

Estudo do fenômeno de emissão de elétrons por campo elétrico em nanotubos de carbono

Mariana Pinheiro Pasquetto

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia Elétrica e Computação da Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Elétrica.

Orientador: Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Washington Luiz Alves Corrêa

Dr. Helder José Ceragioli

Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz

Prof. Dr. Vitor Baranauskas

Departamento de Semicondutores, Instrumentos e Fotônica
Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação
Universidade Estadual de Campinas
2008

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P265e Pasquetto, Mariana Pinheiro
Estudo do fenômeno de emissão de elétrons por campo
elétrico em nanotubos de carbono / Mariana Pinheiro
Pasquetto. --Campinas, SP: [s.n.], 2008.

Orientador: Vitor Baranauskas
Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Elétrica e de
Computação.

1. Nanotubos de carbono. 2. Emissão de campo. 3.
Elétrons. 4. Nitrogênio. 5. Boro. I. Baranauskas, Vitor. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Elétrica e de Computação. III. Título.

Título em Inglês: Study of the phenomenon of electron emission by electric field from
carbon nanotubes

Palavras-chave em Inglês: Carbon nanotubes, Field emission, Electrons, Nitrogen,
Boron

Área de concentração: Eletrônica, Microeletrônica e Optoeletrônica

Titulação: Mestre em Engenharia Elétrica

Banca examinadora: Washington Luiz Alves Corrêa, Helder José Ceragioli, Alfredo
Carlos Peterlevitz

Data da defesa: 30/01/2008

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Elétrica

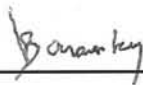
COMISSÃO JULGADORA - TESE DE MESTRADO

Candidata: Mariana Pinheiro Pasquetto

Data da Defesa: 30 de janeiro de 2008

Título da Tese: "Estudo do Fenômeno de Emissão de Elétrons por Campo Elétrico em Nanotubos de Carbono"

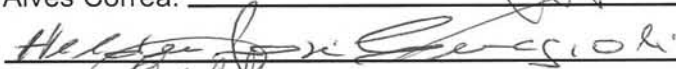
Prof. Dr. Vitor Baranauskas (Presidente):



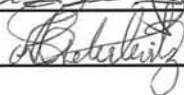
Prof. Dr. Washington Luiz Alves Corrêa:



Dr. Helder José Ceragioli:



Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz:



Agradecimentos

Primeiramente a Deus.

Aos meus pais, Ana Maria e Alberico, por estarem sempre ao meu lado me apoiando, pelo amor, carinho e incentivo irrestritos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Vitor Baranauskas, pela oportunidade, orientação, paciência e apoio.

Ao Dr. Helder José Ceragioli e ao Dr. Alfredo Carlos Peterlevitz, pela cooperação no trabalho, pelas oportunas discussões e sugestões.

Ao colega José Ciro Rojas Quispe, pela companhia durante todo trabalho experimental, pela colaboração e discussões.

Aos amigos do DSIF pela amizade, companheirismo e principalmente pelos momentos de descontração.

Especialmente à Juliana, Carol e Érika pela profunda amizade, pelas palavras de conforto e incentivo, pelos almoços, jantas e pelas boas risadas.

Às secretárias Isabel Cristina, Giane e Jaqueline pela amizade e pelos serviços de secretaria.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo apoio financeiro.

À todos aqueles que participaram desse trabalho, direta ou indiretamente, e foram involuntariamente omitidos.

Lista de símbolos e siglas

BLU – back light unit
CRT – cathode ray tube
CVD – chemical vapour deposition
DLC – diamond like carbon
FEA – field emission array
FED – field emission display
FEL – field emission lamp
FN – Fowler-Nordheim
FPD – flat panel display
L²EC – lâmpadas luminescentes de emissão de campo
LCD – liquid crystal display
MEV – microscopia eletrônica de varredura
MWNT – multi walled carbon nanotube
NTC – nanotubos de carbono
PANI - polianilina
PEG – polietileno glicol
PDP – plasma display pannel
SWNT – single walled carbon nanotube
VFD – vacuum fluorescent display
 β – fator de enriquecimento do campo
 χ – eletroafinidade
 ϵ_0 – permissividade do vácuo
 ϕ – função trabalho
 $\Delta\phi$ – função trabalho efetiva
 ω – frequência da radiação
 e – carga do elétron
cd – candela (unidade para intensidade luminosa)

Resumo

Materiais emissores de elétrons são extremamente importantes no ramo da micro e nano eletrônica, como por exemplo, em displays, microscópios eletrônicos, sensores de pressão. Para essas aplicações, podem ser usados catodos frios, ou seja, materiais que não necessitam ser aquecidos para emitirem elétrons. Através da aplicação de um campo elétrico local, aumenta-se a probabilidade dos elétrons tunelarem do sólido para o vácuo. Este é o fenômeno de emissão de campo. Essa dissertação apresenta os resultados da emissão de elétrons por efeito de campo elétrico (emissão de campo) de amostras de nanotubos de carbono, dopados e não-dopados com boro e nitrogênio. As amostras estudadas foram fornecidas pelo Laboratório de NanoEngenharia I do DSIF, FEEC. É feita, também, uma descrição da teoria de emissão de campo e de algumas aplicações desse fenômeno. Verificou-se que os materiais testados são bons emissores de elétrons.

Palavras-chave: Nanotubos de carbono, emissão de campo, elétrons, nitrogênio, boro.

Abstract

Electron emitter materials are extremely important in the field of micro and nano electronics, for example, in displays, electronic microscopes, pressure sensors. For such applications, cold cathodes can be used, that is, materials that do not need to be heated to emit electrons. Through the application of a local electric field, it is increased the probability of the electrons to tunnel from the solid. This is the phenomenon of field emission. This dissertation presents the results of the electron emission in the presence of an electric field (field emission) of samples of carbon nanotubes, undoped and doped with boron and nitrogen. The samples were provided by the Laboratório de NanoEngenharia I from DSIF, FEEC. It is also made a description of the field emission theory and of some applications of this phenomenon. It was found that the materials tested are good electron emitters.

Keywords: Carbon nanotubes, field emission, electrons, nitrogen, boron.

