na literatura por Michaelson e Skriver e Rosengaard. Além de metais, o sistema permite caracterizar óxidos e nanotubos de carbono.

O sistema FERP permitirá fortalecer diversas linhas de pesquisa que estão sendo desenvolvidas em instituições e centros de pesquisa. Os pesquisadores poderão agregar aos trabalhos científicos mais informações sobre materiais e interfaces. Por exemplo, pode-se medir a função trabalho de dois materiais que estarão em contato e assim calcular a barreira schottky, sem a necessidade de construir um dispositivo.

Além do sistema de FERP, neste trabalho também foram desenvolvidos e construídos um sistema de confecção de pontas de tungstênio por eletrocorrosão, um sistema de tratamento térmico das pontas por plasma, um microscópio por emissão de campo (FEM) que permite o estudo de emissores com pontas nanométricas, e um circuito de alimentação por tensão com amplificação de corrente.

Este trabalho possibilitou o estabelecimento de importantes cooperações com diferentes centros de pesquisa e universidades nacionais e internacionais, descritos a seguir:

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE)

- Professor Dr. José Evaldo Corat

- Dr. Hudson Giovani Zanin

- Dra. Úrsula Andréia Mengui

- Msc. Cintia Macedo de Lima (atualmente no Instituto de Ciência e Tecnologia da UNIFESP)

Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano)

- Dr. Raul de Oliveira Freitas

Faculdade de Tecnologia de São Paulo (FATEC-SP)

- Prof. Dr. Francisco Tadeu Degasperi

Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG)

- Professor Dr. Gilberto Medeiros Ribeiro

Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC)

- Prof. Dr. Fernando Fuzinatto Dall`Agnol

Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS)

- Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista

- Dr. Luiz Henrique Acauan

Universidade de Twente

- Dra. Dorien van de Belt

O sistema de medida de função trabalho e toda a infraestrutura associada estão disponíveis para a comunidade científica e contribuíram com: dois trabalhos de pós doc, um doutorado, um mestrado, três trabalhos de estágio nacional junto ao CIEE, sendo dois de alunos de colégio técnico e um de graduação e dois trabalhos de estágio internacional (Universidade de Twente).

Na sequência deste trabalho pretende-se estudar:

a) A função trabalho do ITO, camada que compõem o diodo emissor de luz orgânico (OLED), de modo a observar a influência desta camada na eficiência deste dispositivo;

b) A barreira Schottky entre metal e óxido através da medida de função trabalho de cada material, com o intuito de ajustar o processo de fabricação sem a necessidade de

construir a interface do dispositivo, pois a barreira Schottky é dada pela diferença de função trabalho destes materiais;

c) A variação da função trabalho com a oxidação, arranjo atômico e rugosidade da amostra.

Para melhorar o sistema pretende-se:

a) Implementar recursos que permitam automatizar o sistema, a coleta e o tratamento de dados, a fim de minimizar os erros decorrentes do fator humano;

b) Implementar a bomba iônica para minimizar a influência dos gases desorvidos no sistema;

c) Implementar um sistema de variação de temperatura da amostra que permitirá degaseificar a amostra e estudar sua função trabalho em diferentes temperaturas e

d) Estudar diferentes tipos de emissores para verificar os estados intermediários de energia dos emissores.

Bibliografia

- ADACHI, H. et al. Performance computations for a high-resolution retarding field electron energy analyzer with a simple electrode configuration. **Journal of Physics D: Applied Physics - IOPscience**, Great Britain, v. 14, p. 769-778, 1981.
- AGO, H. et al. Work Functions and Surface Functional Groups of Multiwall Carbon Nanotubes. **The Journal of Physical Chemistry B**, p. 8116-8121, 1999.
- ALI, J. et al. Enhancement of Field Emission Properties of Carbon Nanotubes by ECR-Plasma Treatment. **Journal of Nanoscience**, v. 2014, p. 1-5, 2014.
- ANTUNES, E. F. **Estudo de nanotubos de carbono como fonte de elétron na geração de plasmas**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, SP, p. 193f. 2007.
- ANTUNES, E. F. **Estudo de Nanotubos de carbono como fonte de elétrons**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE. São José dos Campos, p. 194 f. 2007.
- AUGUSTE, J. L. et al. Modified Powder-in-Tube Technique Based on the Consolidation Processing of Powder Materials for Fabricating Specialty Optical Fibers. **Materials**, v. 7, p. 6045-6063, 2014.
- BAE, S. et al. Roll-to-roll production of 30-inch graphene films for transparent electrodes, v. 5, n. 8, p. 574-578, 2010.
- BARANAUSKAS, V. et al. Analysis of nanocrystalline coatings of tin oxides on glass by atomic force microscopy, v. 85, n. 1, p. 90-94, 2002.
- BINH, V. T. et al. Sharpening of metal tips by heat treatment in vacuum, v. 9, p. 377-381, 1976.
- BOCHAROV , G. S.; ELETSKII, A. V. Theory of Carbon Nanotube (CNT) - Based Electron Field Emitters. **Nanomaterials**, v. 3, p. 393-442, 2013.
- BONARD, J. M. et al. Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes, v. 73, p. 9-18, 1998.
- BONARD, J. M. et al. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism. **Applied Physics A**, v. 69, p. 245-254, 1999.
- BONARD, J. M. et al. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. **Solid State Electron**, v. 45, p. 893-914, 2001.
- BONARD, J. M. et al. Tuning the field emission from carbon nanotube films. **Advanced Materials**, v. 13, p. 184-188, 2001.

- BONARD, J. M. et al. Field emission of individual carbon nanotubes in the scanning electron microscope, v. 89, n. 19, p. 197602-1-197602-4, 2002.
- BONNELL, D. **Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy: Theory, Techniques, and Applications**. 2nd. ed. New York: Wiley, John & Sons, Inc, 2001. 516 p p.
- BURGESS, R. E.; KROEMER, H. Corrected Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions $v(y)$ and $s(y)$. **Physical Review**, v. 90, n. 4, p. 515, 1953.
- CARROLL, D. L. et al. Electronic Structure and Localized States at Carbon Nanotube Tips. **Physical Review Letters**, v. 78, p. 2811-2814, 1997.
- CHAI, G.; CHOW, L. Electron emission from the side wall of an individual multiwall carbon nanotube. **Carbon**, v. 45, p. 281-284, 2007.
- CHEAP Tubes Inc. Disponivel em: <<http://cheaptubes.com/mwnts.htm>>. Acesso em: 2012.
- CHEN, C. J. **Introduction to Scanning Tunneling Microscopy**. 2nd. ed. New York: Oxford University Press, 1993. 40 p.
- CNT Company. Disponivel em: <<http://www.carbonnanotube.biz/>>.
- COLLINS, P. G.; ZETTL, A. A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, p. 1969-1971, 1996.
- COMPANY, K. J. L. http://www.lesker.com/newweb/Gauges/gauges_technicalnotes_1.cfm. **Pressure Measurement Technical Notes**. Acesso em: 06 jun. 2014.
- CRICENTI, A. et al. Preparation and characterization of tungsten tips for scanning tunneling microscopy, v. 65, n. 5, p. 1558-1560, 1994.
- CUI, Y. et al. Design and operation of retarding field analyser with variable focusing for space-charge-dominated electron beams. **Review of Scientific Instruments**, v. 75, p. 2736-2745, 2004.
- DALL'AGNOL, F. F.; DEN ENGELSEN, D. Field enhancement of full-3D carbon nanotube arrays evaluated in an axisymmetric 2D model. **Nanoscience and Nanotechnology Letters**, v. 5, n. 3, p. 329-333, 2013.
- DALL'AGNOL, F. F.; DEN ENGELSEN, D. Field emission from non-uniform carbon nanotube arrays. **Nanoscale Research Letters**, v. 8, p. 319, 2013.
- DE JONGE, N. The brightness of carbon nanotube electron emitters. **Journal of Applied Physics**, v. 95, p. 673-681, 2004.
- DE JONGE, N. et al. Characterization of the field emission properties of individual thin carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 85, p. 1607-1609, 2004.
- DE JONGE, N. et al. Cap closing of thin carbon nanotubes, v. 17, p. 451-455, 2005.

- DE JONGE, N.; BONARD, J. M. Carbon nanotube electron sources and applications. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London A**, v. 362, p. 2239-2266, 2004.
- DE PABLO, P. J. et al. Correlating the location of structural defects with the electrical failure of multiwalled carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 3941-3943, 1999.
- DEAN, K. A. et al. Nanotube electronic states observed with thermal field emission electron spectroscopy. **Applied Physics Letters**, v. 75, p. 2773-2775, 1999.
- DEAN, K. A.; BURGIN, T. P.; CHALAMALA, B. R. Evaporation of carbon nanotubes during electron field emission. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 1873-1875, 2001.
- DEAN, K. A.; CHALAMALA, B. R. Field emission microscopy of carbon nanotube caps. **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 3832-3836, 1999.
- DEAN, K. A.; CHALAMALA, B. R. Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters. **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 375-377, 2000.
- DEAN, K. A.; CHALAMALA, B. R. Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters. **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 375-377, 2000.
- DEAN, K. A.; VON ALLMEN, P.; CHALAMALA, B. R. Three behavioral states observed in field emission from single-walled carbon nanotubes. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 17, p. 1959-1968, 1999.
- DEGASPERI, F. T. **Contribuições para Análise, Cálculo e Modelagem de Sistemas de Vácuo**. Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP. Campinas, p. 364 p. 2006.
- DOYTCHEVA, M. et al. Electron emission from individual nitrogen-doped multi-walled carbon nanotubes. **Chemical Physics Letters**, v. 396, p. 126-130, 2004.
- EDGCOMBE, C. J.; VALDRE, U. Microscopy and computational modelling to elucidate the enhancement factor for field electron emitters, v. 203, n. 2, p. 188-194, 2001.
- EDGCOMBE, C. J.; VALDRE, U. The enhancement factor and the characterization of amorphous carbon field emitters. **Solid-State Electronics**, 45, n. 6, 2001. 857-863.
- EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física Quântica: Átomos, Moléculas, Sólidos, Núcleos e Partículas**. 23. ed. São Paulo: Elsevier Editora Ltda, 1979. ISBN ISBN 85-352-0257-9.
- EKVALL, I. et al. Preparation and characterization of electrochemically etched W tips for STM, v. 10, n. 11, p. 11-18, 1999.
- FALL, C. J. **AB INITIO STUDY OF THE WORK FUNCTIONS**. EPFL. Welwyn Garden City, p. 144. 1999.
- FORBES, R. G. Use of a spreadsheet for Fowler-Nordheim equation calculations. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, p. 534-541, 1999.

- FORBES, R. G.; DEANE, J. H. Reformulation of the standard theory of Fowler–Nordheim tunnelling and cold field electron emission. **Proceedings of the Royal Society A**, v. 463, p. 2907-2927, 2007.
- FORBES, R. G.; EDGCOMBE, C. J.; VALDRE, U. Some comments on models for field enhancement, v. 95, p. 57–65, 2003.
- 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, p. 17–22, 2001.
- FOTINO, M. Tip sharpening by normal and reverse electrochemical etching, v. 64, n. 1, p. 159-167, 1993.
- FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L. W. Electron emission in intense electric fields. **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, v. 119, p. 173-181, 1928.
- FRASEN, M. J.; VAN ROOY, T. L.; KRUIT, P. Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes. **Applied Surface Science**, v. 146, p. 312-327, 1999.
- GADZUK, J. W.; PLUMMER, E. W. Field Emission Energy Distribution (FEED). **Review of Modern Physics**, v. 45, n. 3, p. 487-548, 1973.
- GADZUK, J. W.; PLUMMER, E. W. Field Emission Energy Distribution (FEED). **Reviews of Modern Physics**, v. 45, p. 487-548, 1973.
- GOMER, R. **Field emission and field ionization**. Cambridge: Harvard University Press, 1961. 216 p.
- GOOD, R. H.; MÜLLER, E. W. Field Emission. **Encyclopedia of Physics / Handbuch der Physik** Volume 4 / 21, 1956, pp 176-231, p. 176–231, 1956.
- GRILL, A. **Cold Plasma Materials Fabrication: From Fundamentals to Applications**. [S.l.]: Wiley-IEEE Press, 1994. 272 p.
- GROENING, O. et al. Vacuum arc discharges preceding high electron field emission from carbon films. **Applied Physics Letters**, v. 69, p. 476-478, 1996.
- GROENING, O. et al. Field emission properties of carbon nanotubes. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 18, p. 665-678, 2000.
- HAINFELD, J. F. Understanding and using field emission sources. **Scanning Electron Microscopy**, v. 1, p. 591-604, 1977.
- HARRIS, P. J. F. **Carbon Nanotubes and related structures: New materials for the twenty-first century**. New York: Cambridge University press, 1999.
- HATA, K.; TAKAKURA, A.; SAITO, Y. Field emission microscopy of adsorption and desorption of residual gas molecules on a carbon nanotube tip, v. 490, p. 296-300, 2001.

- HAWKES, P. W.; KASPER, E. **Applied geometrical optics. Principles of electron optics.** San Diego: Academic Press Limited, v. II, 1996. 1188 p.
- HEER, W. A.; CHATELAIN, A.; UGARTE, D. A Carbon Nanotube Field-Emission Electron Source. **Science**, v. 270, n. 5239, p. 1179-1180, 1995.
- HEMENWAY, C. L.; HENRY, R. W.; CAULTON, M. **Physical Electronics.** New York: John Wiley and Sons, INC., 1967.
- HEWITT, P. G. **Fisica Conceitual.** 9th ed. ed. São Paulo: Artmed editora S. A., 2002. 686 p p.
- HOLSCHER, A. A. A Field Emission Retarding Potential Method For Measuring Work Functions. **Surface Science**, v. 4, p. 89-102, 1966.
- HOUSTON, J. M. The Slope of Logarithmic Plots of the Fowler-Nordheim Equation. **Physical Review Letters**, v. 88, n. 2, p. 349, 1952.
- HUANG, S. et al. Patterned growth of wellaligned carbon nanotubes: A soft-lithographic approach. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 104, p. 2193-2196, 2000.
- IBE, J. P. et al. On the electrochemical etching of tips for scanning tunneling microscopy, v. 8, n. 4, p. 3570-3575, 1990.
- IJIMA, S. Helical microtubulus of graphite carbon. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.
- INTEL CORPORATION. Intel Announces New 22 nm 3D Tri-gate Transistors. **Intel**, 2011. Disponivel em: <<http://www.intel.com/content/www/us/en/silicon-innovations/standards-22nm-3d-tri-gate-transistors-presentation.html>>.
- JENSEN, K. L.; GANGULY, A. K. Numerical simulation of field emission from silicon. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 11, p. 371-378., 1993.
- JOHNSON, S. D.; EL- GOMATI, M. M.; ENLOE, L. High- resolution retarding field analyser. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 21, n. 1, p. 350-353, 2003.
- KAEMPGEN, M. et al. Printable Thin Film Supercapacitors Using Single-Walled Carbon Nanotubes. **Nano Letter**, v. 9, p. 1872-1876, 2009.
- KEITHLEY INSTRUMENTS, I. **Low Level Measurements Handbook - Precision DC Current, Voltage, and Resistance Measurements.** [S.l.]. 2004. Disponível em.
- KEITHLEY INSTRUMENTS, INC. **Model 617 – Programmable electrometer- Instruction Manual.** [S.l.]. 1988. Number 617-901-01 Rev G. 1988.
- KEITHLEY INSTRUMENTS, INC. **Nota - Low Current Measurements.** [S.l.]. 2012. Application Note series 2012.
- KEITHLEY INSTRUMENTS, INC. **Manual - Low level DC instruments.** [S.l.].

- KIM, H. S. et al. Oxygen processed field emission tips for microcolumn applications, v. 11, n. 6, p. 2327-2331, 1993.
- KIM, Y. G. et al. Computer-controlled fabrication of Ultra-Sharp Tungsten Tips. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 16, n. 4, p. 2079-2081, 1998.
- KING, P. J. et al. Percolation Effects in Supercapacitors with Thin, Transparent Carbon Nanotube Electrodes. **ACS Nano**, v. 6, p. 1732-1741, 2012.
- KITTEL, C. **Introdução a Física do Estado Sólido**. 8. ed. [S.l.]: Jonh Wiley & Sons, Inc., 2006. ISBN ISBN 85-216-1505-1.
- KOKKORAKIS, G.; MODINOS, A.; XANTHAKIS, J. P. Local electric field at the emitting surface of a carbon nanotube, v. 91, p. 4580–4584, 2002.
- KÜTTEL, O. M. et al. Electron field emission from phase pure nanotube films grown in a methane/hydrogen plasma. **Applied Physics Letters**, p. 2113-2115, 1998.
- KUZUMAKI, T. et al. Structural change at the carbonnanotube tip by field emission, v. 78, p. 3699-3701, 2001.
- LEOPOLD, J. G. et al. Carbon nanotube-based electron gun for electron microscopy. **Journal of Vacuum Science & Technology A**, v. 19, p. 1790-1795, 2001.
- LIDE, D. R. **CRC Handbook of Chemistry and Physics**. 77th Edition. ed. [S.l.]: CRC Press, Inc, 1996.
- LOVALL, D. et al. Electron emission and structural characterization of rope of single-walles carbon nanotubes. **Physical Review B**, v. 61, p. 5683-5691, 2000.
- LUCIER, A. S. **Preparation and Characterization of Tungsten Tips Suitable for Molecular Electronics Studies**. McGill University. Montreal - Quebec, p. 115 f. 2004.
- MA, X. et al. Polymerized carbon nanobells and their field-emission properties. **Applied Physics Letters**, 75, 1999. 3105-3107.
- MACHRONE, B. The Wall Street Journal. Disponível em: <<http://online.wsj.com/ad/article/igzo-story1.html>>. Acesso em: 10 abr. 2015.
- MAMMANA, A. P. INPI, N° 8.002.761, 1980.
- MAMMANA, A. P. et al. Structural characterization of transparent semiconducting thin films of SnO₂ and In₂O₃. **Thin Solid Films**, 85, n. 3, 1981. 355-359.
- MAMMANA, V. P. **Novos Processos e Configurações para mostradores Planos de Informação**. Instituto de Física. São Paulo, SP, p. 164. 2000.
- MAMMANA, V. P. Approach curve method for large anode-cathode distances. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, 22, n. 2, 2004. 715-720.

- MAMMANA, V. P. **Desenvolvimento de emissores de elétrons baseados em membranas**. Divisão de Mostradores de Informação. Campinas, p. 122 p. 2008. (processo 02/00250-2).
- MANN, M. et al. The application of carbon nanotube electron sources to the electron microscope. **Proceedings of SPIE**, v. 7037, p. 7037P-1 - 7037P-6, 2008.
- MATERIALS, A. Tungsten - Mechanical Properties And Material Applications. **AZO MATERIALS**, 2013. Disponível em: <<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=7641>>. Acesso em: 2015.
- MELITZ, W. et al. Kelvin probe force microscopy and its application. **Surface Science Reports**, v. 66, p. 1-27, 2011.
- MELMED, A. J. The art and science and other aspects of making sharp tips. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, 9, n. 2, 1991. 601-608.
- MEYYAPPAN, M. **CARBON NANOTUBES SCIENCE AND APPLICATIONS**. FLORIDA: CRC PRESS LCC.
- MICHAELSON, H. B. The work function of the elements and its periodicity. **Journal of Applied Physics**, New York, v. 48, n. 11, p. 4729-4733, 1977.
- MILLER, H. C. Values of Fowler-Nordheim Field Emission Functions: $v(y)$, $t(y)$ and $s(y)$. **Journal of The Franklin Institute**, v. 282, n. 6, p. 382-388, 1966.
- MILLER, H. C. Change in Field Intensification Factor β of an Electrode Projection (Whisker) at Short Gap Lengths, v. 38, p. 4501- 4504, 1967.
- MITCHELL, B. S. **AN INTRODUCTION TO MATERIALS ENGINEERING AND SCIENCE: FOR CHEMICAL AND MATERIALS ENGINEERS**. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc, 2004. 968 p.
- MOTOYUKI, H. Research&Development. **Research**. Disponível em: <http://www.hitachi.com/rd/portal/story/nano_functional_materials/index.html>. Acesso em: 10 out. 2013.
- MOUTINHO, A. M. C.; SILVA, M. E. S. F.; CUNHA, M. A. C. M. I. **Tecnologia de Vácuo**. 1º Ed. ed. Lisboa: UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA, 1980.
- MÜLLER, E. W. Resolution of the Atomic Structure of a Metal Surface by the Field Ion Microscope. **Journal of Applied Physics**, 27, 1956. 474-476.
- MURPHY, E. L.; GOOD, R. H. Thermionic Emission, Field Emission and the Transition Region. **Physical Review**, v. 102, n. 6, p. 1464-1473, 1956.
- NICOLAIDES, R. et al. Scanning tunneling microscope tip structures, v. 6, n. 2, p. 445-447, 1988.

- NILSSON, L. et al. Scanning field emission from patterned carbon nanotube films. **Applied Physics Letters**, v. 76, p. 2071-2073, 2000.
- NISHI, Y. Revolutionary Nanoelectronics Devices and Process for post 32nm CMOS era. **ECS Transactions**, v. 19, n. 1, p. 3-14, 2009.
- NORDHEIM, L. The Effect of the Image Force on the Emission and Reflexion of Electrons by Metals. **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, v. 121, n. 788, p. 626-639, 1928.
- OBRAZTSOV, A. N. et al. Role of the curvature of atomic layers in electron field emission from graphitic nanostructured carbon. **Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters**, v. 69, p. 411-417, 1999.
- OBRAZTSOVA, E. D. et al. Structural measurements for single-wall carbon nanotubes by Raman scattering technique. **Nanostructured Materials**, p. 567-572, 1999.
- O'HANLON, J. F. **A User's Guide to Vacuum Technology**. 3a ed. ed. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2003. 516 p.
- OLFERT, N. D.; REMPEL, M. D.; MITCHELL, C. E. J. **A Reliable Electrochemical Etching Procedure for Tungsten STM Tips**. Congresso Nanoscale and Surface Physics. Saskatoon: University of Saskatchewan. 2004. Powerpoint.
- OLIVA, A. I. et al. Electrochemical preparation of tungsten tips for a scanning tunneling microscope. **Review of Scientific Instruments**, 67, n. 5, 1996. 1917-1921.
- OTTAVIANO, L.; LOZZI, L.; SANTUCCI, S. Scanning Auger microscopy study of W tips for scanning tunneling microscopy. **Review of Scientific Instruments**, 74, n. 7, 2003. 3368-3378.
- PAULO, A. C. **Método para avaliar as propriedades de emissão de materiais nanoestruturados**. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais. São José dos Campos, p. 118 f. 2011.
- PODENOK, S. et al. Electric Field Enhancement Factors Around a Metallic, End-Capped Cylinder, v. 1, n. 1, p. 87-93, 2006.
- PURCELL, S. T. et al. Hot nanotubes: stable heating of individual multiwall carbon nanotubes to 2000 K induced by the field-emission current. **Physical Review Letters**, v. 88, p. 105502-1 - 105502-4, 2002.
- QUAADE, U. J.; ODDERSHEDE, L. Electrochemical etching of sharp tips for STM reveals singularity, v. 57, n. 4, p. 611-617, 2002.

- RAHEMI, R.; LI, D. Variation in electron work function with temperature and its effect on the Young's modulus of metals. **Scripta Materialia**, Canada, v. 99, p. 41-44, 2014.
- RINZLER, A. G. et al. Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire. **Science**, v. 269, p. 1550-1553, 1995.
- ROTH, J. R. **Industrial Plasma Engineering**. London: IOP Publishing Ltd., v. Volume 1: Principles, 1995.
- SAITO, R. et al. Electronic structure of chiral graphene tubules. **Applied Physics Letters**, v. 60, p. 2204-2206, 1992.
- SAITO, R.; DRESSELHAUS, G.; DRESSELHAUS, M. S. London: Imperial College Press, 1998. 259 p.
- SAITO, Y. et al. Field Emission Patterns from Single-Walled Carbon Nanotubes. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 36, p. 1340-1342, 1997.
- SAITO, Y.; UEMURA, S. Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources. **Carbon**, v. 38, p. 169-182, 2000.
- SCHIRMEISEN, A. **Metallic Adhesion and Tunneling at the Atomic Scale**. Montreal, p. 110 f. 1999.
- SEMICONDUCTORS, I. T. R. F. INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS. **INTERNATIONAL TECHNOLOGY ROADMAP FOR SEMICONDUCTORS**, 2013. Disponível em: <http://www.itrs.net/ITRS%201999-2014%20Mtgs,%20Presentations%20&%20Links/2013ITRS/2013Chapters/2013Litho_Summary.pdf>. Acesso em: 2015.
- SHARIA, O. et al. Theoretical study of the insulator/insulator interface: Band alignment at the SiO₂/HfO₂ junction. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 75, p. 035306-1-035306-10, 2007.
- SIGMA Aldrich. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/materials-science/material-science-products.html?TablePage=16376687>>.
- SILVA, S. **Microbocais sônicos de diamante**. Instituto de Física. São Paulo - SP, p. 123 f. 2002.
- SKRIVER, H. L.; ROSENGAARD, N. M. Surface energy and work function of elemental metals. **PHYSICAL REVIEW B**, v. 46, n. 11, p. 7157-7168, 1992.
- SMITH, R. C. et al. Effect of aspect ratio and anode location on the field emission properties of a single tip based emitter. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 23, n. 2, p. 632 - 635, 2005.

- SPINDT, C. A. et al. Physical properties of thin film field emission cathodes with molybdenum cones. **Journal of Applied Physics**, v. 47, n. 12, p. 5248–5263, 1976.
- STRAYER, R. W.; MACKIE, W.; SWANSON, L. W. Work Function Measurements By The Field Emission Retarding Potential Method. **Surface Science**, v. 34, p. 225-248, 1973.
- SWANSON, L. W.; DAVI, P. R. Work Function Measurements. In: PARK, R. L.; LAGALLY, M. G. **Work Function Measurements - Methods of Experimental Physics**. [S.l.]: [s.n.], v. 22, 1985. p. 1-22.
- SWANSON, L. W.; STRAYER, R. W. Field-Electron-Microscopy Studies of Cesium Layers on Various Refractory Metals: Work Function Change. **The Journal of Chemical Physics**, v. 48, n. 6, p. 2421-2442, 1968.
- TEO, K. Carbon Nanotube Electron Source Technology. **The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society** , v. 59, p. 29-32, 2007.
- VARGAS, M. R. **Estudo Teórico de Nanotubos de Carbono, Germânio e Silício**. Goiás, GO. 2009.
- WANG, X. Q. et al. Model Calculation for the Field Enhancement Factor of Carbon Nanotube. **Journal of Applied Physics**, 96, n. 11, 2004. 6752-6755.
- WANG, Z. L.; PONCHARAL, P.; HEER, W. A. In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 856-858, 2002.
- WATARAI, H. Trend of Research and Development for Magnesium Alloys — Reducing the Weight of Structural Materials in Motor Vehicles. **SCIENCE & TECHNOLOGY TRENDS**, v. QUARTERLY REVIEW - 18, p. 84 – 97, 2006.
- WEI, Y. Y. et al. Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy. **Applied Physics Letters**, v. 79, p. 4527-4529, 2001.
- WHITE, M. A. **PROPERTIES OF MATERIALS**. New York: Oxford University Press, Inc, 1999. 334 p.
- WIESENDANGER, R. **Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy**. New York: Cambridge University Press, 1994. 626 p.
- WIGNER, E.; BARDEEN, J. Theory of the Work Function of Monovalent Metal. **Physical Review**, v. 48, p. 84-87, 1935.
- WILDOER, J. W. G. et al. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. **Nature**, v. 391, p. 59-62, 1998.

- WOOD, R. W. A new form of cathode discharge and the production of x-rays, together with some notes on diffraction. **Physical Review Series I**, v. 5, p. 1-10, 1897.
- WU, J. et al. A Nanotechnology Enhancement to Moore's Law. **Applied Computational Intelligence and Soft Computing**, p. 1 -13, 2013.
- XU, N. S.; EJAZ HUQ, S. Novel cold cathode materials and applications, v. 8, n. 2-5, p. 47-189, 2005.
- XU, Z. et al. Field emission of individual carbon nanotube with in situ tip image and real work function, v. 87, p. 163106-1-163106-3, 2005.
- YAGUCHI, T. et al. A method for characterizing carbon nanotubes. **Journal of electron microscopy**, v. 50, p. 321-324, 2001.
- YAMAMOTO, S.; WATANABE, I.; SASAKI, S. Absolute work function measurements with the retarding potential method utilizing a field emission electron source. **Surface Science**, North-Holland, v. 266, p. 100-106, 1992.
- YIH, S. W. H.; WANG, C. T. **Tungsten: Sources, Metallurgy, Properties, and Applications**. New York: Plenum Press, 1979. 500 p.
- YUM, J.; CHOI, K.; SUNG, Y. Adhesion Improvement of Phosphor Layer by Combining Electrophoretic Deposition and UV Curing. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 150, n. 2, p. H43-H46, 2003.
- ZHANG, R.; IVEY, D. G. Preparation of sharp polycrystalline tungsten tips for scanning tunneling microscopy imaging, v. 14, n. 1, p. 1-10, 1996.
- ZHOU, J. et al. Growth and field-emission property of tungsten oxide nanotip arrays, v. 87, p. 223108-223108-3, 2005.
- ZHOU, O. et al. Defects in carbon nanostructures. **Science**, v. 263, n. 5154 , p. 1744-1747, 1994.
- ZHU, W. et al. Large current density from carbon nanotube field emitters, v. 75, p. 873-875, 1999.

APÊNDICE

Apêndice 1

O apêndice é composto de resultados experimentais obtidos nas caracterizações elétricas com o sistema FERP.

Caracterização das fontes de elétrons

O emissor de tungstênio apresentou limitações de operação quando submetido às caracterizações elétricas para obter suas especificações. Deste modo, não foi possível obter as curvas de medidas de corrente em função da tensão aplicada, pois normalmente ocorria centelhamento e conseqüentemente a ponta entortava ou sofria danos que impossibilitavam a emissão. A Figura 6.1 mostra uma imagem de MEV de uma ponta após o centelhamento



Figura 6. 1 – Imagem de MEV de uma ponta de tungstênio após a ocorrência de centelhamento.

A Figura 6.2 mostra a variação da corrente de emissão das fontes de elétrons durante o período de aproximadamente 3 horas e meia para uma ponta de tungstênio e para um emissor formado por SWNT. A fonte de tungstênio tem uma variação de corrente de emissão de 39% enquanto que o SWNT da marca *Cheap Tubes Inc.* apresenta uma variação de apenas 6%, indicando que esta fonte é mais estável.

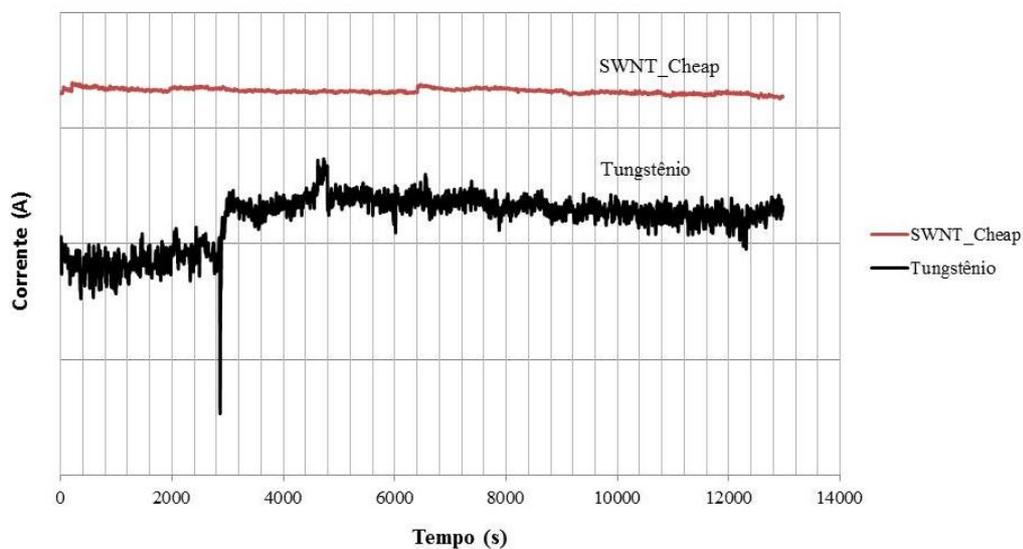


Figura 6. 2 – Gráfico da corrente de emissão em função do tempo para um emissor de SWNT da marca cheap Inc. e uma ponta de tungstênio.

A fonte de elétrons de SWNT foi testada no sistema FERP com o intuito de verificar a corrente de operação do sistema de medida. O teste foi realizado utilizando uma amostra de filme fino de ouro, de acordo com o seguinte procedimento: ajustou-se a tensão da bateria sobre a amostra, em seguida variou-se a corrente da fonte emissora entre 1 a 7 μA de corrente na grade e registraram-se os valores obtidos de corrente na amostra. Os resultados estão apresentados na Tabela 6.1 e todas as faixas caracterizadas apresentaram o mesmo comportamento e, portanto foi selecionada 1 μA como corrente de operação do sistema, por despender menor carga da bateria do sistema, quando os elétrons são coletados pela amostra.

Tabela 6. 1 - Análise dos resultados de corrente na amostra em função da tensão utilizando diferentes correntes de emissão na fonte de elétron.

	Corrente do emissor (μA)			
	1	3	5	7
Tensão (V)	Medida de corrente (A)			
0	0	0	0	0
0,5	0	0	0	0
1	0	0	0	0
1,5	0	0	0	0
2	0	0	0	0
2,5	0	0	0	0
3	0	0	0	0
3,5	0	0	0	0
4	4,8E-11	1E-10	1E-10	1E-10
4,5	6,23E-10	6,6E-10	7E-10	6E-10
5	7,556E-10	5,1E-09	6E-09	2E-09
5,5	2,482E-09	9,1E-09	8E-09	1E-08
6	3,073E-08	3,3E-08	3E-08	2E-08
6,5	4,065E-08	3,8E-08	3E-08	4E-08
7	4,064E-11	4,1E-08	4E-08	4E-08
7,5	4,064E-08	4,1E-08	4E-08	4E-08
8	4,064E-11	4,1E-08	4E-08	4E-08
8,5	4,064E-11	4,1E-08	4E-08	4E-08
9	4,064E-08	4,1E-08	4E-08	4E-08

Caracterização de filmes finos

Os resultados de cinco amostras de filmes finos de alumínio, separadas em conjuntos de cinco medidas para cada amostra, são apresentados a seguir.

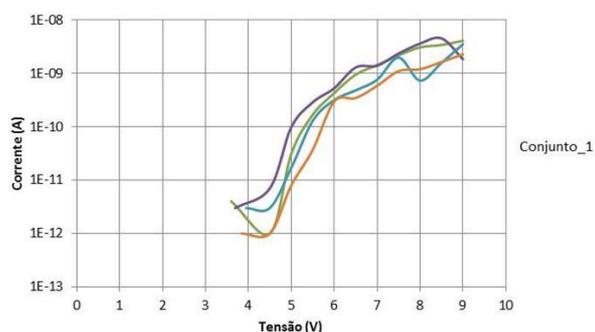


Figura 6. 3 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Al.

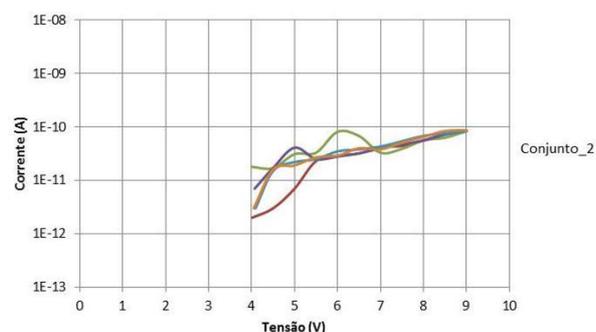


Figura 6. 4 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Al.

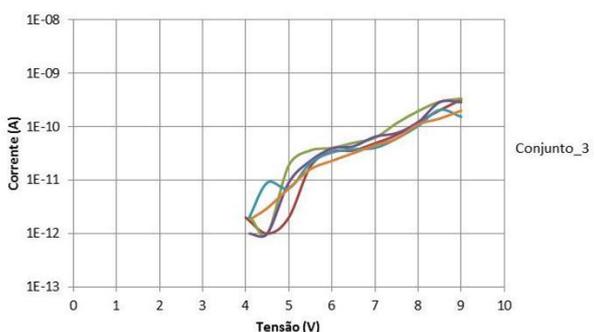


Figura 6. 5 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Al.

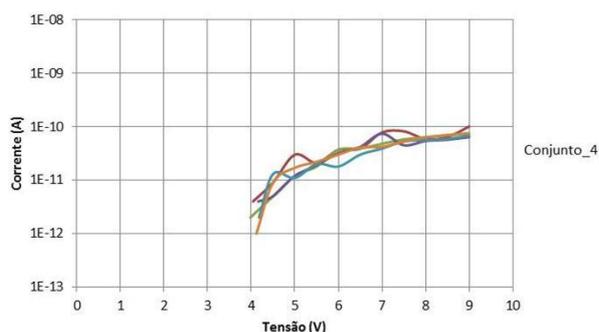


Figura 6. 6 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 4 de Al.

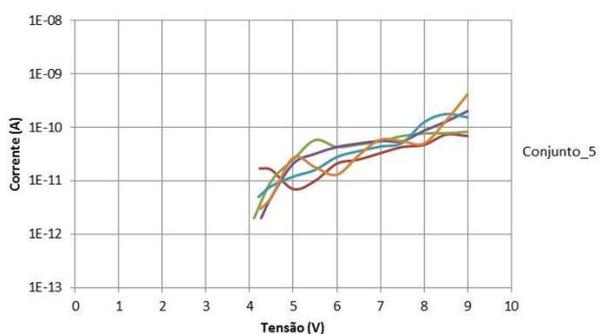


Figura 6. 7 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 5 de Al.