Conteúdo

Agradecimento	i
Lista de símbolos e siglas	ii
Resumo	iii
Abstract	iii
Conteúdo	iv
 Capítulo I: Introdução	 01
1.1- Preâmbulo	01
1.2- Referências	05
 Capítulo II: Descrição do fenômeno de emissão de elétrons por campo elétrico (Teoria de Fowler-Norheim)	 06
2.1- Teoria de emissão de elétrons por campo elétrico	06
2.2- Aplicações do fenômeno de emissão de campo	14
2.3- Lâmpadas	19
2.4- Referências	23
 Capítulo III: Nanotubos de carbono dopados com boro ou nitrogênio	 25
3.1- Nanotubos de carbono	25
3.1.1- Diferentes aplicações para nanotubos de carbono	28
3.2- Dopagem dos nanotubos de carbono	29
3.3- Preparação das amostras pelo método CVD	30
3.4- Microscopia eletrônica de varredura	32
3.5- Espectroscopia de espalhamento Raman	35
3.6- Referências	39
 Capítulo IV: Caracterização de amostras pelo fenômeno de emissão de elétrons por campo elétrico	 42
4.1- Câmara de emissão de campo	42
4.2- Procedimento das medidas de emissão de campo e da análise gráfica	44
4.3- Medidas de emissão de campo	47
4.4- Fator de enriquecimento de campo	56
4.5- Discussão dos resultados	57
4.6- Referências	58
 Capítulo V: Conclusões e considerações finais	 60

Capítulo I

Introdução

1.1 Preâmbulo

Fontes de elétrons estão se tornando cada vez mais importantes no ramo da pesquisa e desenvolvimento, assim como na vida cotidiana. Um dos processos mais simples de emissão de elétrons dos materiais é a emissão termiônica. Esse processo consiste na transferência de energia na forma de calor para o material e no uso dessa energia pelos elétrons para transpor a barreira potencial que os liga aos sólidos (ϕ , função trabalho). Catodos termiônicos funcionam a 1000°C (para metais) e, portanto, dissipam energia por calor e sua estabilidade de emissão é prejudicada. As lâmpadas incandescentes são um exemplo da utilização desse fenômeno.

Já os catodos frios, são superfícies sólidas que podem emitir elétrons num ambiente em vácuo. Esses sólidos possuem alguma característica que facilita a emissão dos elétrons. A propriedade que analisamos, então, é a afinidade eletrônica, que é a energia necessária para excitar um elétron do mínimo da banda de condução para o nível do vácuo. O que desejamos é uma afinidade eletrônica pequena ou negativa.

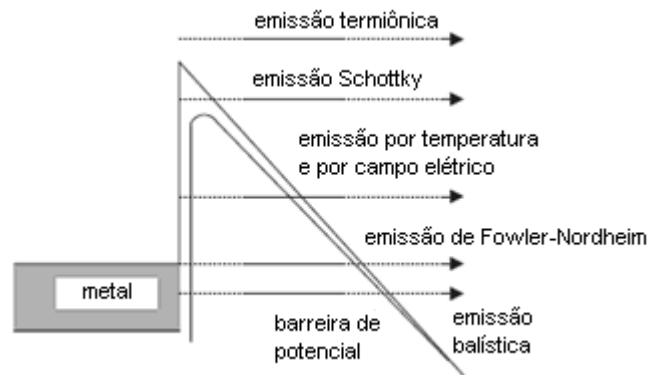


Figura I-1. Os diferentes processos físicos que podem acontecer na superfície de um metal com a aplicação de campo elétrico.

Quando se aplica um campo elétrico externo sobre um material, reduz-se a barreira potencial para o elétron (ilustrado na Figura I-2). Dessa forma, torna-se mais fácil extraí-lo da superfície e quando ejetado o elétron é atraído em direção ao anodo. Essa emissão é chamada emissão de campo (*field emission*) ou tunelamento de Fowler-Nordheim e é praticamente independente da temperatura.

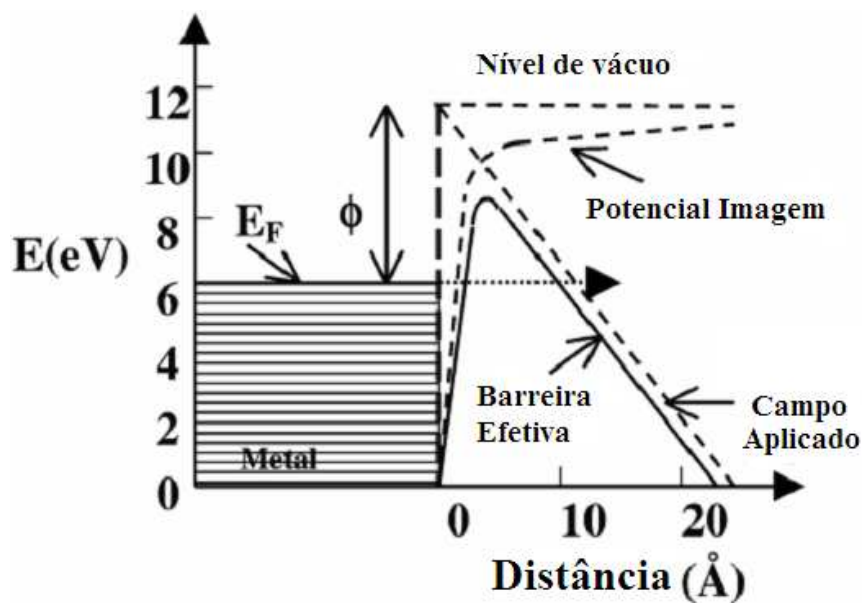


Figura I-2. Esquema da alteração da barreira potencial em um metal após a aplicação de um campo elétrico externo.

O emissor de campo ideal seria longo e muito fino, feito de material condutor com elevada resistência mecânica, robusto, barato e de fácil processamento. O nanotubo de carbono possui todas essas características.

O carbono é um dos elementos mais abundantes na natureza. É essencial para os organismos vivos e como elemento, ocorre em diversas morfologias: grafite, diamante, fibras, fulerenos, nanotubos, etc. Os nanotubos de carbono são uma nova forma, descoberta em 1991 por Sumio Iijima [1], que possui propriedades físico-químicas diferentes de outras formas de carbono, como o grafite e o diamante.