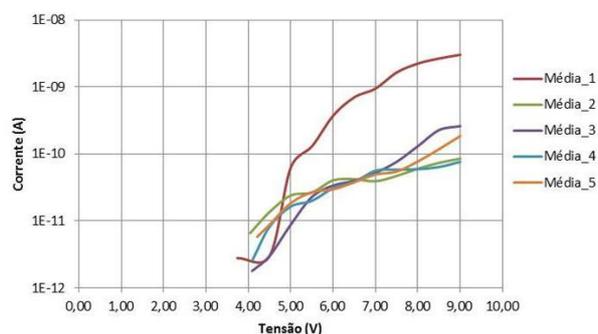


Figura 6. 8 – Média das curvas $I \times V$ para cada uma das amostras de filme fino de alumínio.

Observa-se que as maiores variações de corrente ocorrem de uma amostra para outra conforme apresentado na Tabela 6.2. Deste modo, estas variações podem estar associadas ao posicionamento da amostra, átomos ou moléculas adsorvidos na superfície do material,

defeitos estruturais ou diferente arranjo atômico do filme fino, rugosidade da superfície do material, ou outros fatores que podem ocasionar erro de medida.

Tabela 6. 2 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de alumínio. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão.

#	Resultados para tensão de 4,5 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	3E-12	3E-12	1E-12	9E-12	1,6E-11
2	1E-12	1,7E-11	1E-12	5E-12	1E-11
3	7E-12	1,7E-11	1E-12	5E-12	5E-12
4	3E-12	1,5E-11	9E-12	1,3E-11	8E-12
5	1E-12	1,6E-11	3E-12	9E-12	5E-12
Média	3,00E-12	1,36E-11	3,00E-12	8,20E-12	8,80E-12
σ	2,45E-12	5,98E-12	3,46E-12	3,35E-12	4,55E-12
σ %	81,65	43,99	115,47	40,81	51,70
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
7,32E-12	5,56E-12		75,93		

#	Resultados para tensão de 5 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	1,59E-10	7E-12	2E-12	3E-11	7E-12
2	3,1E-11	3,1E-11	1,9E-11	1,2E-11	2,5E-11
3	9,8E-11	4,1E-11	9E-12	1,2E-11	2,1E-11
4	1,7E-11	2,2E-11	7E-12	1,1E-11	1,2E-11
5	8E-12	1,9E-11	7E-12	1,7E-11	2,7E-11
Média	6,26E-11	2,40E-11	8,80E-12	1,64E-11	1,84E-11
σ	6,44E-11	1,28E-11	6,26E-12	7,96E-12	8,59E-12
σ %	102,92	53,36	71,15	48,51	46,69
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
2,60E-11	3,35E-11		128,60		

#	Resultados para tensão de 5,5 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	2,7E-11	2,3E-11	1,8E-11	2,1E-11	1E-11
2	1,68E-10	3,3E-11	3,6E-11	1,8E-11	5,8E-11
3	2,87E-10	2,5E-11	2,3E-11	1,9E-11	3,2E-11
4	1,29E-10	2,5E-11	2,1E-11	2E-11	1,6E-11
5	3,7E-11	2,7E-11	1,6E-11	2,2E-11	1,8E-11
Média	1,30E-10	2,66E-11	2,28E-11	2,00E-11	2,68E-11
σ	1,06E-10	3,85E-12	7,85E-12	1,58E-12	1,92E-11
σ %	82,16	14,46	34,45	7,91	71,70
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
4,52E-11	6,19E-11		137,00		

#	Resultados para tensão de 6 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	2,89E-10	2,9E-11	3,4E-11	3,7E-11	2,1E-11
2	4,28E-10	8,1E-11	4E-11	3,7E-11	4,3E-11
3	5,26E-10	2,8E-11	3,9E-11	3,2E-11	4,3E-11
4	3,16E-10	3,5E-11	3,3E-11	1,8E-11	2,8E-11
5	2,98E-10	2,9E-11	2,3E-11	3E-11	1,3E-11
Média	3,71E-10	4,04E-11	3,38E-11	3,08E-11	2,96E-11
σ	1,03E-10	2,29E-11	6,76E-12	7,79E-12	1,33E-11
σ %	27,71	56,60	20,00	25,30	45,05
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
1,01E-10	1,45E-10		142,94		

#	Resultados para tensão de 6,5 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	4,31E-10	3,2E-11	3,6E-11	3,9E-11	2,5E-11
2	9,48E-10	6,8E-11	5E-11	3,9E-11	4,8E-11
3	1,29E-09	3,2E-11	4,3E-11	4,2E-11	5E-11
4	4,81E-10	3,8E-11	3,8E-11	3E-11	3,6E-11
5	3,45E-10	4E-11	3,2E-11	4,1E-11	3E-11
Média	6,99E-10	4,20E-11	3,98E-11	3,82E-11	3,78E-11
σ	4,05E-10	1,50E-11	6,94E-12	4,76E-12	1,10E-11
σ %	57,93	35,63	17,44	12,47	29,00
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
1,71E-10	3,16E-10		184,45		

#	Resultados para tensão de 7 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	5,56E-10	4,2E-11	4,9E-11	7,8E-11	3,3E-11
2	1,425E-09	3,3E-11	6,2E-11	4,8E-11	5,5E-11
3	1,395E-09	4E-11	6,5E-11	7,4E-11	5,6E-11
4	7,61E-10	4,3E-11	4E-11	3,9E-11	4,4E-11
5	5,86E-10	3,8E-11	4,5E-11	4,2E-11	5,9E-11
Média	9,45E-10	3,92E-11	5,22E-11	5,62E-11	4,94E-11
σ	4,32E-10	3,96E-12	1,08E-11	1,84E-11	1,08E-11
σ %	45,75	10,11	20,78	32,77	21,83
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
2,28E-10	4,06E-10		177,84		

#	Resultados para tensão de 7,5 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	5,98E-10	4,4E-11	7E-11	8,2E-11	4,3E-11
2	2,176E-09	3,9E-11	1,16E-10	5,8E-11	6,9E-11
3	2,358E-09	4,7E-11	7,6E-11	4,5E-11	5,5E-11
4	1,973E-09	5,4E-11	6E-11	5,3E-11	5,1E-11
5	1,102E-09	5,1E-11	6E-11	5,3E-11	5,5E-11
Média	1,64E-09	4,70E-11	7,64E-11	5,82E-11	5,46E-11
σ	7,56E-10	5,87E-12	2,32E-11	1,41E-11	9,42E-12
σ %	46,09	12,50	30,33	24,22	17,26
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
3,76E-10	7,16E-10		190,72		

#	Resultados para tensão de 8 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	2,5E-09	5,6E-11	1,22E-10	5,9E-11	4,7E-11
2	3,082E-09	5,6E-11	1,96E-10	6,4E-11	7,7E-11
3	3,611E-09	5,6E-11	1,21E-10	5,4E-11	8,7E-11
4	7,33E-10	6,8E-11	1,03E-10	5,6E-11	1,25E-10
5	1,202E-09	6,5E-11	1,1E-10	6,3E-11	5E-11
Média	2,23E-09	6,02E-11	1,30E-10	5,92E-11	7,72E-11
σ	1,23E-09	5,85E-12	3,75E-11	4,32E-12	3,18E-11
σ %	55,05	9,71	28,77	7,30	41,13
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
5,11E-10	1,01E-09		197,56		

#	Resultados para tensão de 8,5 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	2,109E-09	7,3E-11	2,03E-10	6,4E-11	7,3E-11
2	3,399E-09	6,3E-11	2,93E-10	6,9E-11	7,8E-11
3	4,532E-09	7,2E-11	2,88E-10	5,7E-11	1,28E-10
4	1,578E-09	7,6E-11	2,07E-10	5,9E-11	1,78E-10
5	1,632E-09	8,4E-11	1,42E-10	7E-11	1,32E-10
Média	2,65E-09	7,36E-11	2,27E-10	6,38E-11	1,18E-10
σ	1,28E-09	7,57E-12	6,38E-11	5,81E-12	4,34E-11
σ %	48,40	10,28	28,15	9,10	36,81
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
6,26E-10	1,16E-09		185,16		

#	Resultados para tensão de 9 V				
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4	Conjunto_5
1	3,323E-09	8,6E-11	3,21E-10	1,01E-10	6,9E-11
2	4,095E-09	8,3E-11	3,36E-10	7,3E-11	8,3E-11
3	1,848E-09	8,5E-11	2,87E-10	6,4E-11	2,02E-10
4	3,52E-09	8,4E-11	1,53E-10	6,8E-11	1,54E-10
5	2,278E-09	8,7E-11	2E-10	7,6E-11	4,18E-10
Média	3,01E-09	8,50E-11	2,59E-10	7,64E-11	1,85E-10
σ	9,25E-10	1,58E-12	7,95E-11	1,45E-11	1,41E-10
σ %	30,70	1,86	30,64	18,98	76,07
Análise de corrente dos filmes de Al					
Média	σ		σ %		
7,24E-10	1,23E-09		170,13		

Os resultados de três amostras de filmes finos de bário, separadas em conjuntos de cinco medidas para cada amostra, estão apresentados a seguir.

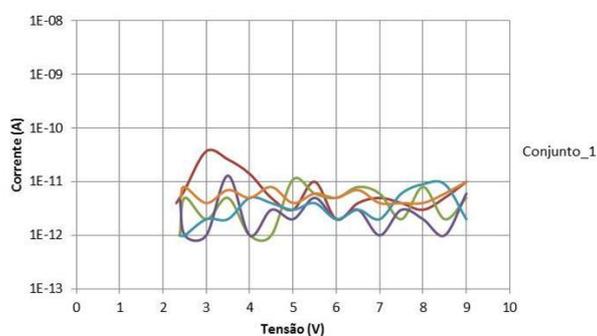


Figura 6. 9 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Ba.

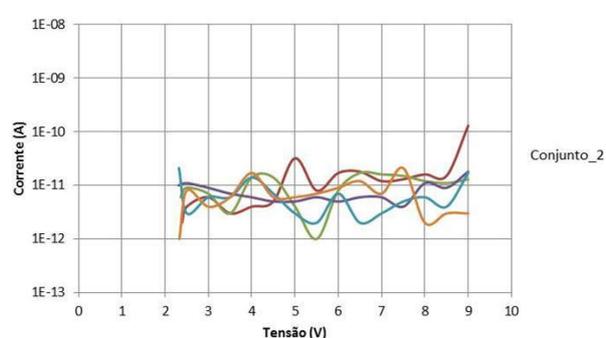


Figura 6. 10 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Ba.

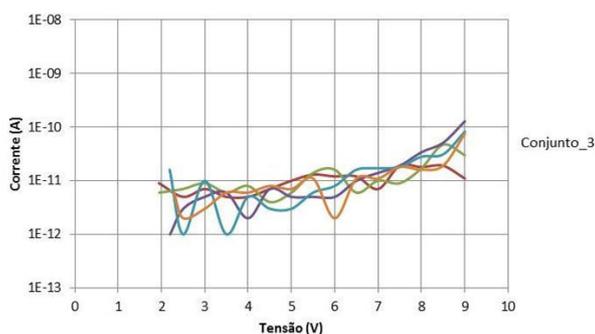


Figura 6. 11 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Ba.

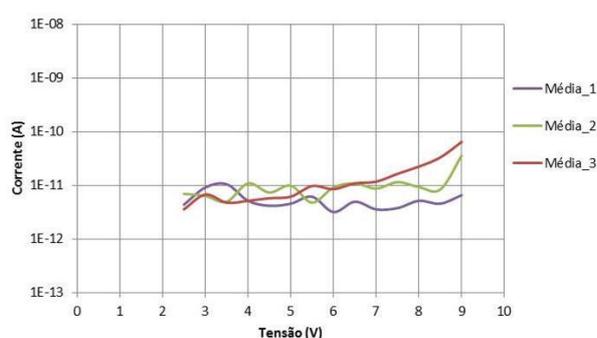


Figura 6. 12 – Média das curvas $I \times V$ para cada uma das amostras de filme fino de bário.

Neste caso, as maiores variações de corrente ocorrem para uma mesma amostra e podem estar associadas a variações de corrente do emissor. A Tabela 6.3 apresenta os dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de bário.

Tabela 6. 3 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de bário. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão.

#	Resultados para tensão de 2,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	5E-12	4E-12	7E-12
2	7E-12	9E-12	5E-12
3	3E-12	1,1E-11	1E-12
4	1E-12	3E-12	1E-12
5	2E-12	8E-12	8E-12
Média	3,60E-12	7,00E-12	4,40E-12
σ	2,41E-12	3,39E-12	3,29E-12
σ %	66,90	48,45	74,69
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
5,00E-12	3,21E-12	64,14	

#	Resultados para tensão de 3 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	7E-12	6E-12	3,7E-11
2	9E-12	7E-12	2E-12
3	5E-12	9E-12	1E-12
4	1E-11	6E-12	2E-12
5	3E-12	4E-12	4E-12
Média	6,80E-12	6,40E-12	9,20E-12
σ	2,86E-12	1,82E-12	1,56E-11
σ %	42,11	28,38	169,34
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
7,47E-12	8,62E-12	115,42	

#	Resultados para tensão de 3,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	5E-12	3E-12	2,6E-11
2	6E-12	3E-12	5E-12
3	6E-12	7E-12	1,3E-11
4	1E-12	6E-12	2E-12
5	6E-12	6E-12	7E-12
Média	4,80E-12	5,00E-12	1,06E-11
σ	2,17E-12	1,87E-12	9,50E-12
σ %	45,17	37,42	89,65
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
6,80E-12	5,99E-12	88,10	

#	Resultados para tensão de 4 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	5E-12	4E-12	1,4E-11
2	8E-12	1,4E-11	1E-12
3	2E-12	6E-12	1E-12
4	5E-12	1,4E-11	5E-12
5	6E-12	1,7E-11	5E-12
Média	5,20E-12	1,10E-11	5,20E-12
σ	2,17E-12	5,66E-12	5,31E-12
σ %	41,69	51,43	102,12
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
7,13E-12	5,15E-12	72,24	

#	Resultados para tensão de 4,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	7E-12	5E-12	5E-12
2	4E-12	1,4E-11	1E-12
3	7E-12	5E-12	3E-12
4	3E-12	7E-12	4E-12
5	8E-12	6E-12	8E-12
Média	5,80E-12	7,40E-12	4,20E-12
σ	2,17E-12	3,78E-12	2,59E-12
σ %	37,38	51,10	61,63
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
5,80E-12	3,03E-12	52,21	

#	Resultados para tensão de 5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	1E-11	3,2E-11	3E-12
2	6E-12	4E-12	1,1E-11
3	5E-12	5E-12	2E-12
4	3E-12	3E-12	3E-12
5	7E-12	6E-12	4E-12
Média	6,20E-12	1,00E-11	4,60E-12
σ	2,59E-12	1,23E-11	3,65E-12
σ %	41,75	123,49	79,28
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
6,93E-12	7,40E-12	106,75	

#	Resultados para tensão de 5,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	1,3E-11	8E-12	1E-11
2	1,4E-11	1E-12	6E-12
3	5E-12	6E-12	5E-12
4	6E-12	2E-12	4E-12
5	1,1E-11	7E-12	6E-12
Média	9,80E-12	4,80E-12	6,20E-12
σ	4,09E-12	3,11E-12	2,28E-12
σ %	41,70	64,89	36,78
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
6,93E-12	3,71E-12	53,54	

#	Resultados para tensão de 6 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	1,2E-11	1,7E-11	2E-12
2	1,6E-11	8E-12	5E-12
3	5E-12	5E-12	2E-12
4	8E-12	7E-12	2E-12
5	2E-12	9E-12	5E-12
Média	8,60E-12	9,20E-12	3,20E-12
σ	5,55E-12	4,60E-12	1,64E-12
σ %	64,53	50,05	51,35
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
7,00E-12	4,84E-12	69,15	

#	Resultados para tensão de 6,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	1,2E-11	1,8E-11	4E-12
2	6E-12	1,7E-11	8E-12
3	1E-11	6E-12	3E-12
4	1,6E-11	2E-12	3E-12
5	1,1E-11	1,2E-11	7E-12
Média	1,10E-11	1,10E-11	5,00E-12
σ	3,61E-12	6,93E-12	2,35E-12
σ %	32,78	62,98	46,90
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
9,00E-12	5,25E-12	58,34	

#	Resultados para tensão de 7 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	7E-12	1,2E-11	5E-12
2	1E-11	1,6E-11	6E-12
3	1,4E-11	6E-12	1E-12
4	1,7E-11	3E-12	2E-12
5	1,1E-11	7E-12	4E-12
Média	1,18E-11	8,80E-12	3,60E-12
σ	3,83E-12	5,17E-12	2,07E-12
σ %	32,49	58,72	57,60
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
8,07E-12	5,04E-12	62,42	

#	Resultados para tensão de 7,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	1,9E-11	1,3E-11	4E-12
2	9E-12	1,5E-11	2E-12
3	1,9E-11	4E-12	3E-12
4	1,8E-11	5E-12	6E-12
5	1,8E-11	2,1E-11	4E-12
Média	1,66E-11	1,16E-11	3,80E-12
σ	4,28E-12	7,13E-12	1,48E-12
σ %	25,77	61,44	39,03
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
1,07E-11	7,08E-12	66,35	

#	Resultados para tensão de 8 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	1,8E-11	1,6E-11	3E-12
2	1,7E-11	1,2E-11	8E-12
3	3,4E-11	1,1E-11	2E-12
4	2,8E-11	6E-12	9E-12
5	1,6E-11	2E-12	4E-12
Média	2,26E-11	9,40E-12	5,20E-12
σ	7,99E-12	5,46E-12	3,11E-12
σ %	35,34	58,07	59,89
Análise de corrente dos filmes de Ba			
Média	σ	σ %	
1,24E-11	9,40E-12	75,82	

#	Resultados para tensão de 8,5 V			#	Resultados para tensão de 9 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3		Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	1,9E-11	1,5E-11	5E-12	1	1,1E-11	1,29E-10	1E-11
2	4,7E-11	1,1E-11	2E-12	2	3E-11	1,3E-11	5E-12
3	5,1E-11	9E-12	1E-12	3	1,28E-10	1,8E-11	6E-12
4	3,1E-11	4E-12	9E-12	4	8,2E-11	1,7E-11	2E-12
5	1,9E-11	3E-12	6E-12	5	7,5E-11	3E-12	1E-11
Média	3,34E-11	8,40E-12	4,60E-12	Média	6,52E-11	3,60E-11	6,60E-12
σ	1,51E-11	4,98E-12	3,21E-12	σ	4,61E-11	5,23E-11	3,44E-12
σ %	45,29	59,29	69,77	σ %	70,70	145,35	52,05
Análise de corrente dos filmes de Ba							
	Média	σ	σ %		Média	σ	σ %
	1,55E-11	1,58E-11	102,28		3,59E-11	4,48E-11	124,64

Os resultados de três amostras de filmes finos de cálcio, separadas em conjuntos de cinco medidas para cada amostra, estão apresentados a seguir.

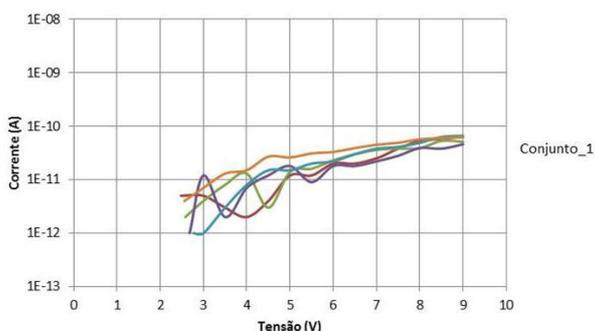


Figura 6. 13 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Ca.

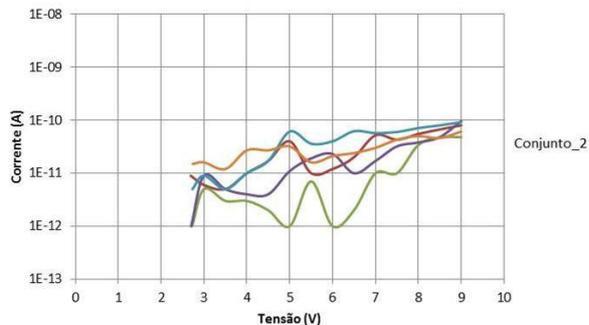


Figura 6. 14 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Ca.

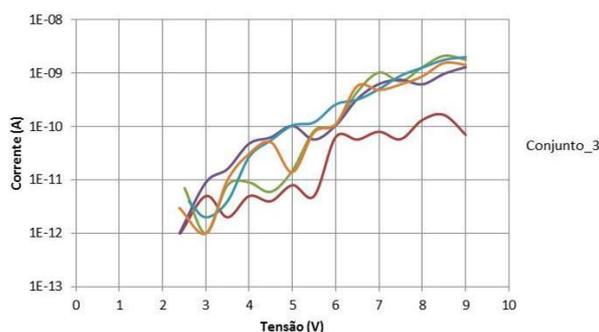


Figura 6. 15 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Ca.

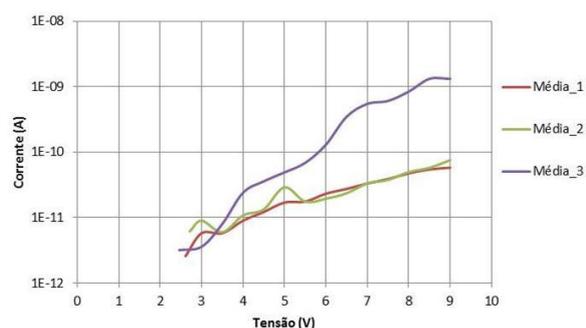


Figura 6. 16 – Média das curvas $I \times V$ para cada uma das amostras de filme fino de cálcio.

Observa-se que as maiores variações de corrente ocorrem de uma amostra para outra conforme apresentado na Tabela 6.4, estas variações podem estar associadas ao posicionamento da amostra, átomos ou moléculas adsorvidos na superfície do material,

defeitos estruturais ou diferente arranjo atômico do filme fino, rugosidade da superfície do material, ou outros fatores que podem ocasionar erro de medida.

Tabela 6. 4 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de cálcio. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão.

#	Resultados para tensão de 3 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	5E-12	6E-12	5E-12
2	1E-12	5E-12	4E-12
3	9E-12	9E-12	1,2E-11
4	2E-12	9E-12	1E-12
5	1E-12	1,6E-11	7E-12
Média	3,60E-12	9,00E-12	5,80E-12
σ	3,44E-12	4,30E-12	4,09E-12
σ %	95,42	47,79	70,46
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
6,13E-12	4,32E-12	70,50	

#	Resultados para tensão de 3,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	2E-12	5E-12	3E-12
2	8E-12	3E-12	8E-12
3	1,6E-11	5E-12	2E-12
4	4E-12	5E-12	3E-12
5	1E-11	1,2E-11	1,3E-11
Média	8,00E-12	6,00E-12	5,80E-12
σ	5,48E-12	3,46E-12	4,66E-12
σ %	68,47	57,74	80,32
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
6,60E-12	4,39E-12	66,49	

#	Resultados para tensão de 4 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	5E-12	1E-11	2E-12
2	9E-12	3E-12	1,3E-11
3	4,8E-11	4E-12	7E-12
4	2,7E-11	1E-11	8E-12
5	3,1E-11	2,7E-11	1,5E-11
Média	2,40E-11	1,08E-11	9,00E-12
σ	1,75E-11	9,63E-12	5,15E-12
σ %	72,77	89,15	57,20
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
1,46E-11	1,30E-11	89,07	

#	Resultados para tensão de 4,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	4E-12	1,7E-11	4E-12
2	6E-12	2E-12	3E-12
3	6,3E-11	4E-12	1,2E-11
4	5,5E-11	1,7E-11	1,5E-11
5	5,1E-11	2,7E-11	2,7E-11
Média	3,58E-11	1,34E-11	1,22E-11
σ	2,85E-11	1,04E-11	9,73E-12
σ %	79,48	77,30	79,77
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
2,05E-11	2,04E-11	99,57	

#	Resultados para tensão de 5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	8E-12	4E-11	1,2E-11
2	1,5E-11	1E-12	1,4E-11
3	1,03E-10	1,1E-11	1,8E-11
4	1,05E-10	6,1E-11	1,5E-11
5	1,4E-11	3,2E-11	2,6E-11
Média	4,90E-11	2,90E-11	1,70E-11
σ	5,03E-11	2,38E-11	5,48E-12
σ %	102,62	82,00	32,22
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
3,17E-11	3,29E-11	103,74	

#	Resultados para tensão de 5,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	5E-12	1E-11	1,2E-11
2	8,3E-11	7E-12	1,6E-11
3	5,7E-11	1,9E-11	9E-12
4	1,2E-10	3,6E-11	2E-11
5	7,8E-11	1,6E-11	3,1E-11
Média	6,86E-11	1,76E-11	1,76E-11
σ	4,22E-11	1,13E-11	8,56E-12
σ %	61,49	64,36	48,65
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
3,46E-11	3,44E-11	99,50	

#	Resultados para tensão de 6 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	6,4E-11	1,2E-11	2E-11
2	1,1E-10	1E-12	2,3E-11
3	1,05E-10	2,3E-11	1,8E-11
4	2,6E-10	4E-11	2,2E-11
5	1,1E-10	2,1E-11	3,3E-11
Média	1,30E-10	1,94E-11	2,32E-11
σ	7,53E-11	1,44E-11	5,81E-12
σ %	58,01	74,39	25,02
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
5,75E-11	6,70E-11	116,66	

#	Resultados para tensão de 6,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	5,7E-11	2E-11	2E-11
2	4,51E-10	2E-12	3E-11
3	3,3E-10	1E-11	1,8E-11
4	3,19E-10	6,2E-11	3E-11
5	5,76E-10	2,4E-11	3,9E-11
Média	3,47E-10	2,36E-11	2,74E-11
σ	1,93E-10	2,31E-11	8,53E-12
σ %	55,58	97,99	31,14
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
1,33E-10	1,88E-10	141,82	

#	Resultados para tensão de 7 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	8E-11	5,2E-11	2,5E-11
2	1,029E-09	1E-11	3,6E-11
3	6,27E-10	1,7E-11	2,2E-11
4	5,03E-10	5,7E-11	3,8E-11
5	4,83E-10	3E-11	4,5E-11
Média	5,44E-10	3,32E-11	3,32E-11
σ	3,40E-10	2,08E-11	9,52E-12
σ %	62,48	62,65	28,69
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
2,04E-10	3,09E-10	151,73	

#	Resultados para tensão de 7,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	5,8E-11	4,3E-11	3,8E-11
2	7,04E-10	1E-11	3,8E-11
3	7,49E-10	3,2E-11	2,8E-11
4	8,96E-10	6E-11	4,1E-11
5	6,14E-10	4,3E-11	4,9E-11
Média	6,04E-10	3,76E-11	3,88E-11
σ	3,22E-10	1,84E-11	7,53E-12
σ %	53,28	48,92	19,41
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
2,27E-10	3,26E-10	143,51	

#	Resultados para tensão de 8 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	1,33E-10	5,5E-11	5,3E-11
2	1,296E-09	3,4E-11	3,9E-11
3	6,18E-10	3,8E-11	3,9E-11
4	1,268E-09	7,1E-11	4,9E-11
5	8,69E-10	5E-11	5,7E-11
Média	8,37E-10	4,96E-11	4,74E-11
σ	4,85E-10	1,47E-11	8,17E-12
σ %	57,96	29,65	17,24
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
3,11E-10	4,64E-10	149,05	

#	Resultados para tensão de 8,5 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	1,65E-10	6,7E-11	5,8E-11
2	2,112E-09	4,7E-11	5,3E-11
3	9,69E-10	4,8E-11	3,8E-11
4	1,769E-09	8E-11	6,3E-11
5	1,55E-09	4,6E-11	6E-11
Média	1,31E-09	5,76E-11	5,44E-11
σ	7,65E-10	1,52E-11	9,86E-12
σ %	58,24	26,46	18,13
Análise de corrente dos filmes de Ca			
Média	σ	σ %	
4,75E-10	7,37E-10	155,18	

#	Resultados para tensão de 9 V		
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3
1	7E-11	8E-11	6,4E-11
2	1,782E-09	4,8E-11	5,1E-11
3	1,294E-09	9,6E-11	4,6E-11
4	1,988E-09	9,2E-11	6,6E-11
5	1,423E-09	6,1E-11	6,2E-11
Média	1,31E-09	7,54E-11	5,78E-11
σ	7,47E-10	2,05E-11	8,79E-12
σ %	56,98	27,17	15,20
Análise de corrente dos filmes de Ca			
	Média	σ	σ %
	4,82E-10	7,27E-10	150,99

Os resultados de quatro amostras de filmes finos de ouro, separadas em conjuntos de cinco medidas para cada amostra, estão apresentados a seguir.

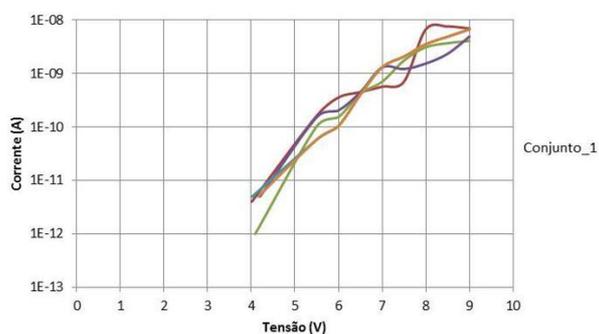


Figura 6. 17 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Au.

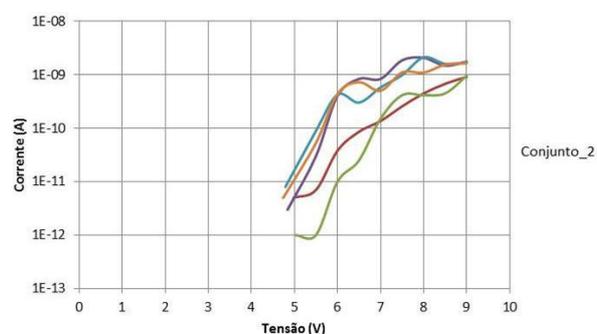


Figura 6. 18 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Au.

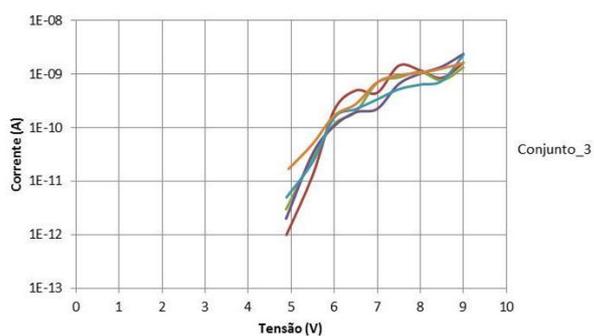


Figura 6. 19 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Au.

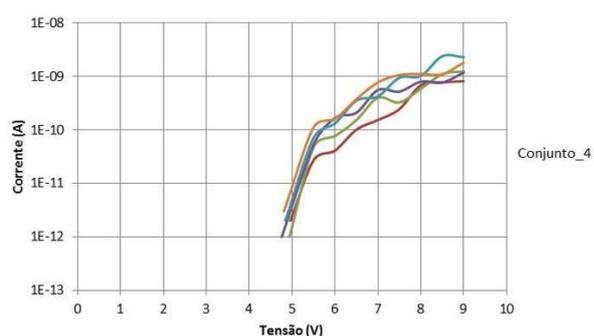


Figura 6. 20 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 4 de Au.

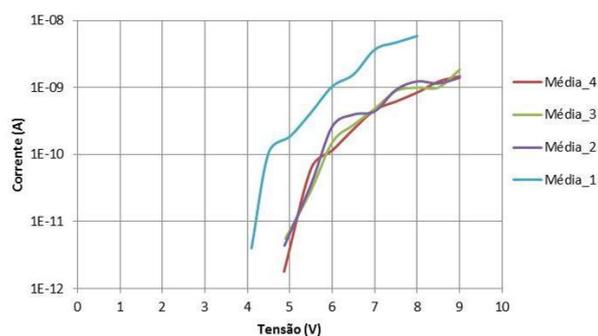


Figura 6. 21 – Média das curvas $I \times V$ para cada uma das amostras de filme fino de ouro.

Observa-se que as maiores variações de corrente ocorrem de uma amostra para outra conforme apresentado na Tabela 6.5, estas variações podem estar associadas ao posicionamento da amostra, átomos ou moléculas adsorvidos na superfície do material, defeitos estruturais ou diferente arranjo atômico do filme fino, rugosidade da superfície do material, ou outros fatores que podem ocasionar erro de medida.

Tabela 6. 5 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de ouro. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão.

#	Resultados para tensão de 5,5 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	2,7E-11	1,3E-11	7E-12	1,62E-10
2	4,8E-11	2,8E-11	1E-12	1,03E-10
3	5,3E-11	3,3E-11	3E-11	1,53E-10
4	7,1E-11	2,3E-11	8,9E-11	5,8E-11
5	1,11E-10	5E-11	5,3E-11	5,8E-11
Média	6,20E-11	2,94E-11	3,60E-11	1,07E-10
σ	3,16E-11	1,37E-11	3,61E-11	4,99E-11
σ %	50,90	46,55	100,15	46,72
Análise de corrente dos filmes de Au				
Média	σ		σ %	
5,86E-11	4,49E-11		76,77	

#	Resultados para tensão de 6 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	4,1E-11	2,15E-10	3,8E-11	3,56E-10
2	7,7E-11	1,17E-10	1E-11	1,54E-10
3	1,67E-10	1,08E-10	4,05E-10	2,04E-10
4	1,32E-10	1,55E-10	4,24E-10	1,05E-10
5	1,6E-10	1,69E-10	4,39E-10	1,05E-10
Média	1,15E-10	1,53E-10	2,63E-10	1,85E-10
σ	5,46E-11	4,31E-11	2,19E-10	1,04E-10
σ %	47,34	28,20	83,17	56,34
Análise de corrente dos filmes de Au				
Média	σ		σ %	
1,79E-10	1,28E-10		71,76	

#	Resultados para tensão de 6,5 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	1,01E-10	4,96E-10	8,6E-11	4,49E-10
2	1,53E-10	1,99E-10	2,5E-11	4,22E-10
3	2,1E-10	1,94E-10	8,35E-10	4,47E-10
4	3,55E-10	2,22E-10	3,02E-10	4,01E-10
5	3,77E-10	2,76E-10	7,26E-10	4,01E-10
Média	2,39E-10	2,77E-10	3,95E-10	4,24E-10
σ	1,22E-10	1,26E-10	3,69E-10	2,35E-11
σ %	51,11	45,58	93,43	5,55
Análise de corrente dos filmes de Au				
Média	σ		σ %	
3,34E-10	2,04E-10		61,08	

#	Resultados para tensão de 7 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	1,53E-10	4,5E-10	1,36E-10	5,67E-10
2	4E-10	6,93E-10	1,51E-10	7,03E-10
3	5,59E-10	2,25E-10	8,35E-10	1,3E-09
4	4,25E-10	3,38E-10	5,8E-10	1,309E-09
5	7,73E-10	7,09E-10	5,01E-10	1,309E-09
Média	4,62E-10	4,83E-10	4,41E-10	1,04E-09
σ	2,27E-10	2,14E-10	2,98E-10	3,71E-10
σ %	49,22	44,39	67,64	35,72
Análise de corrente dos filmes de Au				
Média	σ		σ %	
6,06E-10	3,66E-10		60,39	

#	Resultados para tensão de 7,5 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	2,45E-10	1,44E-09	2,57E-10	7,04E-10
2	3,27E-10	8,66E-10	4,14E-10	1,751E-09
3	5,2E-10	6,53E-10	1,859E-09	1,215E-09
4	9,44E-10	5,22E-10	9,86E-10	2,073E-09
5	1,06E-09	9,61E-10	1,107E-09	2,073E-09
Média	6,19E-10	8,88E-10	9,25E-10	1,56E-09
σ	3,66E-10	3,53E-10	6,36E-10	5,95E-10
σ %	59,07	39,78	68,76	38,04
Análise de corrente dos filmes de Au				
Média	σ		σ %	
9,99E-10	5,83E-10		58,41	

#	Resultados para tensão de 8 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	6,83E-10	1,17E-09	4,47E-10	6,686E-09
2	5,87E-10	1,097E-09	4,14E-10	3,1E-09
3	8E-10	1,023E-09	2,078E-09	1,538E-09
4	1,021E-09	6,36E-10	2,118E-09	3,528E-09
5	1,114E-09	1,053E-09	1,096E-09	3,528E-09
Média	8,41E-10	9,96E-10	1,23E-09	3,68E-09
σ	2,23E-10	2,09E-10	8,37E-10	1,87E-09
σ %	26,46	20,95	68,04	50,91
Análise de corrente dos filmes de Au				
Média	σ		σ %	
1,69E-09	1,52E-09		90,24	

#	Resultados para tensão de 8,5 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	7,73E-10	8,49E-10	6,77E-10	7,58E-09
2	1,096E-09	7,65E-10	4,48E-10	3,69E-09
3	7,71E-10	1,381E-09	1,479E-09	2,341E-09
4	2,39E-09	7,46E-10	1,602E-09	4,88E-09
5	1,097E-09	1,27E-09	1,543E-09	4,88E-09
Média	1,23E-09	1,00E-09	1,15E-09	4,67E-09
σ	6,71E-10	3,00E-10	5,44E-10	1,93E-09
σ %	54,75	29,96	47,31	41,35
Análise de corrente dos filmes de Au				
Média	σ		σ %	
2,01E-09	1,86E-09		92,33	

#	Resultados para tensão de 9 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	8,16E-10	1,633E-09	9,15E-10	6,94E-09
2	1,248E-09	1,337E-09	9,68E-10	4,065E-09
3	1,175E-09	2,381E-09	1,763E-09	4,906E-09
4	2,289E-09	2,288E-09	1,715E-09	6,696E-09
5	1,82E-09	1,617E-09	1,634E-09	6,696E-09
Média	1,47E-09	1,85E-09	1,40E-09	5,86E-09
σ	5,83E-10	4,58E-10	4,21E-10	1,29E-09
σ %	39,64	24,73	30,06	22,08
Análise de corrente dos filmes de Au				
Média	σ		σ %	
2,65E-09	2,04E-09		77,15	

Os resultados de quatro amostras de filmes finos de platina, separadas em conjuntos de cinco medidas para cada amostra, estão apresentados a seguir.