O potencial dos nanotubos de carbono como emissores de elétrons por campo elétrico já era evidente desde os primeiros artigos que relatavam campos extremamente

baixos para extração de elétrons e altas densidades de corrente, em 1995. Apenas alguns estudos surgiram durante os dois anos seguintes. De 1998 em diante, a perspectiva de usar nanotubos em dispositivos de emissão de campo impulsionou os esforços mundiais: um primeiro display bruto, bem como dispositivos de iluminação foram apresentados. Estudos posteriores abordaram questões relacionadas com a produção em grande escala compatível com a tecnologia de microfabricação e atentaram para a melhor compreensão do mecanismo de emissão.

Ainda não existe uma técnica reprodutiva que garanta a produção de nanotubos de caráter exclusivamente metálico ou semicondutor. Ao mesmo tempo, a dopagem de nanotubos ainda está longe de ser completamente entendida, sendo que se demorou mais de uma década após a primeira observação experimental dos nanotubos, para surgirem estudos de dopagem de nanotubos com boro. O processo de dopagem com nitrogênio, ainda que de mais fácil realização experimental, está longe de estar dominado.

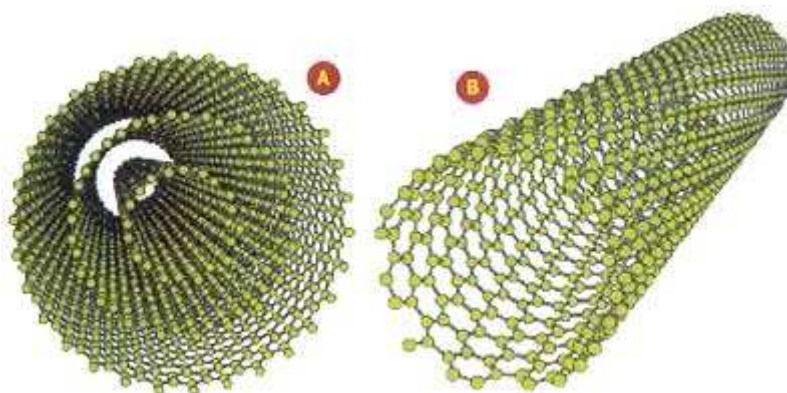


Figura I-3. *Nanotubos (a) de camadas múltiplas e (b) de parede única.*

Nanotubos de carbono podem ser usados como fontes de elétrons em dois tipos diferentes de montagens: dispositivos com um único feixe de elétrons ou múltiplos feixes. Uma eventual aplicação em instrumentos com um único feixe de elétrons é a de um microscópio eletrônico que utiliza um único nanotubo como fonte de elétrons por emissão de campo para produzir um feixe de elétrons altamente coerente. Por outro lado, monitores planos são os exemplos mais populares de instrumentos com múltiplos feixes de elétrons, onde filmes contínuos ou padronizados de nanotubos fornecem um grande número de feixes de elétrons independentes.

Um dispositivo capaz de unir uma fonte de elétrons como os nanotubos de carbono e um sistema de emissão de campo é a base para a construção de lâmpadas ou displays. Um FED (*field emission display*) é feito de diversas camadas. Uma camada de vidro é coberta pelo catodo e pela camada do material emissor, por exemplo, os nanotubos de carbono. O catodo é carregado negativamente e os elétrons são emitidos pelos nanotubos no vácuo. Eles são focalizados de forma a se direcionarem à próxima camada de vidro, que está revestida com fósforo, formando os pixels, e é carregada positivamente (anodo).

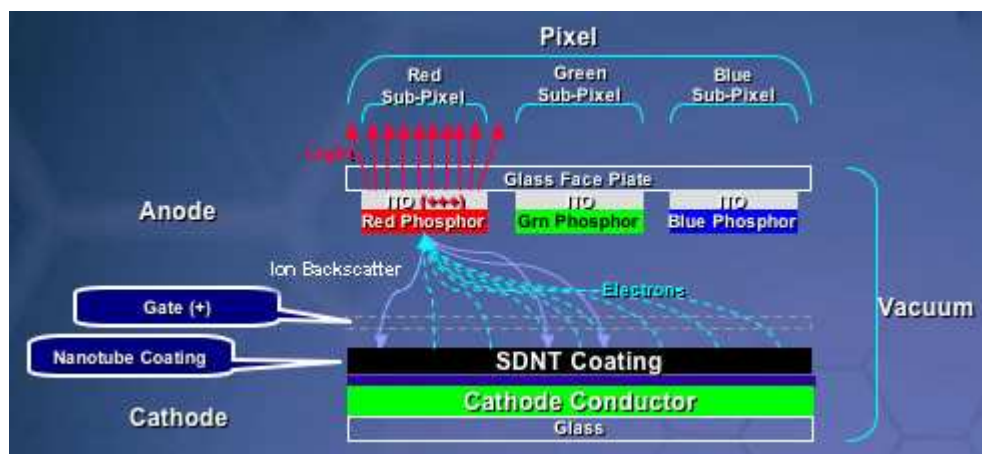


Figura I-4. Esboço do funcionamento e montagem de um FED com nanotubos de carbono como emissores de elétrons.

Esse sistema é basicamente o mesmo usado nos televisores de tubos de raios catódicos, com as vantagens de serem menores, mais finos e mais econômicos. A fonte de elétrons fica localizada a 1 mm ou 2 mm do alvo, ao invés de alguns centímetros e não existe apenas uma única fonte de elétrons (canhão de elétrons). Assim, a luz e, conseqüentemente, as imagens são formadas da mesma forma que nos tvs convencionais de tubo de raios catódicos, conhecidos como CRT (*cathode ray tube*).

Uma montagem mais simples, em que não se pressuponha a formação de imagens e com apenas um tipo de fósforo, consiste numa lâmpada de emissão de campo. Seu princípio de funcionamento é usar a energia dos elétrons e convertê-la em luz visível, de diversos comprimentos de onda, pelo fósforo. Essa vem sendo anunciada como a inovação em

iluminação já que existem várias vantagens sobre as lâmpadas incandescentes e fluorescentes. As lâmpadas de emissão de campo são mais eficientes energeticamente, ecologicamente corretas, já que seu principal componente é o carbono, e possuem melhor qualidade espectral da luz.

Nesse contexto, essa dissertação explora as características emissoras de amostras de nanotubos de carbono, dopados e não-dopados com boro e nitrogênio.

Esta dissertação está organizada em cinco capítulos, sendo este (Capítulo I) o de introdução.

O Capítulo II apresenta a teoria de emissão de campo de Fowler-Norheim, assim como aplicações desse fenômeno em dispositivos a vácuo.