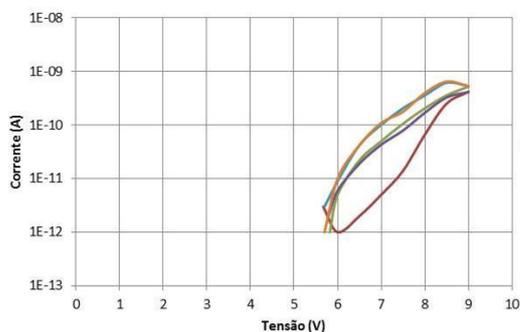


Figura 6. 22 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 1 de Pt.

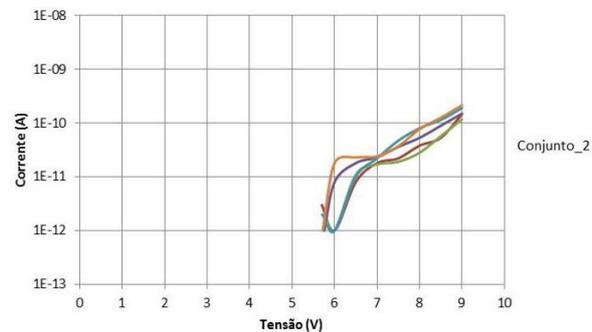


Figura 6. 23 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 2 de Pt.

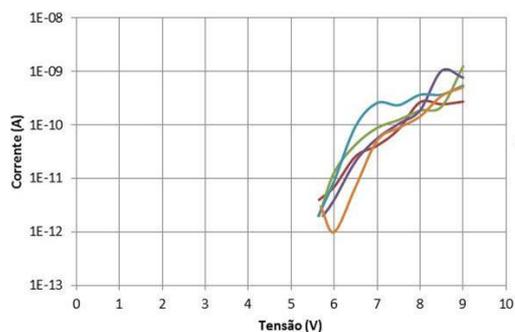


Figura 6. 24 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 3 de Pt.

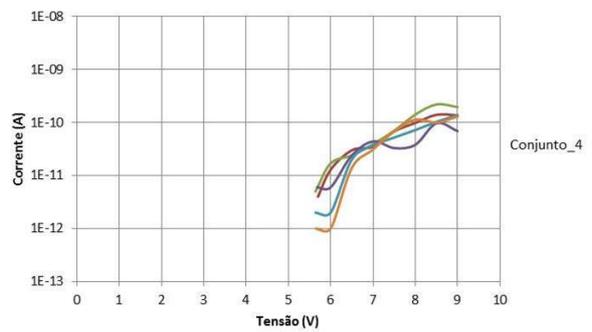


Figura 6. 25 – Medidas de corrente elétrica em função da tensão para amostra 4 de Pt.

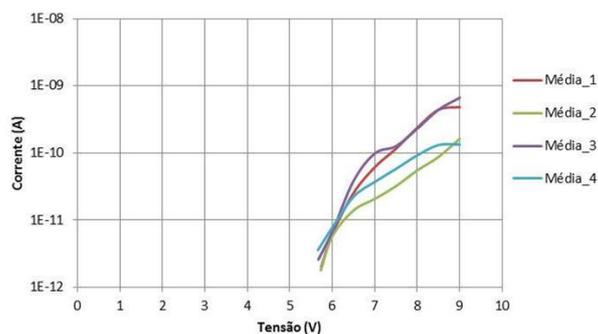


Figura 6. 26 – Média das curvas $I \times V$ para cada uma das amostras de filme fino de platina.

Observa-se que as maiores variações de corrente ocorrem de uma amostra para outra, em tensões e correntes mais altas, conforme apresentado na Tabela 6.6, estas variações podem estar associadas ao posicionamento da amostra, átomos ou moléculas adsorvidos na superfície

do material, defeitos estruturais ou diferente arranjo atômico do filme fino, rugosidade da superfície do material, ou outros fatores que podem ocasionar erro de medida.

Tabela 6. 6 - Dados obtidos a partir das curvas I-V para as diferentes amostras de platina. Os dados de corrente na amostra são apresentados em função da tensão.

#	Resultados para tensão de 6 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	1,3E-11	7E-12	1E-12	1E-12
2	1,7E-11	1,3E-11	1E-12	5E-12
3	6E-12	4E-12	8E-12	6E-12
4	2E-12	9E-12	1E-12	9E-12
5	1E-12	1E-12	1,8E-11	1E-11
Média	7,80E-12	6,80E-12	5,80E-12	6,20E-12
σ	6,98E-12	4,60E-12	7,46E-12	3,56E-12
σ %	89,47	67,71	128,68	57,48
Análise de corrente dos filmes de Pt				
	Média	σ	σ %	
	6,65E-12	5,45E-12	81,97	

#	Resultados para tensão de 6,5 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	3E-11	2,6E-11	8E-12	2E-12
2	2,4E-11	4,3E-11	1,1E-11	2,2E-11
3	2,4E-11	2,1E-11	1,8E-11	1,9E-11
4	2E-11	9,5E-11	1E-11	4,2E-11
5	1,4E-11	7E-12	2,3E-11	4,2E-11
Média	2,24E-11	3,84E-11	1,40E-11	2,54E-11
σ	5,90E-12	3,42E-11	6,28E-12	1,70E-11
σ %	26,34	88,95	44,89	66,79
Análise de corrente dos filmes de Pt				
	Média	σ	σ %	
	2,51E-11	2,01E-11	80,12	

#	Resultados para tensão de 7 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	3,5E-11	4,1E-11	1,8E-11	5E-12
2	3,9E-11	8,8E-11	1,7E-11	5E-11
3	4,4E-11	5,6E-11	2,3E-11	4,3E-11
4	3,7E-11	2,57E-10	2,2E-11	1,01E-10
5	3,1E-11	5,1E-11	2,4E-11	1,09E-10
Média	3,72E-11	9,86E-11	2,08E-11	6,16E-11
σ	4,82E-12	9,03E-11	3,11E-12	4,33E-11
σ %	12,95	91,56	14,97	70,22
Análise de corrente dos filmes de Pt				
	Média	σ	σ %	
	5,46E-11	5,49E-11	100,73	

#	Resultados para tensão de 7,5 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	6,8E-11	8,3E-11	2,2E-11	1,4E-11
2	7E-11	1,24E-10	1,9E-11	1,06E-10
3	3,3E-11	1,05E-10	3,6E-11	7,9E-11
4	5,2E-11	2,34E-10	4,7E-11	2,06E-10
5	6,8E-11	8,8E-11	3,7E-11	1,77E-10
Média	5,82E-11	1,27E-10	3,22E-11	1,16E-10
σ	1,58E-11	6,20E-11	1,16E-11	7,70E-11
σ %	27,23	48,93	35,91	66,12
Análise de corrente dos filmes de Pt				
	Média	σ	σ %	
	8,34E-11	6,15E-11	73,70	

#	Resultados para tensão de 8 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	9,8E-11	2,67E-10	3,8E-11	6,6E-11
2	1,41E-10	1,85E-10	2,8E-11	2,05E-10
3	3,8E-11	1,88E-10	5,3E-11	1,69E-10
4	7,2E-11	3,67E-10	8E-11	3,56E-10
5	1,13E-10	1,44E-10	7,7E-11	3,96E-10
Média	9,24E-11	2,30E-10	5,52E-11	2,38E-10
σ	3,93E-11	8,85E-11	2,31E-11	1,36E-10
σ %	42,58	38,44	41,81	57,18
Análise de corrente dos filmes de Pt				
	Média	σ	σ %	
	1,54E-10	1,14E-10	73,92	

#	Resultados para tensão de 8,5 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	1,4E-10	2,44E-10	5,3E-11	2,51E-10
2	2,19E-10	2,2E-10	5,7E-11	3,58E-10
3	9,7E-11	1,026E-09	8,9E-11	3,28E-10
4	1,03E-10	3,68E-10	1,14E-10	6,17E-10
5	1E-10	3,49E-10	1,25E-10	6,48E-10
Média	1,32E-10	4,41E-10	8,76E-11	4,40E-10
σ	5,18E-11	3,33E-10	3,25E-11	1,80E-10
σ %	39,28	75,45	37,13	40,87
Análise de corrente dos filmes de Pt				
	Média	σ	σ %	
	2,75E-10	2,45E-10	89,04	

#	Resultados para tensão de 9 V			
	Conjunto_1	Conjunto_2	Conjunto_3	Conjunto_4
1	1,37E-10	2,73E-10	1,46E-10	4,16E-10
2	1,96E-10	1,244E-09	1,17E-10	5,22E-10
3	6,9E-11	7,64E-10	1,5E-10	4,13E-10
4	1,38E-10	5,45E-10	1,9E-10	5,32E-10
5	1,29E-10	5,06E-10	2,14E-10	5,32E-10
Média	1,34E-10	6,66E-10	1,63E-10	4,83E-10
σ	4,51E-11	3,67E-10	3,84E-11	6,27E-11
σ %	33,67	55,05	23,51	12,98
Análise de corrente dos filmes de Pt				
	Média	σ	σ %	
	3,62E-10	2,87E-10	79,29	

ANEXOS

Anexo A – Equação de Fowler-Nordheim

A equação de Fowler-Nordheim relaciona a densidade de corrente de emissão com o campo elétrico aplicado à superfície, para uma dada função trabalho característica do material. A densidade de corrente (J), da expressão 7.5, é obtida integrando-se a função de probabilidade de transmissão de elétrons através da barreira de potencial, resolvendo a equação de Schrödinger unidimensional, levando-se em conta as condições de contorno apropriadas e a aproximação semi-clássica de Gadzuk (GADZUK e PLUMMER, 1973), multiplicada pela função de distribuição de elétrons de Fermi-Dirac e pela densidade de elétrons livres em uma caixa (ANTUNES, 2007).

O método das imagens para o potencial nulo na superfície prevê que a emissão de um elétron do metal, provoca a indução de uma carga positiva na superfície. Exemplificando, a energia potencial do elétron de uma carga imagem ($+e$) em $-x$ é dada por:

$$V_i(x) = \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad 7.1$$

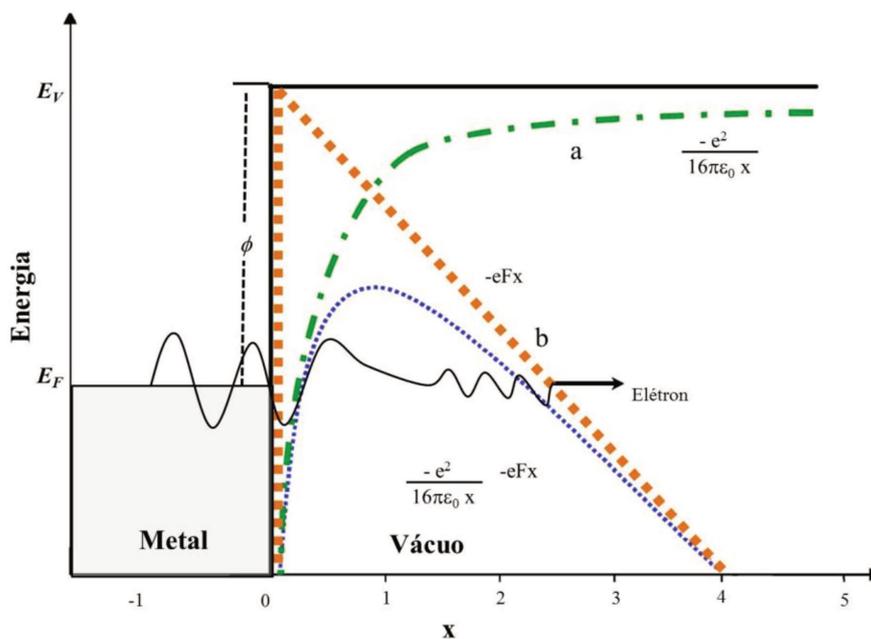


Figura 7. 1 - Diagrama de energia de um metal com potencial nulo (a) e com aplicação de um campo elétrico (b).

Definindo-se a interface metal vácuo em $x=0$, descrito na Figura 7.1, é possível obter $V(x)$ da seguinte forma:

$$V(x) = \phi - eFx - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad \text{para } x > 0 \quad 7.2$$

$$V(x) = 0 \quad \text{para } x \leq 0 \quad 7.3$$

Sendo F é o campo elétrico e ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo. Considerando os efeitos da carga imagem, a densidade de corrente elétrica de emissão (J) é dada pela integral do coeficiente de transmissão $D(\phi, F)$ e pela densidade de corrente atravessando uma superfície:

$$J(\phi, F) = \int D(\phi, F).dN \quad 7.4$$

Resolvendo para a barreira triangular, obtém-se a equação simplificada da densidade de corrente de emissão por campo elétrico, chamada de equação de Fowler-Nordheim (FN) normalizada:

$$J = \frac{aF^2}{\phi t(y)} \exp \left[-b \frac{\phi^{3/2}}{F} v(y) \right] \quad 7.5$$

As constantes são definidas como:

$$a = \frac{e^3}{8\pi\hbar} = 1,5414 \times 10^{-6} \frac{\text{AeV}}{\text{V}^2} \quad 7.6$$

$$b = \frac{4(2m_e)^{1/2}}{3e\hbar} = 6,8309 \times 10^{-9} \text{ eV}^{-3/2} \text{ Vm}^{-1} \quad 7.7$$

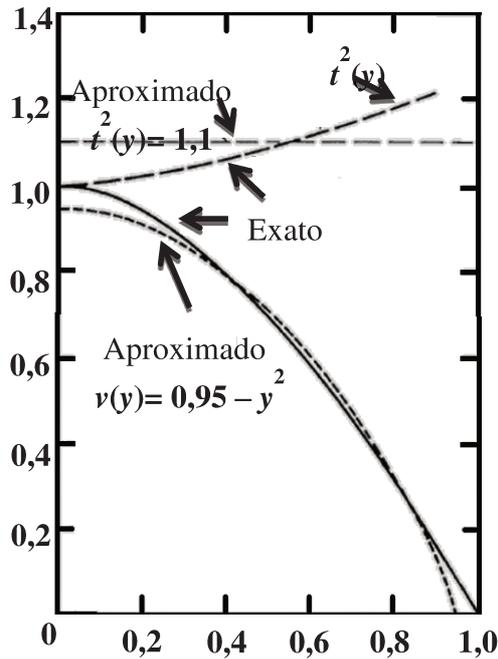
sendo e a carga elementar positiva, m_e a massa do elétron, \hbar a constante reduzida de Planck ou constante de Dirac.

As duas funções $t^2(y)$ e $v(y)$ são elípticas e dependem de uma única variável matemática, conhecida como o parâmetro de Nordheim “ y ”. Deve-se lembrar que a função especificada por Nordheim em 1928 não é uma expressão matemática correta para v , devido a um erro na definição de “ κ ” do argumento da integral elíptica completa (BURGESS e KROEMER, 1953) (HOUSTON, 1952). Por este motivo, várias modificações nas equações vêm sendo introduzidas ao longo dos anos, pois, além deste fato, a equação de FN padrão é derivada de elétrons livres em metais de superfícies planas. Esta equação apresenta limitações, como por exemplo, para utilização em pontas emisoras com terminações atômicas. Estas limitações não foram abordadas inicialmente por FN (FORBES e DEANE, 2007).

Muitos estudos foram realizados a partir de FN e as funções elípticas podem ser analisadas de forma precisa por vários métodos. Alguns dos resultados podem ser encontrados tabelados, como nos trabalhos de Burgess e Kroemer (BURGESS e KROEMER, 1953); Good e Müller (GOOD e MÜLLER, 1956); Miller (MILLER, 1966; MILLER, 1967; EDGCOMBE e VALDRE, 2001; FORBES, EDGCOMBE e VALDRE, 2003; BONARD, DEAN, *et al.*, 2002) e Forbes e Jensen (FORBES e JENSEN, 2001). A variável v também pode ser expressa em termos das integrais elípticas completas “ K ” e “ E ” (MURPHY e GOOD, 1956) e (FORBES, 1999) ou por aproximações algébricas Jensen e Ganguly (JENSEN e GANGULY, 1993) (FORBES e DEANE, 2007).

No entanto, a necessidade de muitos trabalhos é poder utilizar uma ferramenta simples e confiável, como por exemplo, as aproximações propostas no trabalho de Spindt e col. (SPINDT, BRODIE, *et al.*, 1976). Ressalva-se que, ao basear-se neste trabalho, devem-se observar as suas limitações, pois essa aproximação não representa v com precisão em toda a faixa de $0 \leq y \leq 1$ (FORBES e DEANE, 2007), mas atende as necessidades deste trabalho.

As duas funções $t^2(y)$ e $v(y)$ são elípticas, calculadas por Burgess e Kroemer (BURGESS e KROEMER, 1953) sem unidade, e foram aproximadas por Spindt (SPINDT, BRODIE, *et al.*, 1976), Observa-se o gráfico da Figura 7.2:



Fonte: (SPINDT, BRODIE, et al., 1976)

Figura 7. 2 - Gráficos das funções $t^2(y)$ e $v(y)$ contendo as aproximações apresentadas por Spindt.

As aproximações são dadas por:

$$t^2(y) = 1.1 \quad 7.8$$

$$v(y) = 0.95 - y^2 \quad 7.9$$

Portanto, como as funções $t^2(y)$ e $v(y)$ são valores aproximadamente unitários, pode-se resumir que a densidade de corrente emitida é obtida tendo a função trabalho do material e o campo elétrico aplicado à Equação 7.5, possibilitando obter o diagrama linearizado que determina se o resultado observado está de acordo com teoria de Fowler-Nordheim.

A expressão simplificada para a densidade de corrente, substituindo-se as constantes a e b é dado pela Equação 7.10:

$$J = 1,54 \times 10^{-6} \frac{F^2}{\phi} \exp \left[-6,83 \times 10^9 \frac{\phi^{3/2}}{F} \right] \quad 7.10$$

sendo, ϕ a função trabalho em elétron-volts (DE JONGE e BONARD, 2004) (DE JONGE, ALLIOUX, *et al.*, 2004). O modelo é válido para as emissões de superfícies planas em 0 K, mas pode ser utilizado para descrever a emissão de campo de pontas bem finas até temperaturas de várias centenas de graus Celsius. Correções deste modelo são necessárias para pontas com superfícies extremamente arredondadas. Uma correção adicional pode ser necessária no caso de nanotubos de carbono, pois a densidade de estados não é independente de energia em torno do nível de Fermi como em metais reais (SAITO, DRESSELHAUS e DRESSELHAUS, 1998).