O Capítulo III discorre sobre os nanotubos de carbono, seu método de preparação e ainda sobre as técnicas de caracterização de microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman.

No Capítulo IV são apresentadas as condições de medida de emissão de campo, a metodologia e os resultados obtidos para as amostras caracterizadas.

Finalmente, no Capítulo V são apresentadas as considerações finais.

1.2 Referências

- [1] S. Ijima, Nature 354, 56 (1991).
- [2] M. Terrones, H. Terrones, Phil. Trans. R. Soc. Lond. A 361, 2789 (2003).
- [3] N. de Jonge, J. M. Bonard, Phil Trans. R. Soc. Lond. A 362, 2239 (2004).
- [4] Y. Saito, S. Uemura, Carbon 38, 169 (2000).
- [5] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, Diamond and Rel. Mat. 9, 1184 (2000).

Capítulo II

Descrição do fenômeno de emissão de elétrons por campo elétrico (Teoria de Fowler-Nordheim)

2.1 Teoria de emissão de elétrons por campo elétrico

O processo de emissão de campo (*field emission*) é um tipo único de emissão de elétrons, pois ocorre exclusivamente devido a efeitos mecânico quânticos – o tunelamento de elétrons para o vácuo. Ao contrário da emissão termiônica, fenômeno que é freqüentemente utilizado e que acontece nos filamentos quentes, a emissão de campo ocorre à temperatura ambiente, em um catodo “frio” não aquecido sob a influência de um campo elétrico. A emissão de campo ocorre em altos campos elétricos (10^7 – 10^8 V/cm), que estreitam a barreira de potencial na interface entre o material e o vácuo, o suficiente para que os elétrons tenham uma probabilidade significativa de tunelar do sólido para o vácuo. A fim de se obter tais altos campos elétricos a partir de potenciais razoáveis, os emissores podem ter o formato de pontas, cujos raios de curvatura estejam no intervalo de décimos de angströms a alguns micrômetros.

Esse processo é descrito quantitativamente pela teoria de Fowler-Norheim (FN), nome dado em reconhecimento aos seus autores que explicaram o fenômeno com sucesso pela primeira vez em 1928 [1]. Para tal quantificação do fenômeno, é necessário calcular a densidade de corrente de emissão de campo em função do campo elétrico. Para tanto, determina-se a probabilidade de um elétron com certa energia e momento perpendicular à barreira tunelar a mesma. A densidade de corrente J é obtida integrando-se essa função de probabilidade de transmissão de elétrons, através da barreira multiplicada por uma função de suprimento de elétrons disponíveis dentro de uma faixa de energia. A primeira função é, na mecânica quântica, conhecida como coeficiente de transmissão de um elétron por uma barreira de potencial finita e pode ser obtida resolvendo-se a equação de Schrödinger unidimensional com as condições de contorno apropriadas, utilizando a aproximação semi-

clássica [2]. A segunda função dá a distribuição da população de elétrons pelos estados energéticos disponíveis, sendo obtida pela distribuição de Fermi-Dirac e pela densidade de estados de elétrons livres em uma caixa.

As principais hipóteses da teoria de FN são [3]:

1. O material metálico obedece à teoria de elétrons livres de Sommerfeld com as estatísticas de Fermi-Dirac;
2. A superfície do material é assumida plana, considerando-se um problema unidimensional;
3. O potencial dentro do material é considerado constante. Fora do material, a barreira potencial respeita o efeito do potencial da carga imagem, sendo que o campo externo aplicado não interfere nos estados dos elétrons dentro do material;
4. Os cálculos são feitos para uma temperatura $T = 0$ K.

A Figura II-1 mostra um diagrama com a energia potencial dos elétrons na superfície do material. A curva (a) mostra o formato da barreira na ausência de campo elétrico externo. A altura da barreira é igual à função trabalho do metal, ϕ , que é definida como a energia necessária para remover um elétron do nível de Fermi do metal para o nível do vácuo. A curva (b) corresponde ao formato da barreira potencial na presença de campo elétrico externo. Além da barreira se tornar triangular (mais estreita) nesse caso, a altura da barreira na presença do campo elétrico E é menor, resultando numa função trabalho efetiva $\Delta\phi$ dada pela Equação 2.1, onde e é a carga elementar e ϵ_0 a permissividade do vácuo [4].

$$\Delta\phi = \left(\frac{eE}{4\pi\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.1)$$

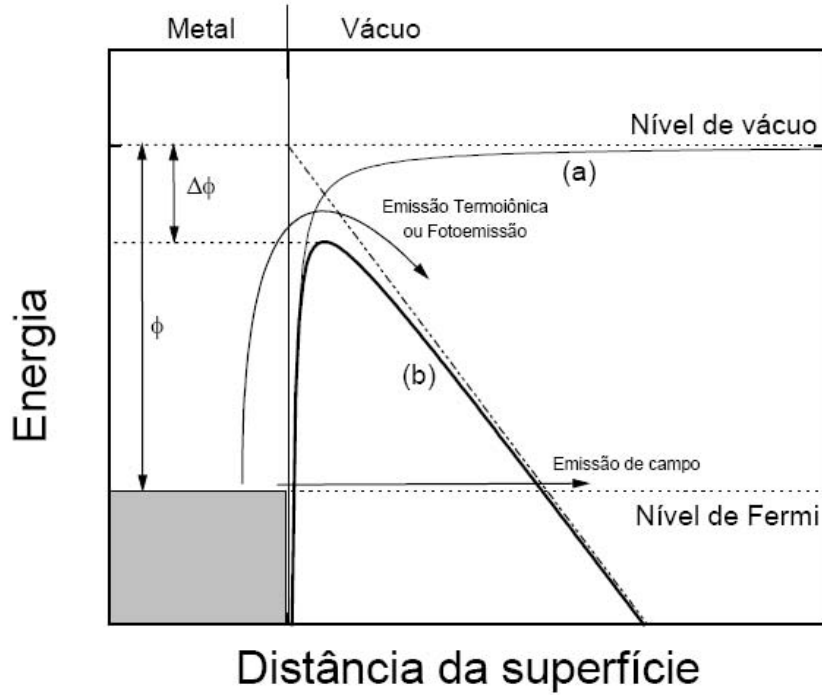


Figura II-1. Diagrama da energia potencial dos elétrons da superfície de um metal. A curva (a) representa a barreira de potencial sem campo elétrico aplicado e a curva (b), a barreira depois de se aplicar um campo elétrico na superfície do metal.

Conhecendo o formato da barreira potencial, calcula-se a probabilidade do elétron com determinada energia atravessar a barreira, como mencionado anteriormente. A densidade de corrente de tunelamento pode ser expressa pela Equação 2.2 que é conhecida como equação de Fowler-Nordheim

$$J = \frac{e^3 E^2}{8\pi h \phi t^2(y)} \exp\left(\frac{-8\pi(2m)^{1/2} \phi^{3/2}}{3heE} v(y)\right), \quad (2.2)$$

onde $y = \Delta\phi/\phi$, com $\Delta\phi$ dado pela Equação 2.1, h é a constante de Planck, m é a massa do elétron e $t(y)$ e $v(y)$ são as funções elípticas de Nordheim [5]. Em uma primeira aproximação $t^2(y) = 1,1$ e $v(y) = 0,95 - y^2$ [6]. Substituindo essas aproximações na Equação 2.2 juntamente com a Equação 2.1 e os valores das constantes fundamentais, obtemos

$$J = 1,42 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp\left(\frac{10,4}{\phi^{1/2}}\right) \exp\left(\frac{-6,44 \times 10^7 \phi^{3/2}}{E}\right), \quad (2.3)$$

onde J é dado em A/cm^2 , E em V/cm e ϕ em eV . A Equação 2.3 aplica-se à temperatura 0 K, no entanto, pode-se mostrar que o erro envolvido no uso dessa equação para temperaturas moderadas ($\sim 300 \text{ K}$) é desprezível [7].

É comum também, o uso de uma forma simplificada da equação de FN cuja dedução abdica-se da suposição da carga imagem em primeira aproximação (como foi feito no trabalho original de Fowler e Nordheim). A presença da carga imagem torna a barreira já triangular, devido à presença do campo elétrico externo, arredondada. Dessa forma, a Equação 2.3 perde o primeiro termo exponencial e as constantes sofrem uma pequena correção, resultando numa equação mais simples:

$$J = 1,54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\phi} \exp\left(\frac{-6,83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{E}\right). \quad (2.4)$$

Essa equação foi denominada por Forbes [8] equação de FN elementar, em oposição às outras duas versões por ele classificadas que receberam os nomes de equação de FN padrão (Equação 2.3) e equação de FN generalizada. Esta última origina diversas formas da equação de FN que derivam de outras aproximações e suposições.

A teoria de campo para semicondutores também pode ser desenvolvida com base na teoria para os metais. A diferença entre os metais e os semicondutores é a estrutura de suas bandas de energia. Enquanto para os metais o nível de Fermi encontra-se dentro da banda de condução, para os semicondutores ele está na região proibida (*gap*), entre a banda de valência e a banda de condução.

O equivalente à função trabalho para os semicondutores é a eletroafinidade, definida como a energia necessária para um elétron ir do fundo da banda de condução até o nível do vácuo ($E_{\text{vácuo}}$). A presença de estados de superfície e a penetração do campo elétrico no interior do semicondutor provocam o encurvamento de banda (*band bending*), que é a redução da energia do fundo da banda de condução nas regiões mais próximas à superfície.

Pela Figura II-2, pode-se notar que o preenchimento dessa região se torna mais fácil para os elétrons. Na equação de FN, a função trabalho é então substituída pela quantidade $\chi - \delta$, onde χ é a eletroafinidade e δ , a diferença entre a energia do fundo da banda de condução encurvada e a energia do nível de Fermi (E_F).

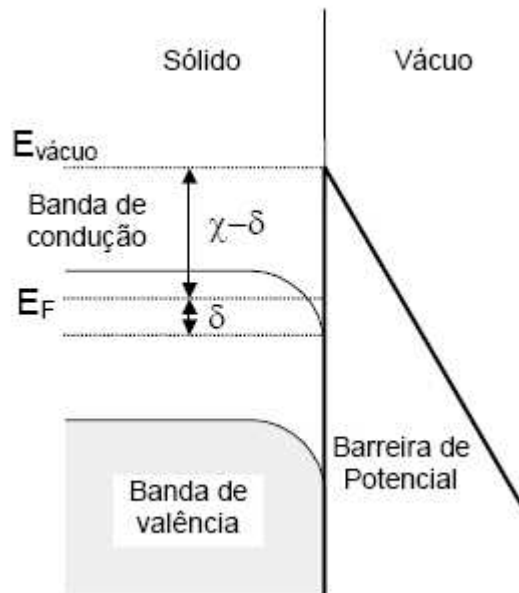


Figura II-2. Diagrama de bandas na região próxima à superfície para um semicondutor quando submetido a um campo elétrico.

A injeção de elétrons na banda de condução de um semicondutor ocorre através do aquecimento ou da dopagem do tipo N. No caso da emissão de campo, a dopagem é um meio mais interessante, justamente por ser um método de emissão que acontece sem o fornecimento de energia.

Uma das suposições que fundamentam as Equações 2.3 e 2.4 é que as superfícies dos materiais são planas, mas isso dificilmente ocorre. Em geral, as superfícies são irregulares, com saliências ou pontas que fazem com que a área de emissão não seja uniforme. Atenção a esse fato deve ser dada às estruturas de geometria não plana, como nanotubos de carbono, que macroscopicamente têm a aparência de pó e microscopicamente têm a forma de cilindros muito finos que podem estar distribuídos aleatoriamente.

Se a interface do material com o vácuo apresenta formas pontiagudas ou alguma superfície de raio de curvatura muito pequeno, as linhas de campo se concentram nessa

região originando campos localizados muito intensos. Conseqüentemente, a corrente de emissão será maior nesses pontos. Portanto, fatores geométricos podem modificar o campo elétrico aplicado, que localmente será dado por:

$$E = \beta E_0 \quad (2.5)$$

onde E é o valor do campo efetivo na superfície do sólido, E_0 é o campo elétrico macroscópico aplicado, no caso de uma configuração de um capacitor plano, pela razão entre a tensão V aplicada entre duas placas planas paralelas e a distância d que as separa ($E_0 = V/d$), e β é o chamado fator de enriquecimento do campo (*field enhancement factor*). Esse parâmetro é muito importante para avaliar a capacidade emissora de uma amostra. Será adotada a definição em que β é considerado adimensional.