Diagrama de Fowler-Nordheim

O diagrama de Fowler-Nordheim pode ser obtido a partir da equação:

$$J(F) = aF^2 \exp \left(\frac{-b}{F} \right) \quad 7.11$$

Sendo J dada em termos do campo elétrico macroscópico F e das constantes a e b . No modo diodo é aplicada uma diferença de potencial V entre o emissor e o coletor e medida a corrente elétrica (I). Supondo o caso de um capacitor plano, onde d é a distância entre as placas, F é expresso por:

$$F = \frac{V}{d} \quad 7.12$$

Substituindo na Equação 7.11 obtêm-se

$$J(V) = a \left(\frac{V}{d} \right)^2 \exp \left(\frac{-bd}{V} \right) \quad 7.13$$

Expressando em termos da corrente total emitida (I), que pode ser obtida multiplicando a densidade J por uma área S , temos:

$$I = JS \tag{7.14}$$

Multiplicando a Equação 7.13 por S obtém-se

$$I(V) = Sa \left(\frac{V}{d} \right)^2 \exp \left(\frac{-bd}{V} \right) \tag{7.15}$$

Nomeando-se os parâmetros em duas variáveis (u e p), tem-se que:

$$u = S \frac{a}{d^2} \tag{6.16}$$

$$p = bd \tag{6.17}$$

Portanto a Equação 7.16, pode ser reescrita como:

$$I(V) = uV^2 \exp \left(-\frac{p}{V} \right) \tag{7.18}$$

dividindo por V^2 , temos que:

$$\frac{I}{V^2} = u \exp \left(-\frac{p}{V} \right) \tag{7.19}$$

aplicando o logaritmo aos dois termos obtém-se a expressão:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln(u) - \left(p \frac{1}{V}\right) \quad 7.20$$

Esta equação é uma função linear, sendo possível obter um bom ajuste de pontos para um fenômeno de emissão que ocorra preponderantemente por efeito de campo. A Figura 7.3 ilustra a reta da Equação 7.20 Este é o Gráfico Fowler – Nordheim (Gráfico FN)

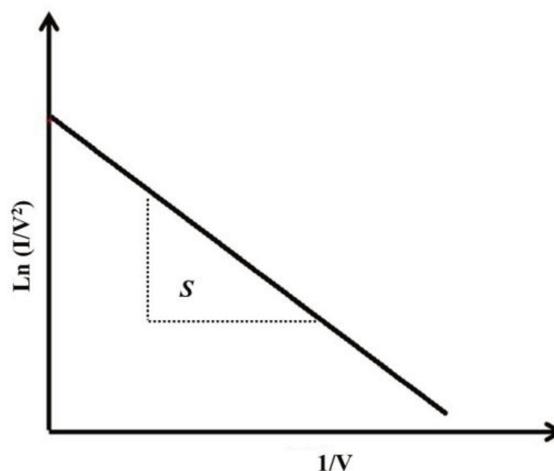
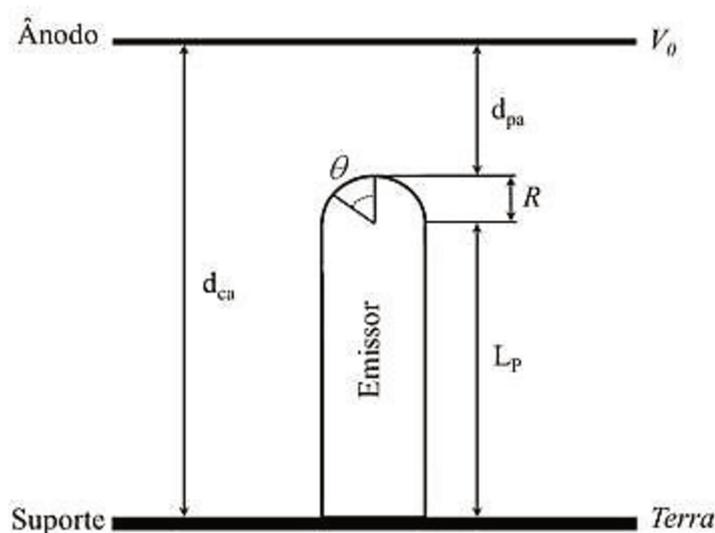


Figura 7.3 – Exemplo do gráfico Fowler-Nordheim.

Anexo B – Fator de amplificação

O fator de amplificação (β) é introduzido na equação de Fowler-Nordheim para representar os efeitos de aumento de campo devido à geometria da superfície do cátodo. Supondo que se tenha uma única ponta isolada em uma superfície, Figura 7.4, β é dependente de suas características como comprimento, raio e tipo de estrutura do material, por exemplo, no caso de um nanotubo de carbono se este apresenta tampa ou (PODENOK, SVENINGSSON, *et al.*, 2006) (SMITH, CAREY, *et al.*, 2005) (EDGCOMBE e VALDRE, 2001) (KOKKORAKIS, MODINOS e XANTHAKIS, 2002).



Fonte: (PODENOK, SVENINGSSON, et al., 2006).

Figura 7. 4 – Desenho de um emissor de geometria cilíndrica com extremidade hemisférica com as simbologias utilizadas nas equações do fator de amplificação.

Na emissão de elétrons por campo elétrico tem-se o campo elétrico macroscópico e o campo elétrico local. O campo elétrico macroscópico (F_0) é o campo uniforme criado pela diferença de potencial entre o cátodo e ânodo. O campo elétrico local (F_n) é o campo não uniforme próximo à extremidade da estrutura mais próxima do ânodo (BONARD, KIND, et al., 2001) (WANG, PONCHARAL e HEER, 2002), sendo:

$$\beta = \frac{F_n}{F_0} \quad 7.21$$

A partir desta definição surgem diferentes linhas de raciocínio entre diversos pesquisadores, sobre a definição do campo elétrico macroscópico e o fator de amplificação do campo elétrico.

O campo elétrico macroscópico basicamente pode ser definido de duas formas diferentes, que estão descritas abaixo (PODENOK, SVENINGSSON, et al., 2006):

- Para um pequeno número de pesquisadores o campo elétrico aplicado é expresso como sendo a tensão aplicada (V) dividida pela distância entre a extremidade da ponta e o ânodo (d_{pa}) (PODENOK, SVENINGSSON, et al., 2006).

$$F = \frac{V}{d_{pa}} \quad 7.22$$

- Na maioria dos trabalhos científicos, o campo elétrico aplicado é definido como a tensão aplicada dividida pela distância entre o cátodo e ânodo (d_{ca}) (PODENOK, SVENINGSSON, *et al.*, 2006).

$$F = \frac{V}{d_{ca}} \quad 6.23$$

No caso do fator de amplificação de campo para estruturas emissoras, como pontas metálicas ou CNT, existem várias definições nos trabalhos científicos na busca de reproduzir os resultados experimentais. Algumas destas expressões de β , de modelos propostos, estão listados e comparados, neste anexo.

Deve-se ressaltar que todas as aproximações para a forma cilíndrica emissora, que utilizam formas compatíveis com os modelos analiticamente solucionáveis, do tipo modelo de esfera flutuante, semi-elipsóide no plano, fornecem resultados imprecisos, se comparados às simulações numéricas que representam as características reais dos elementos emissores (PODENOK, SVENINGSSON, *et al.*, 2006) (FORBES, EDGCOMBE e VALDRE, 2003).

Observe a seguir, a definição de β sugerido por alguns autores, assim como alguns resultados obtidos nesses trabalhos, para um emissor cilíndrico com ponta esférica.

1) Edgcombe e Valdre definiram o β em função da altura do emissor dividido pelo raio da ponta conforme a Equação 7.24, onde L_p é altura do corpo do nanotubo sem a tampa e R é o raio da tampa (EDGCOMBE e VALDRE, 2001).

$$\beta = 1,2 \cdot \left(3,15 + \frac{L_p}{R} \right)^{0,9} \quad 7.24$$

2) Miller define β utilizando o modelo de esfera flutuante propondo correções para o caso do anodo estar perto ou longe da ponta emissora, conforme a Equação 7.25 (MILLER, 1967).

$$\beta = \left(3,5 + \frac{L_p}{R}\right) \cdot \frac{d_{pa}}{d_{ca}} + \exp\left(-\frac{d_{pa}}{L_p+R} \left(3,5 + \frac{L_p}{R}\right)\right) \quad 7.25$$

3) Wang e col. basearam-se no trabalho de Miller e propuseram algumas alterações na Equação 7.25 e propuseram a equação 6.26 (WANG, WANG, *et al.*, 2004).

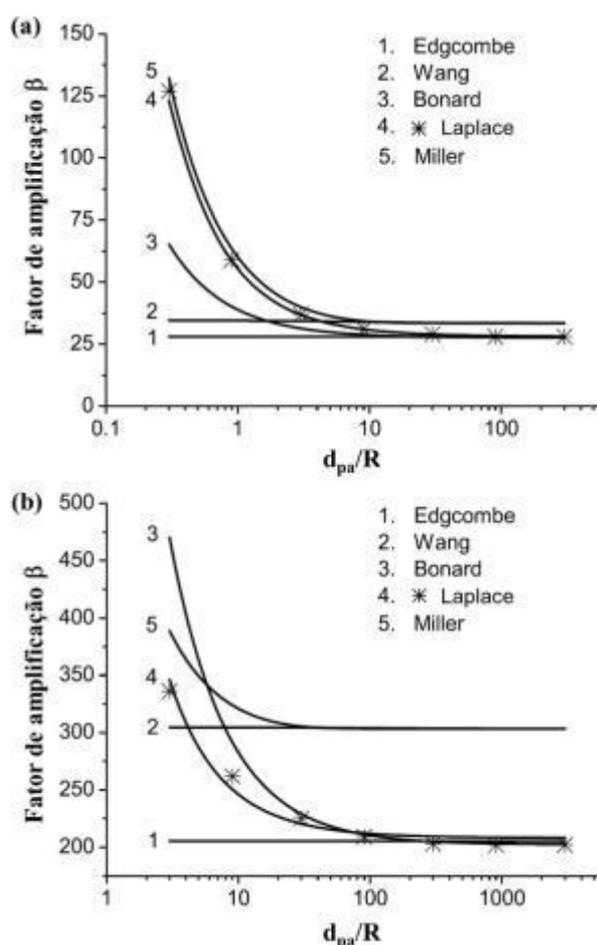
$$\beta = 3,5 + \frac{L_p}{R} + 1,202 \cdot \left(\frac{L_p}{L_p + d_{pa} + R}\right)^3 \quad 7.26$$

4) Bonard e col. constataram em seus experimentos que os valores teóricos previstos, utilizando o fator de amplificação da Equação 7.27, ultrapassavam os valores obtidos experimentalmente por um fator de aproximadamente dois (BONARD, DEAN, *et al.*, 2002).

$$\beta = 1,2 \cdot \left(3,15 + \frac{L_p}{R}\right)^{0,9} \cdot \left(1 + 0,013 \cdot \frac{d_{ca}}{d_{pa}} - 0,033 \cdot \frac{d_{pa}}{d_{ca}}\right) \quad 7.27$$

Comparando os modelos apresentados acima e supondo que $L_p/R = 30$ e $L_p/R = 300$, têm-se dois gráficos em função da variável d_{pa} . Utilizando esses parâmetros observe que no modelo de Edgcombe e Valdre o resultado vai ser uma constante, devido à expressão ser dependente apenas de L/R .

As suposições propostas fornecem resultados para o ânodo próximo e afastado da ponta e a comparação dos modelos é obtida traçando-se os resultados obtidos da equação de Laplace, Figura 7.5 (PODENOK, SVENINGSSON, *et al.*, 2006).



Fonte: (PODENOK, SVENINGSSON, *et al.*, 2006).

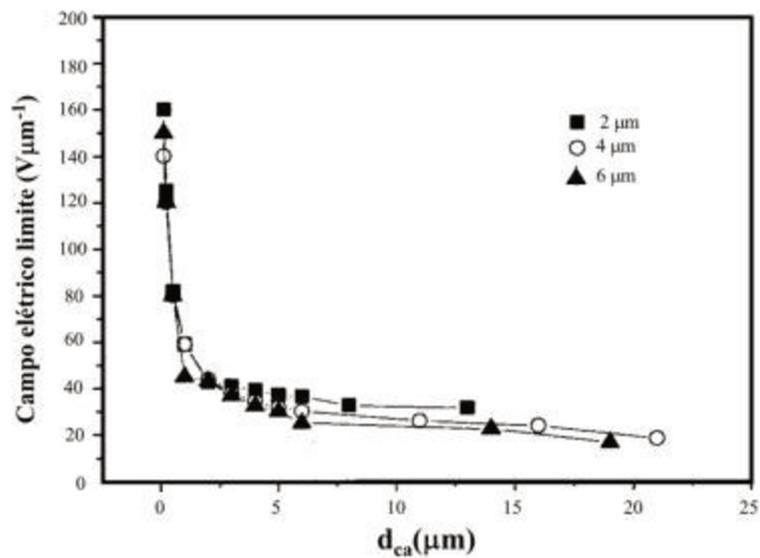
Figura 7. 5 - Gráficos comparando os resultados dos modelos para o fator de amplificação de campo em função da distância cátodo/ânodo para a) $LP/R= 30$ e b) $LP/R =300$

Os resultados apresentados nas figuras mostram que os diversos modelos apresentam uma boa concordância com os resultados obtidos da equação de Laplace e a distância entre o cátodo e ânodo interfere no fator de amplificação de campo (PODENOK, SVENINGSSON, *et al.*, 2006).

Smith e col. estudaram a relação da distância com o fator de amplificação e definiram β na Equação 7.18. Na Figura 7.5 é possível observar os resultados, deste trabalho, com o

valor de campo elétrico de limiar obtido para três emissores de raio 200 nm e alturas de 2, 4 e 6 μm , variando a distância entre cátodo e ânodo (SMITH, CAREY, *et al.*, 2005).

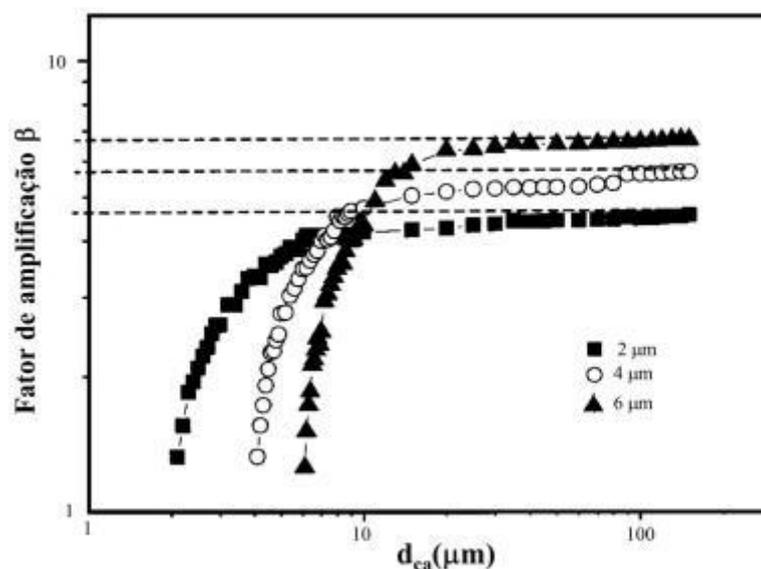
$$\beta = \frac{F_n}{\left(\frac{V}{d_{pa} - (R + L_p)}\right)} \quad 6.28$$



Fonte: (SMITH, CAREY, *et al.*, 2005)

Figura 7.6 - Gráfico da variação do campo elétrico de limiar em função da distância cátodo/ânodo, de emissores cilíndricos com ponta esférica de mesmo diâmetro 200nm e diferentes comprimentos 2, 4 e 6 μm .

Observe no gráfico (Figura 7.6) que o valor de campo elétrico limite para os diferentes comprimentos de emissores é igual para distâncias pequenas, ou seja, neste caso as pontas não interferem no campo elétrico predominando a configuração de placas paralelas (SMITH, CAREY, *et al.*, 2005).



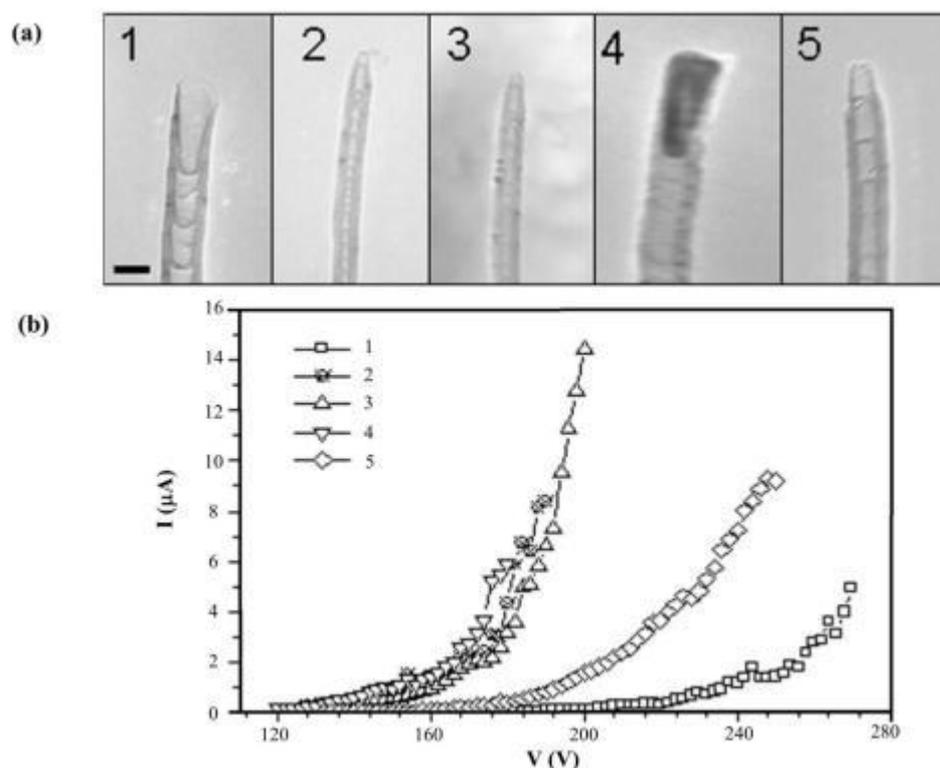
Fonte: (SMITH, CAREY, et al., 2005)

Figura 7. 7 - Gráfico do fator de amplificação em função da distância cátodo/ânodo, de emissores cilíndricos com ponta esférica de mesmo diâmetro 200nm e diferentes comprimentos (2, 4 e 6 μm).

No gráfico da Figura 7.7 é possível observar que o fator de amplificação satura quando a distância entre cátodo e ânodo aumenta, até que fique aproximadamente três vezes o valor da altura do emissor, para todas as curvas. Portanto o fator de amplificação de campo elétrico é predominante para distâncias entre o catodo e anodo superiores a três vezes o valor do comprimento do emissor e para as distâncias inferiores predomina a configuração de placas paralelas (SMITH, CAREY, *et al.*, 2005).

Xu e col. observaram experimentalmente a emissão de MWNTs com diferentes diâmetros e estrutura de ponta, o que permitiu observar que as características do tubo podem influenciar a emissão, pois utilizaram a mesma montagem experimental para todos os tubos (XU, BAI, *et al.*, 2005).

A Figura 7.8 ilustra os resultados obtidos da corrente pela tensão aplicada para os diferentes tipos de MWNTs, e suas respectivas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM). As imagens 2 e 3 (Figura 7.8) correspondem ao mesmo nanotubo, mas na imagem 2 existe um carbono amorfo aderido na ponta que após algumas emissões desapareceu conforme observado na imagem 3 (XU, BAI, *et al.*, 2005).



Fonte: (XU, BAI, et al., 2005).

Figura 7. 8 - Resultados experimental de emissão de MWNTs a) imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e b) curva I vs. V dos resultados experimentais de Xu e col.

Observando o gráfico obtido da emissão (Figura 7.8) é possível notar que as características de emissão são afetadas pelas diferentes estruturas das pontas emissoras, pois a mesma montagem experimental foi utilizada para todas as pontas, ou seja, a diferença é devido às características ou função trabalho de cada ponta (XU, BAI, et al., 2005).