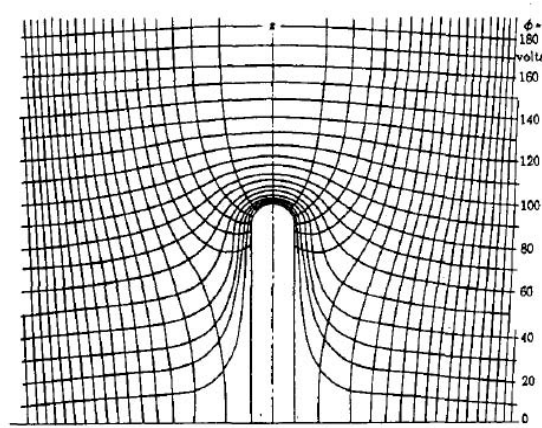


Figura II-3. Distribuição do campo elétrico microscópico em torno de uma forma cilíndrica, como a de um nanotubo.

Em uma análise mais rigorosa, não se deve fazer a simples substituição da Equação 2.5 na Equação 2.4, pois os valores de densidade de corrente podem se tornar menores do que os obtidos experimentalmente [9]. Como o enfoque do trabalho não é nessa área, considera-se satisfatória essa aproximação. Portanto, a expressão que descreve a emissão de campo de um sólido metálico é dada por:

$$J = 1,54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 E_0^2}{\phi} \exp\left(\frac{-6,83 \times 10^7 \phi^{3/2}}{\beta E_0}\right). \quad (2.6)$$

A Equação 2.6 relaciona as grandezas densidade de corrente (J) e campo elétrico macroscópico (E_0), mas na prática as medidas são feitas das variáveis corrente (I) e tensão aplicada entre os eletrodos (V). Para possibilitar as análises a partir dessa equação, é necessário deixá-la em função dessas grandezas. Simplificando-se a Equação 2.6:

$$I = aV^2 \exp\left[\frac{-b}{V}\right], \quad (2.7)$$

com $I = JA$, e a e b dados por

$$a(\phi, \beta, A, d) = 1,54 \times 10^{-6} \frac{A\beta^2}{d^2 \phi} \quad (2.8)$$

$$b(\phi, \beta, d) = 6,83 \times 10^7 \frac{d\phi^{3/2}}{\beta} \quad (2.9)$$

Passando o termo V^2 para o lado esquerdo e tomando o logaritmo natural da Equação 2.7, obtém-se:

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln(a) - b\left(\frac{1}{V}\right). \quad (2.10)$$

Essa equação descreve uma reta no gráfico de $\ln(I/V^2)$ x $1/V$ (gráfico de FN) e é utilizada para validar a equação de FN, ou seja, confirmar que o fenômeno observado pode ser descrito pelo modelo de emissão de campo por tunelamento de elétrons. Se os dados experimentais confirmarem esse comportamento, pode-se obter o valor dos parâmetros a e b da Equação 2.7, sendo $\ln(a)$ o coeficiente linear e b o coeficiente angular da reta. Esses parâmetros ainda dependem de outras variáveis que devem ser obtidas de outras formas.

A dependência linear de $\ln(I/V^2)$ x $1/V$ só é esperada se a densidade de corrente emitida for muito menor que a densidade de corrente limite, $J_{lim} = e n \mu_n E / \varepsilon$, onde μ_n é a mobilidade do elétron e n é a concentração de elétrons. Quando $J \approx J_{lim}$, aparece uma região de saturação da corrente de emissão [10]. Nesse caso, é possível identificar duas regiões no gráfico de FN. A origem desse comportamento dual na região de altos campos aparentemente se deve a efeitos de carga espacial, presença de defeitos na ponta do emissor (ou mudanças na densidade local de estados), interação entre tubos vizinhos, absorção ou dessorção de gases na superfície durante o processo de emissão [11].

A corrente de emissão é fortemente dependente do fator de enriquecimento β e da função trabalho ϕ . Admitindo-se um valor para a função trabalho ϕ , por exemplo, 5 eV, o valor assumido para a grafite e, conseqüentemente, para os nanotubos de carbono [12], calcula-se o valor do fator de enriquecimento β pelo ajuste linear do gráfico de FN, como citado anteriormente. Na Figura II-3, é possível observar como ambos os parâmetros afetam a densidade de corrente de emissão.

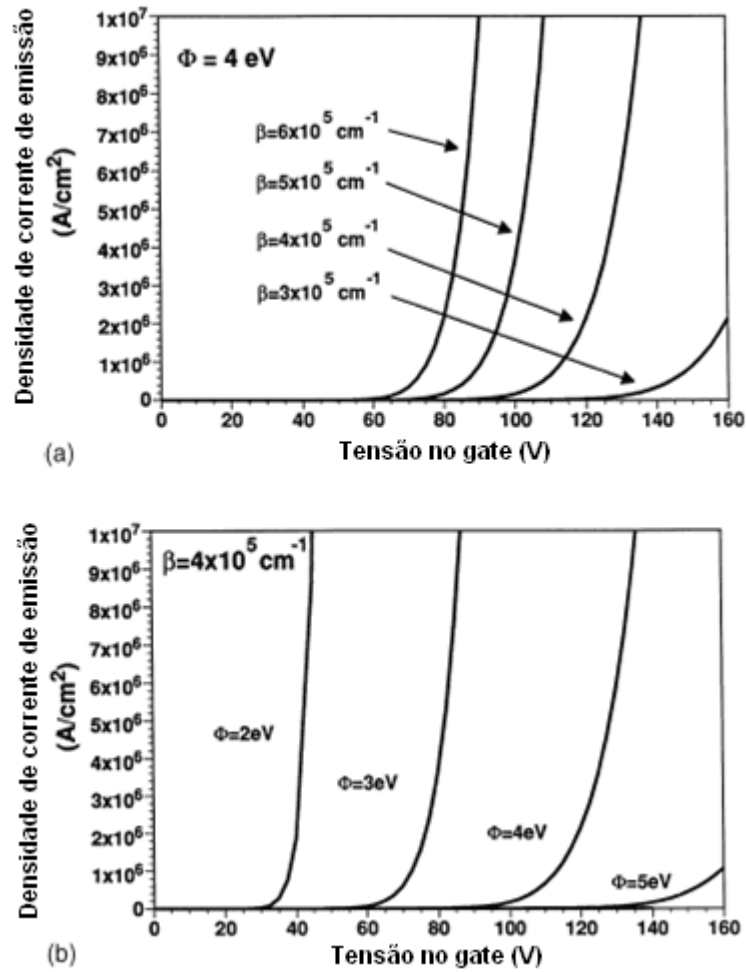


Figura II-4. Gráficos da densidade de corrente de emissão em função da tensão aplicada para (a) um valor fixo de $\phi = 4 \text{ eV}$ e valores diversos de β e, (b) um valor fixo de $\beta = 4 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ e valores variáveis de ϕ .