Em situações reais, as condições de contorno do emissor são muitas vezes desconhecidas, mas não se espera que as irregularidades superficiais em nível atômico da extremidade do tubo possam influenciar as propriedades de emissão, pois a nuvem de elétrons suaviza essas irregularidades (GOMER, 1961). Caso a superfície tenha uma protuberância não é correto utilizar a equação de Fowler-Nordheim, pois esta foi deduzida a partir de uma barreira de potencial dada pela interação da carga que está sendo emitida e um plano condutor (MAMMANA, 2000).

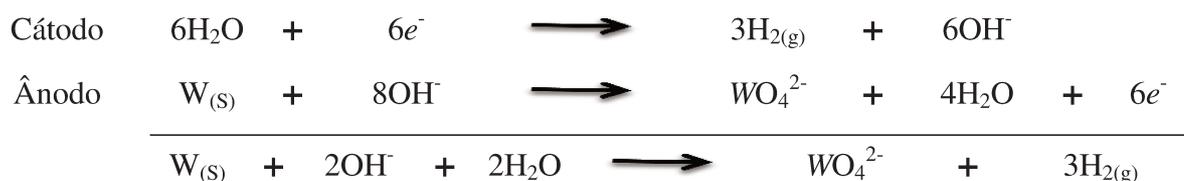
Anexo C – Tungstênio

O Tungstênio (W) é um material comumente utilizado em filamentos de lâmpadas e como fonte de elétrons devido a suas propriedades como: alto ponto de fusão de 3695 K; baixa pressão de vapor e maior resistência à tração dentre todos os metais.

Nas últimas décadas foram realizadas intensas investigações na área de emissão de campo devido ao desenvolvimento de inúmeras aplicações tecnológicas como: monitores de tela plana, amplificadores de microondas e dispositivos microeletrônicos em vácuo. Os principais requisitos para emissores por campo são: baixo campo elétrico de limiar; alta densidade de corrente; emissão uniforme e boa estabilidade. Para se obter um baixo campo elétrico de limiar, os emissores devem possuir uma função trabalho baixa e/ou alta razão de aspecto. Um grande número de materiais com nanoestruturas tais como nanotubos, nanofios e nanofitas, foram considerados excelentes emissores de elétrons devido à sua alta razão de aspecto. A forma de agulha ou ponta pode aumentar drasticamente a razão de aspecto e consequentemente o fator de amplificação de campo, o que leva a uma redução da tensão de limiar do campo elétrico (ZHOU, GONG, *et al.*, 2005).

Inicialmente o sistema de medida de função trabalho utilizou como fonte emissora de elétrons padrão a ponta de tungstênio. A ponta é obtida por corrosão eletroquímica, devido à simplicidade do processo dentre uma grande variedade de processos de fabricação de pontas (MELMED, 1991) (WIESENDANGER, 1994) (LUCIER, 2004) (FOTINO, 1993) (BONNELL, 2001) (EKVALL, WAHLSTROM, *et al.*, 1999).

A corrosão eletroquímica é realizada utilizando-se um fio de tungstênio (ânodo) circundado por um anel de aço-inox (cátodo) imerso em uma solução aquosa de KOH. O cátodo e ânodo são interligados por uma fonte DC. Quando aplicada uma diferença de potencial entre o ânodo e cátodo inicia-se uma reação de dissolução anódica (oxidação) do tungstênio, observe a descrição da reação a seguir:



Os íons OH^- produzidos pela eletrólise da solução aquosa de KOH se combinam com o W para produzir WO_4^{2-} , H_2O e e^- (elétrons livres). A corrosão do tungstênio ocorre devido à oxidação e não é uniforme ao longo do fio submerso na solução, observe na Figura 7.9 (IBE, BEY JR, *et al.*, 1990).

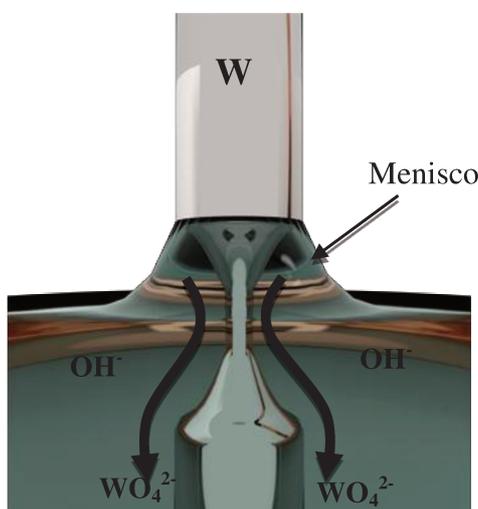
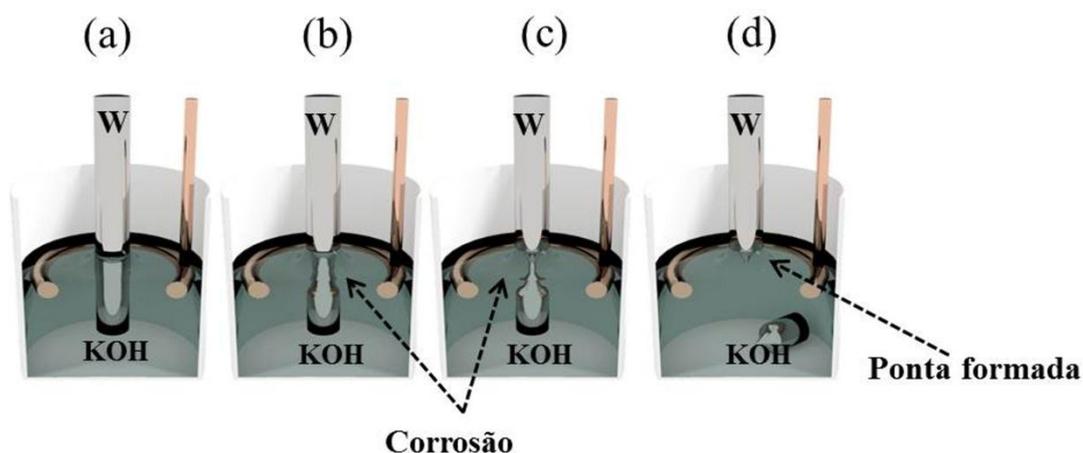


Figura 7. 9 – Ilustração do fluxo de íons (WO_4^{2-}) para as regiões afastadas da superfície, durante a eletrólise em solução de KOH .

Na Figura 7.9, é possível observar a formação de um menisco ao redor do fio de tungstênio. A taxa de corrosão na parte superior do menisco é menor do que na parte inferior, isto se deve à presença de um gradiente de concentração nesta região provocado pela difusão de íons OH^- (IBE, BEY JR, *et al.*, 1990) (SILVA, 2002). Além disso, o fluxo de WO_4^{2-} proveniente da região próxima à superfície da solução segue em direção à extremidade do fio submerso (ilustrado pelas setas na Figura 7.9), formando uma barreira de proteção e diminuindo a taxa de corrosão nas regiões do fio afastadas da superfície da solução (SILVA, 2002).

A diferença da taxa de corrosão faz com que a resistência mecânica de tração do fio diminua na região mais estreita, com maior taxa de eletrólise, até que não suporte o peso da

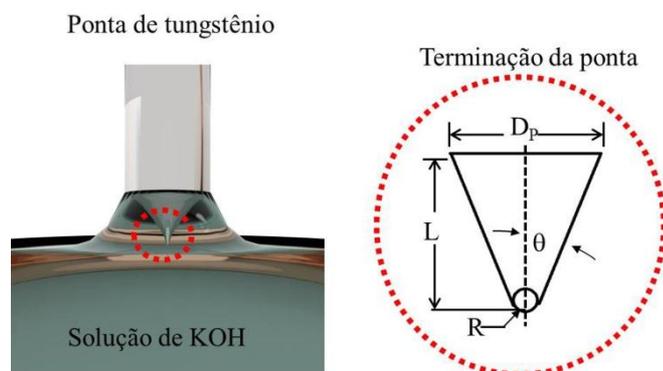
parte inferior do fio e provoque uma quebra formando uma ponta pontiaguda, esse método é conhecido como *drop-off* e está ilustrado na Figura 7.10 (LUCIER, 2004). A reação também envolve a redução de água, ocorrendo a produção de hidrogênio na fase gasosa (H_2), sendo possível observar a formação de bolhas no cátodo (LUCIER, 2004).



Fonte: (LUCIER, 2004).

Figura 7. 10 - Ilustração passo a passo do processo de formação de pontas pelo método *drop-off* desde a formação do menisco (a), passando pela formação do pescoço e fluxo do (WO_4^{2-}), (b e c), até ocorrer o *drop-off* ou quebra da parte inferior do fio de W (d).

O perfil da ponta obtida pelo processo descrito pode ser observado com mais detalhes na Figura 7.11, que também ilustra a descrição das características mecânicas utilizadas nas simulações de emissões.



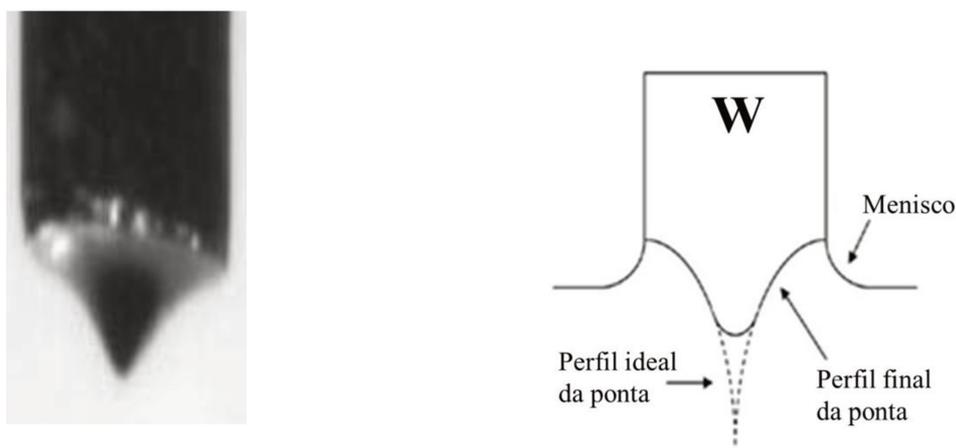
Fonte: (OLFERT, REMPEL e MITCHELL, 2004).

Figura 7. 11 - Ilustração das características mecânicas de uma ponta de tungstênio, onde R é o raio de curvatura da ponta; θ é o ângulo do cone e o L/D_p é a razão de aspecto da ponta.

Problemas de corrosão

A formação de pontas é um processo relativamente simples, mas existem alguns cuidados que devem ser observados para que se obtenham pontas com alta razão de aspecto e boas características mecânicas para aplicação em emissão por campo elétrico.

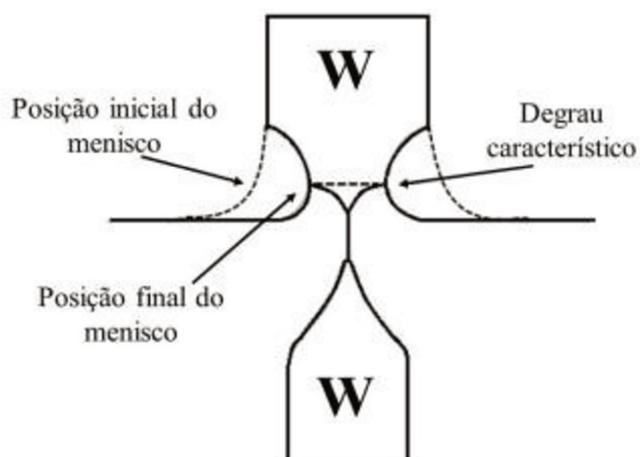
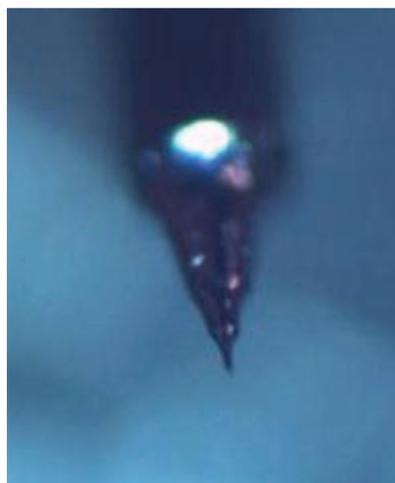
O primeiro cuidado é minimizar o tempo em que a fonte DC fica ligada após a quebra do fio, pois esse intervalo é crucial para obtenção de pontas extremamente finas. Muitos autores relatam que quanto maior o tempo, maior a probabilidade de ocorrer uma segunda quebra no fio, mas desta vez da ponta. Isto ocorre devido a continuidade da reação eletroquímica mesmo após o *drop-off* (LUCIER, 2004). A Figura 7.12 ilustra uma ponta com defeito e uma ponta sem defeitos. (IBE, BEY JR, *et al.*, 1990) (NICOLAIDES, LIANG, *et al.*, 1988) (ZHANG e IVEY, 1996).



Fonte: (OLFERT, REMPEL e MITCHELL, 2004).

Figura 7. 12 - Imagem de uma ponta com perda da parte mais pontiaguda e desenho ilustrativo de uma ponta sem defeito.

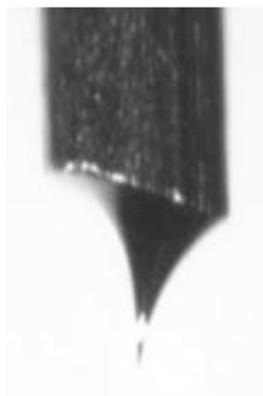
O segundo cuidado é verificar a forma do menisco, pois ele influencia diretamente na forma da ponta, por exemplo, quanto mais curto for o menisco menor será a razão de aspecto da ponta resultante e caso a altura do menisco varie ao longo do fio o perfil da ponta fica desuniforme, apresentando degraus conforme mostra a Figura 7.13 (LUCIER, 2004). Note que é possível controlar o menisco utilizando um sistema com micrômetro de ajuste da altura do fio dentro da solução e assim evitar os problemas descritos acima.



Fonte: (OLFERT, REMPEL e MITCHELL, 2004).

Figura 7. 13 - Imagem de uma ponta com defeito de degraus devido à variação do menisco durante o processo de corrosão eletroquímica e desenho ilustrativo de como ocorre o defeito.

O terceiro cuidado é verificar o ângulo na interface fio imerso/eletrólito, deve ser aproximadamente 90^0 graus, ou seja, o fio deve estar perpendicular à solução, caso contrário a ponta ficará assimétrica como mostra a Figura 7.14 (LUCIER, 2004).



Fonte: (OLFERT, REMPEL e MITCHELL, 2004)

Figura 7. 14 - Imagem de uma ponta com defeito de simetria.

Em alguns casos podem ocorrer fraturas nas pontas, como apresentado na Figura 7.15, mas neste caso em particular, não foi determinada uma forma de controle específica.



Fonte: (OLFERT, REMPEL e MITCHELL, 2004).

Figura 7. 15 - Imagem de uma ponta fraturada.

Um problema intrínseco do processo é a produção de bolhas de hidrogênio no contra eletrodo que podem migrar para o ânodo e provocar defeitos nas pontas, quando atingirem o menisco. Para evitar que isso ocorra pode-se proteger o ânodo do cátodo com barreiras físicas. Além das bolhas, deve-se tomar cuidado com os contaminantes e partículas sólidas na solução, que podem causar o mesmo problema ao menisco (LUCIER, 2004).

O restante dos parâmetros como, por exemplo, tensão aplicada entre cátodo e ânodo, concentração da solução, diâmetro do fio e comprimento do fio imerso na solução, são decorrentes de ajuste de processo que devem ser estudados e ajustados de acordo com os equipamentos e materiais disponíveis.

Recozimento da ponta de tungstênio

O recozimento é utilizado para limpar a superfície da ponta de contaminantes como por exemplo, carbono, nitrogênio, metais alcalinos (KOH) micro-cristais (WO_3K) e principalmente o trióxido de tungstênio (WO_3), decorrentes do processo de eletrólise e da exposição ao ambiente (OLIVA, ROMERO, *et al.*, 1996) (LUCIER, 2004) (EKVALL, WAHLSTROM, *et al.*, 1999) (OTTAVIANO, LOZZI e SANTUCCI, 2003) (CRICENTI, PAPAARAZZO, *et al.*, 1994). A imagem da Figura 7.16 foi obtida após a corrosão do fio de tungstênio e possibilita observar a formação de uma camada bem espessa de óxidos.

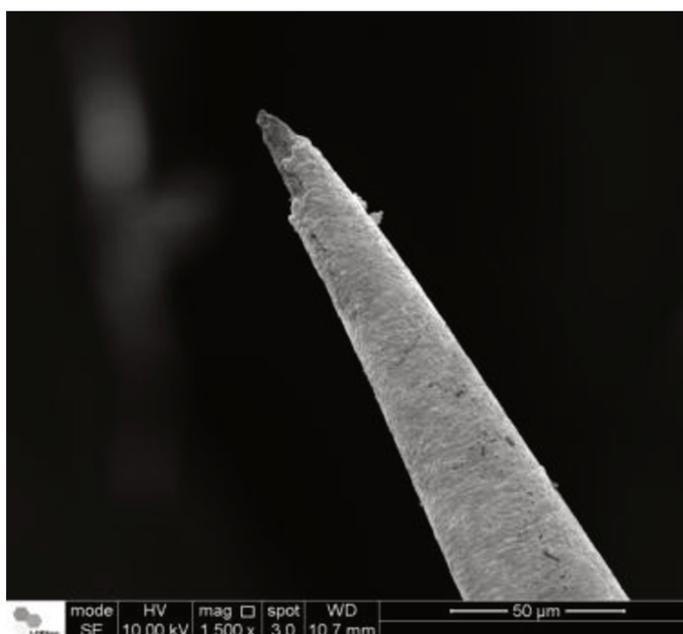


Figura 7. 16 - Imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma ponta de tungstênio recoberto com uma camada de óxido.

O processo de limpeza é bem simples, a ponta é submetida a temperaturas superiores a 1000 K e inicia a descontaminação superficial, de acordo com a reação abaixo (CHEN, 1993) (YIH e WANG, 1979):



Observe que o trióxido de tungstênio (WO_3) que cobre a ponta reage com tungstênio formando o dióxido de tungstênio (WO_2), que é volátil e sublima em torno de 1075 K (EKVALL, WAHLSTROM, *et al.*, 1999) (QUAADE e ODDERSHEDE, 2002) (CHEN, 1993) (OTTAVIANO, LOZZI e SANTUCCI, 2003). Outra vantagem deste processo de recozimento é que este promove a reconstrução cristalográfica, ou seja, elimina os defeitos gerados pela corrosão eletroquímica e pelo *drop-off*, melhorando a superfície da ponta (SCHIRMEISEN, 1999) (KIM, YU, *et al.*, 1993) (BINH, PIQUET, *et al.*, 1976).

Anexo D – Sistema de vácuo

Nesta parte do documento são abordados algumas definições e alguns fundamentos importantes para o desenvolvimento de sistemas de vácuo. Observe a seguir parte do vocabulário de um projetista de sistemas de vácuos, obtidos de Moutinho e col. (MOUTINHO, SILVA e CUNHA, 1980).

Absorção: é a retenção de gases ou vapores dentro de um material sólido, líquido ou gasoso.