2.2 Aplicações do fenômeno de emissão de campo

O efeito de emissão de campo em si, é investigado desde o começo do século passado, mas somente com o advento das modernas técnicas de microfabricação foi possível a concretização de microdispositivos baseados nesse fenômeno.

O conceito de matrizes de emissão de campo (do inglês, *field emission array* – FEA) foi introduzido no começo da década de 1960, quando Shoulders propôs dispositivos que funcionariam com fontes de emissores de campo microfabricadas [13]. Esse conceito foi colocado em prática por Spindt em 1968. Os emissores do tipo Spindt denotam os FEAs que consistem em pontas finas de metal (geralmente Mo, W ou Si) juntamente com um eletrodo de porta e uma camada isolante que são preparados por litografia.

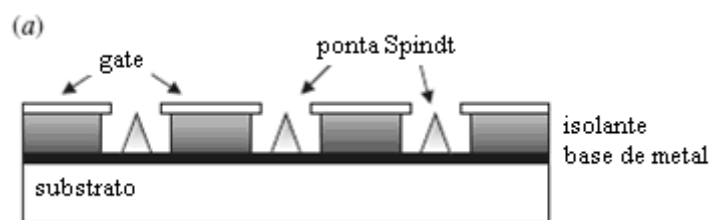


Figura II-5. Estrutura de um emissor de campo do tipo Spindt.

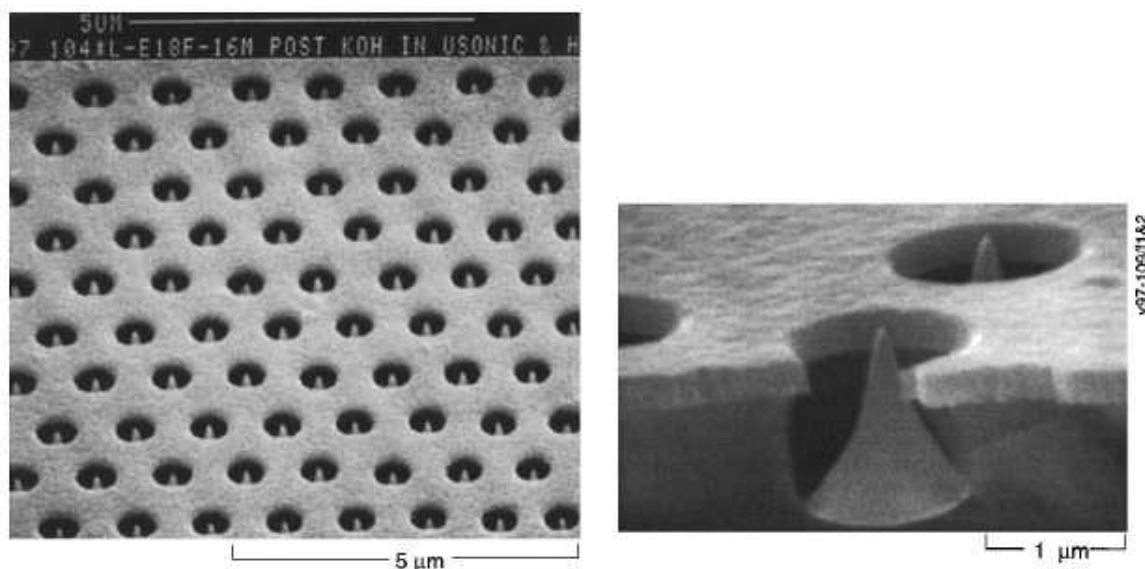


Figura II-6. Imagens de MEV de FEA do tipo Spindt [14].

A princípio, o molibdênio foi utilizado como substrato, mas como o silício é a potência da indústria de circuitos integrados, os FEAs também passaram a ser produzidos a partir dele. Em 1972, FEAs feitos com silício foram demonstrados por Thomas [15].

Em 1985, a microeletrônica de vácuo passou a crescer mais aceleradamente quando, na França, foi apresentado um trabalho que usava a tecnologia desenvolvida por Spindt em

um display – mostrador de vídeo – de tela plana [16]. A 1ª Conferência Internacional de Microeletrônica de Vácuo (IVMC – *Internacional Vacuum Microelectronics Conference*) aconteceu em 1988 e desde então, é realizada anualmente. Nos primeiros anos desse evento, a dedicação maior foi dada à caracterização e entendimento dos FEAs do tipo Spindt e suas aplicações práticas. A partir de 1994, houve o aumento do interesse por FEDs (*field emission displays*) liderado por empresas como Pix-Tech e Candescent Technologies e as atenções se voltaram à busca por novos materiais emissores. Nanotubos de carbono e diamante passaram a atrair bastante interesse como emissores.

Com o aumento da informatização nas últimas décadas, a importância dos displays foi crescentemente reconhecida. Nesse sentido, FED destaca-se como um display de tela fina promissor e um provável substituto do CRT (*cathode ray tube*).

Um FED é um dispositivo eletrônico a vácuo com muitas semelhanças aos VFD (*vacuum fluorescent display*) e CRT, mostrados na Figura II-6. Da mesma forma que nas montagens citadas, a imagem em um FED é criada colidindo-se elétrons provenientes de um catodo em uma tela recoberta com fósforo. Assim, a energia cinética dos elétrons é parcialmente convertida em luz pelo processo de catodoluminescência.

Em um CRT, a fonte de elétrons é composta por até três catodos termiônicos. Um conjunto de bobinas defletoras eletromagnéticas varre o feixe de elétrons pela tela de fósforo, que é tipicamente mantida em um potencial de 15 – 30 kV.