Adsorção: é a retenção de gases ou vapores na superfície de um sólido ou líquido.

Bombeamento: é a extração de gases ou vapores contidos num sistema incluindo os gases absorvidos ou adsorvidos.

Condutância: é a quantidade de gás que passa da zona de alta pressão para a de baixa pressão, através da linha de vácuo, por unidade de tempo e por unidade de diferença de pressão.

Desgaseificação: é a libertação dos gases e vapores resultantes de absorção, adsorção e contaminações.

Feedthrough: é o conector elétrico normalmente utilizado para alimentar sistemas com altas correntes ou tensões.

Fuga: é a entrada de gás ou vapor no sistema de vácuo, podendo ser de modo fortuito ou propositado.

Livre caminho médio: é a distância média percorrida por uma molécula entre duas colisões sucessivas com outras moléculas ao deslocar-se no seu movimento permanente.

Pressão parcial: é a pressão de um componente determinado da mistura gás-vapor no sistema de vácuo.

Sistema dinâmico: é o sistema de bombeamento contínuo de modo a manter uma determinada pressão dentro do sistema de vácuo.

Sistema estático: é o sistema que é bombeado e em seguida fechado de modo a manter o vácuo. Nestes sistemas não devem existir fugas e nem ter muitos pontos de desgaseificação.

Throughput: Corresponde a quantidade de gás bombeado considerando-se a temperatura em que o bombeamento é realizado, podendo ser expressa por $Q = d(p.V)/dt$, onde p é a pressão, V é o volume e t é o tempo. (DEGASPERI, 2006).

Vácuo: é quando um determinado volume possui uma densidade de partículas inferior à que se encontra na atmosfera nas condições normais de temperatura e pressões.

Apesar da definição o vácuo é medido pela pressão e não pela densidade e neste caso se utilizaria o Pascal como unidade de medida do sistema internacional, mas para a medida de vácuo é adotado o Torr ou Torricelli. Contudo é possível observar em artigos e trabalhos acadêmicos a utilização da unidade Bar (1 torr = 1,33 mbar).

Definidos os principais termos, em seguida serão abordados alguns tópicos referentes a sistemas de vácuo, para que seja possível entender o princípio básico de funcionamento e algumas informações que o projetista leva em consideração para confeccionar e dimensionar o sistema de vácuo, de acordo com uma especificação inicial.

Fluxo de gases em tubos

A condutância de um tubo depende de suas dimensões e do tipo de regime ou fluxo que se estabelece. O tipo de fluxo ou regime varia com a pressão e velocidade de bombeamento podendo ser:

a) Fluxo turbulento - ocorre quando a pressão e a velocidade dos gases são muito elevadas. O fluxo tem remoinhos e oscilações e a velocidade varia irregularmente com o tempo em cada ponto, e num dado instante de ponto para ponto. É o caso de um sistema que começa a ser bombeado a partir da atmosfera.

b) Fluxo viscoso ou laminar - no fluxo viscoso ou laminar o gás desloca-se em camadas finas sobrepostas umas às outras, sendo maior a velocidade das camadas na parte central do tubo e praticamente nula junto às paredes.

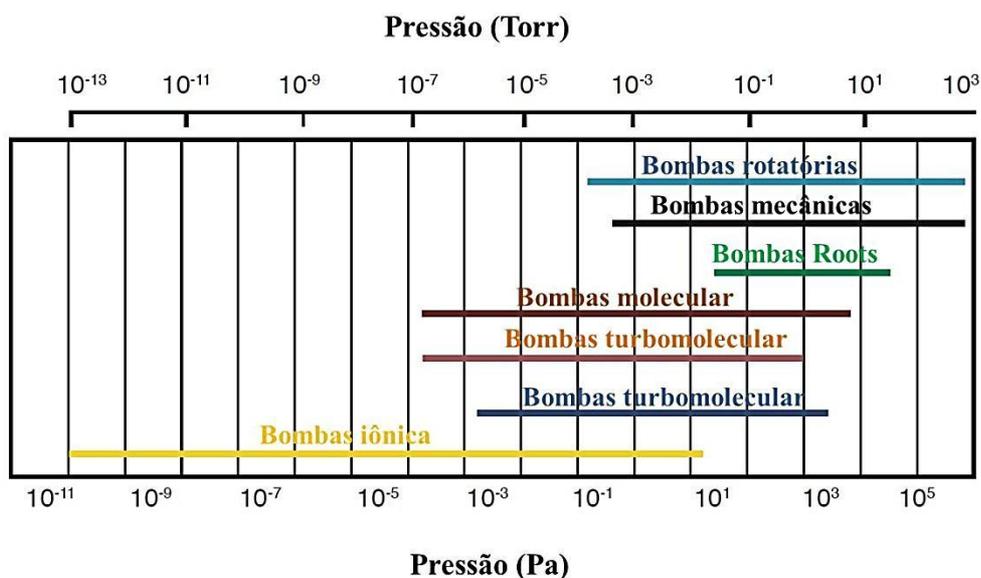
c) Fluxo molecular - o fluxo molecular ocorre a baixas pressões quando o livre caminho médio das moléculas excede o diâmetro do tubo. Neste regime as moléculas atravessam o tubo sem chocarem-se umas com as outras, sendo que as colisões ocorrem somente com as paredes do tubo do sistema.

d) Fluxo intermédio ou de Knudsen - Este regime corresponde à transição entre o fluxo viscoso e o fluxo molecular, ou seja, é intermediário e difere do fluxo viscoso devido à velocidade do gás junto à parede do tubo não poder ser considerada nula.

Bombas de vácuo

As bombas de vácuo são classificadas em bombas com deslocamento de gás que retiram os gases do sistema para a atmosfera e bombas de fixação que retêm os gases dentro

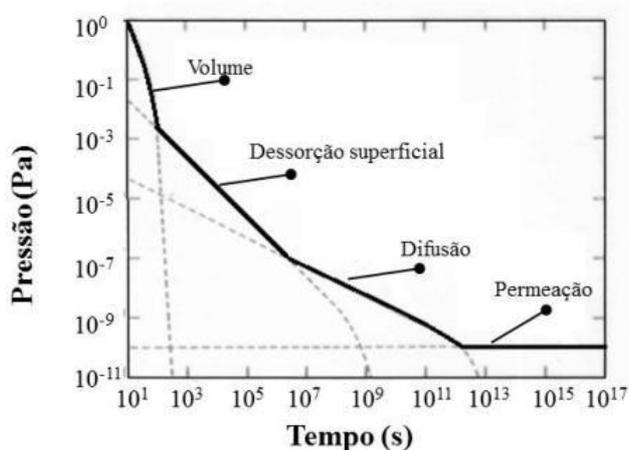
da própria bomba. As primeiras subdividem-se ainda em bombas que trabalham a partir da atmosfera e bombas que trabalham a pressões sub-atmosféricas e que requerem a ligação a uma bomba de vácuo primário para remover os gases para a atmosfera. Observe na Figura 7.17 exemplos de pressão de operação para alguns tipos de bomba, a pressão final varia de acordo com o fabricante.



Fonte: (COMPANY).

Figura 7. 17 – Gráfico ilustrativo de diferentes tipos de bombas de vácuo e a suas respectivas faixas de operação.

No desenvolvimento de um projeto de sistema de vácuo, ao definir o tipo ou tipos de bombas, de acordo com a especificação inicial, o projetista observa o volume, condutância, vazão, tipo de material e o comportamento intrínseco de cada sistema. Por exemplo, observe o comportamento de um sistema de vácuo na Figura 7.18. O volume que deve ser bombeado e outros fatores que diminuem a eficiência de bombeamento do sistema, como a adsorção superficial, difusão e permeação, devem ser previstos no projeto do sistema.

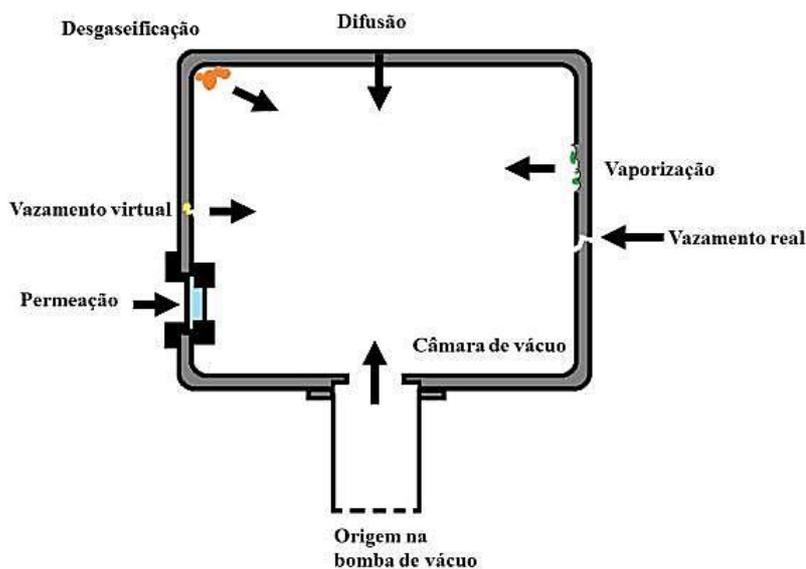


Fonte: (O'HANLON, 2003).

Figura 7. 18 – Gráfico ilustrativo exemplificando o comportamento de um sistema de vácuo e fatores que podem interferir no tempo de bombeamento para atingir a pressão final.

Principais fontes de gases e vapores em um sistema de vácuo

Os sistemas de vácuo têm geralmente várias fontes gasosas presentes participando do processo de bombeamento (Figura 7.19) e geralmente cada fonte gasosa é dominante em certa faixa de pressão, permitindo que as outras fontes gasosas presentes no sistema sejam minimizadas.



Fonte: (O'HANLON, 2003).

Figura 7. 19 – Ilustração das várias fontes gasosas que podem estar presentes em um sistema de vácuo.

As definições e os conceitos relativos às possíveis fontes de gases e vapores presentes em sistemas de vácuo são apresentados a seguir.

Vazamento Real: ocorre devido à passagem real entre o meio externo e interno ao sistema de vácuo. Comumente é ocasionada por defeito mecânico, como trinca ou furo ou fissura no sistema ou uma trinca em um cordão de solda, um risco em uma superfície de vedação, qualquer partícula ou material que prejudique uma vedação, são exemplos deste tipo de vazamento (DEGASPERI, 2006).

Vazamento Virtual: ocorre quando um pequeno volume de gás acumula em alguma parte do sistema e libera esse gás vagarosamente, ou seja, com uma pequena condutância (DEGASPERI, 2006).

Vaporização: é devida ao fenômeno de pressão de vapor nos líquidos, pois estes apresentam altos valores de pressão de vapor, comprometendo bastante a pressão final de sistemas de vácuo. Lembre-se que os líquidos geralmente estão presentes de alguma maneira em sistemas de vácuo (DEGASPERI, 2006).

Sublimação: tem origem, como no caso da evaporação, no fenômeno de pressão de vapor, mas no caso da sublimação ocorre a passagem direta do estado sólido para o estado gasoso, sem passar pelo estado líquido. Os materiais sólidos geralmente apresentam valores de pressão de vapor muito menores que os materiais líquidos (DEGASPERI, 2006).

A sublimação de um material dentro de um sistema pode ser uma fonte de gás intensa e prejudicial em certos casos, pois pode limitar a pressão final do sistema de vácuo (DEGASPERI, 2006).

Desgaseificação: esta é a fonte gasosa mais comum em sistemas de vácuo e dificilmente são eliminadas, pois neste caso as forças que ligam as moléculas às paredes são do tipo de van der Waals e as energias de ligação dessas forças são da ordem de 0,1 a 1 elétron-volt por molécula, ou seja, é necessária muita energia para minimizar essa fonte. Normalmente as superfícies que compõem sistemas e estão expostas ao vácuo eliminam vagarosamente parte de moléculas adsorvidas ou absorvidas, durante a sua exposição à atmosfera, esse fenômeno é denominado dessorção (DEGASPERI, 2006).

Permeação: corresponde à passagem das moléculas da atmosfera para o sistema de vácuo por meio do fenômeno de difusão (DEGASPERI, 2006).

As moléculas da atmosfera são adsorvidas pelas paredes externas do sistema de vácuo e algumas moléculas, devido à agitação térmica, são difundidas através do material da parede

do sistema até encontrar a face da parede exposta ao vácuo, ocorrendo a dessorção das moléculas dentro do sistema (DEGASPERI, 2006).

A permeação depende da temperatura, da espessura e do tipo do material de parede, da pressão externa e do tipo de gás da atmosfera (DEGASPERI, 2006).

Origem na Bomba de Vácuo: é devida aos gases e vapores que têm origem na bomba de vácuo e vão em direção à câmara de vácuo. Portanto depende do tipo da bomba de vácuo, dos procedimentos de operação, do seu estado de manutenção e também da qualidade dos seus componentes internos (DEGASPERI, 2006).

Gases e Vapores de Processo: depende essencialmente do processo que está sendo realizado dentro sistema de vácuo, ou seja, o sistema deve ser especificado e dimensionado de acordo com a sua utilização (DEGASPERI, 2006).

Injeção Controlada de Gases e Vapores: Existem aplicações realizadas em vácuo em que a presença de certa quantidade de gases ou vapores é necessária. Nestes casos, a fim de tornar o processo controlado e reprodutível à injeção de gases e vapores deve ser feita de maneira controlada. Geralmente, conecta-se a fonte gasosa à câmara de vácuo através de uma válvula com condutância e com tempo de abertura e fechamento determinados (DEGASPERI, 2006).

Observando que no caso de vapor, deve-se manter a linha de transporte à mesma temperatura do reservatório de vapor, para que não haja condensação do vapor e possível entupimento no circuito de injeção do sistema (DEGASPERI, 2006).

Materiais

Os materiais de um sistema de vácuo devem ser especificados de acordo com o sistema e em geral o projetista atende as seguintes condições:

a) Baixa capacidade de desgaseificação

Todos os materiais adsorvem, em maior ou menor grau, gases da atmosfera, especialmente vapor de água, oxigênio e nitrogênio. À baixas pressões os materiais começam a liberar os gases adsorvidos e absorvidos. Inicialmente a taxa de desgaseificação por unidade de área de um sistema é muito alta, mas vai decrescendo ao longo do tempo. Portanto é essencial adotar um procedimento de desgaseificação antes de utilizar o sistema.

b) Baixa permeabilidade aos gases e vapores

Todos os materiais são em maior ou menor grau susceptíveis de serem atravessados pelos gases. A permeabilidade é expressa, geralmente, por uma constante definida como o volume, em centímetros cúbicos, de gás em condições normais de pressão e temperatura, que passa, por segundo, através de um centímetro quadrado de área de uma parede de um centímetro de espessura.

c) Baixa tensão de vapor

Os materiais usados em vácuo devem ser cuidadosamente selecionados, de acordo com a sua aplicação, isto é, devem-se observar as possíveis tensões de vapor de acordo com a pressão de operação do sistema e à temperatura a qual o conjunto ficará submetido.

Deve-se observar que nenhum material poderá ter uma tensão de vapor superior à pressão de trabalho pretendida, pois de contrário não se atingirá esse valor da pressão de trabalho do sistema. Por exemplo, em sistemas que funcionam em alto vácuo ou em ultra alto vácuo é necessário ter um cuidado especial com o revestimento das ligações elétricas, normalmente em sistemas de vácuo é empregado o teflon, mas para o caso de UHV são empregados cerâmicas especiais, vidro ou quartzo para que as tensões de vapor não limitem o vácuo final.

d) Elevada resistência à oxidação

Os materiais que são facilmente oxidáveis quando expostos à atmosfera não devem ser utilizados em sistemas de vácuo em virtude da elevada taxa de desgaseificação dos óxidos.

d) Elevada resistência mecânica

Os materiais utilizados na construção de um sistema de vácuo são dimensionados para trabalharem em ambientes de grande diferença de pressão, portanto é sempre verificado o tipo de material a espessura de suas paredes e as propriedades mecânicas.

O material que normalmente é utilizado em sistemas de vácuo é o aço inoxidável austenítico com baixo teor de carbono devido as suas características e propriedades

antimagnéticas que garantem a não interferência em feixes de elétrons e com os instrumentos de medida elétricos, mas outros metais e ligas podem ser empregados.

O vidro também é muito utilizado para a construção de sistemas de vácuo, mas neste caso tem que se observar em que condições o sistema opera, pois a permeabilidade do vidro para o hélio é alta para temperaturas usadas para a desgaseificação. Além disso, a resistência mecânica é relativamente baixa e não é viável usar vidro muito espesso quando se trata de tubos com grande diâmetro ou balões.

Limpeza De Sistemas De Vácuo

Todas as peças de um sistema de vácuo devem ser submetidas a um processo metucioso de limpeza. O processo de lavagem é realizado por banho de imersão com equipamento de ultrassom e o processo de limpeza das peças está descrita a seguir:

- Banho com detergente desengordurante industrial IC-115, fabricada pela empresa Spartan do Brasil produtos químicos Ltda, durante 1 hora;
- Enxaguar em água morna durante 30 min;
- Enxaguar em água DI morna durante 30 min;
- Secar com uma pistola de ar quente;
- Colocar na estufa a 100 °C durante 2 horas;
- Secar com uma pistola de ar quente.

O fluxograma das principais etapas de uma peça fabricada desde a oficina até à montagem no sistema de vácuo está representado na Figura 7.20.

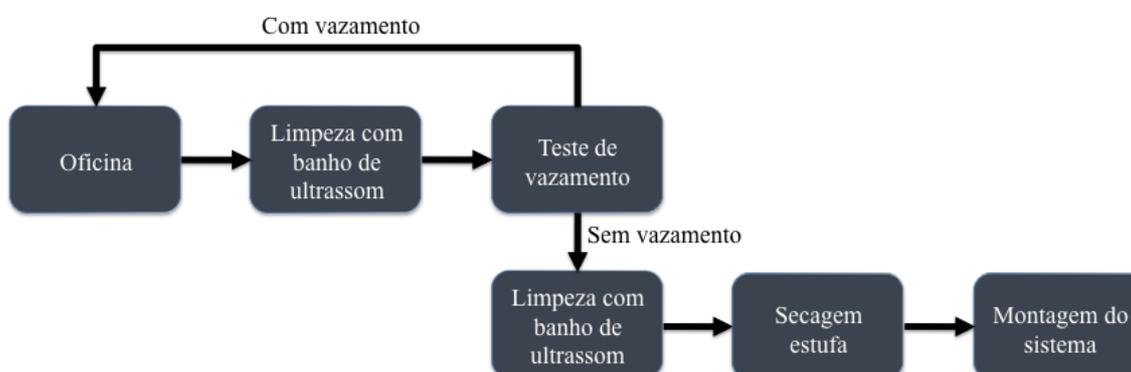


Figura 7. 20 – Fluxograma das principais etapas da fabricação até a montagem do sistema de vácuo.

A montagem de sistemas de ultra alto vácuo deve ser feita em ambiente sem poeiras, correntes de ar ou gases nocivos. O uso de luvas no manuseamento das peças é absolutamente essencial. No processo de limpeza diário são comumente utilizados álcool, acetona, detergente ou água DI. Os produtos líquidos usados durante a limpeza devem ser completamente removidos, devendo-se certificar que não há porções líquidas nos sistemas de vácuo.