Em um FED, a fonte de elétrons consiste numa matriz ordenada de milhões de emissores a frio (FEA). Essa estrutura de emissores é posicionada muito próxima (0,2 – 2 mm) da placa de fósforo e é alinhada para que cada pixel da tela tenha um determinado conjunto de emissores para si. Além do catodo e anodo, um FED ainda contém: espaçadores cerâmicos para prevenir que a estrutura colapse abaixo da pressão atmosférica; uma moldura revestida de ambos os lados com vidro de baixa fusão; uma armadilha (*getter*) usada para remover os gases residuais dentro do sistema; controladores de colunas e fileiras e uma fonte de alimentação para o anodo.

Com a promessa de um melhor desempenho a um menor custo, várias empresas que não estavam envolvidas na produção de LCDs (*liquid crystal displays*) se atraíram pelos FEDs, almejando ultrapassar essa tecnologia.

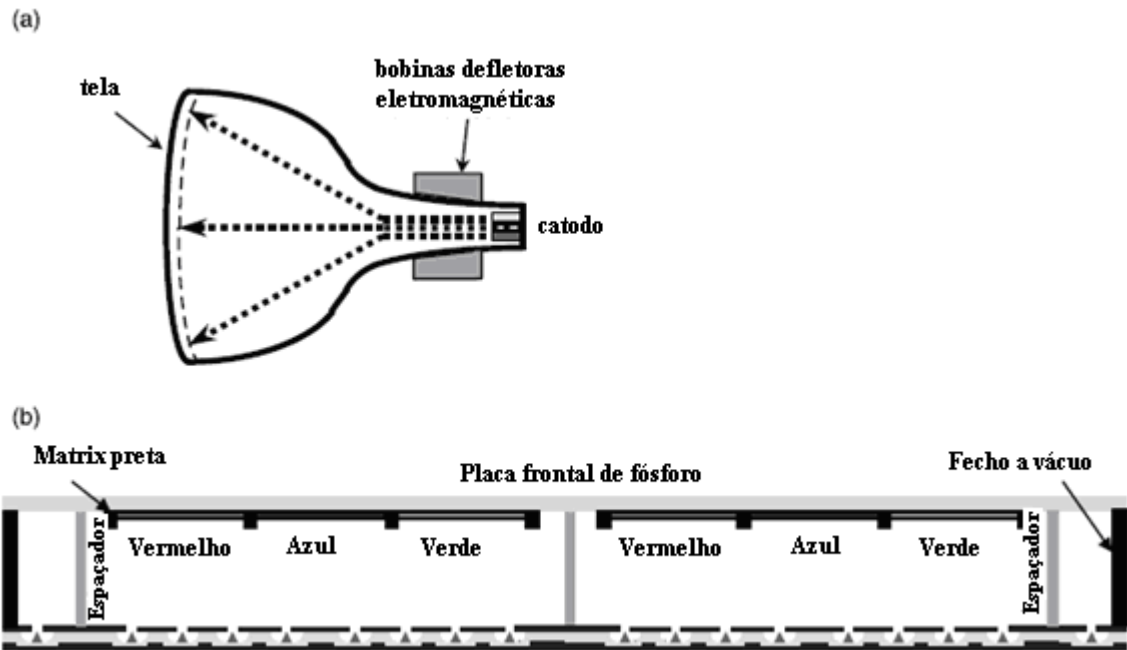


Figura II-7. CRTs e FEDs possuem muitas características em comum: o encapsulamento de vidro a vácuo; o anodo recoberto por fósforo e o catodo fonte de elétrons. Em (a), o CRT com os feixes de elétrons defletidos pelas bobinas eletromagnéticas varrendo a tela. Em (b), um FED, os elétrons saem do catodo para colidirem com a camada de fósforo. Catodo e anodo estão precisamente alinhados e distantes apenas alguns milímetros [17].

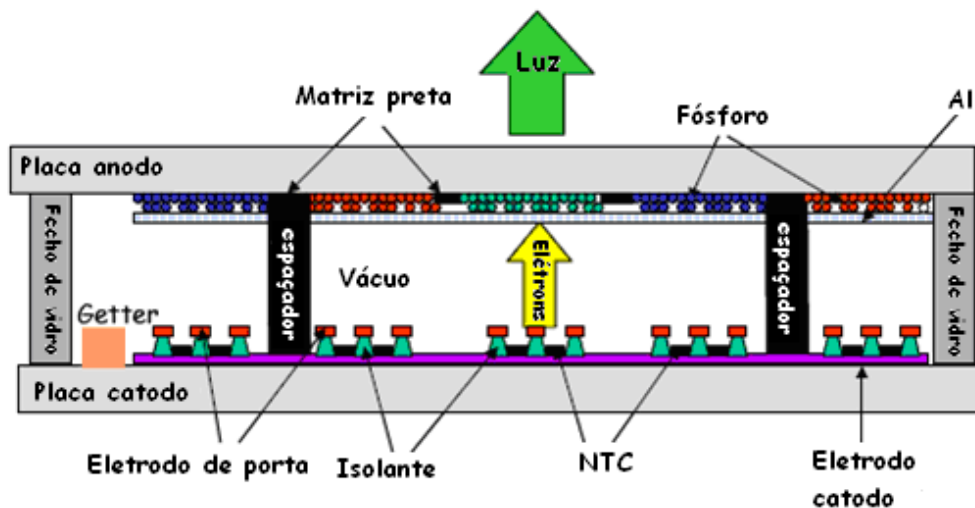


Figura II-8. Corte transversal de um FED. A placa anodo possui pixels de fósforo RGB.

Alguns dos desafios encontrados pelas companhias na fabricação de FEDs são: a produção de fósforos apropriados para displays que usem anodos de baixa voltagem ($V_{\text{anodo}} < 1 \text{ kV}$) e o tempo de vida dos catodos associados a displays com anodos de alta voltagem ($V_{\text{anodo}} > 1 \text{ kV}$). Outros empecilhos no desenvolvimento dos FEDs:

- microfabricação de catodos;
- montagem do conjunto com precisão de micrômetros;
- empacotamento do sistema em vácuo;
- tecnologia de vácuo para manter a emissão de campo estável em um pequeno espaço;
- seleção de materiais adequados que ajudem a manter o alto vácuo;
- desenvolvimento de espaçadores que não influenciem na formação de imagens, etc.

Além disso, os LCDs e PDPs (*plasma display pannels*) aperfeiçoaram a qualidade e também o custo. Mais detalhes sobre as dificuldades de produção em massa do FEDs são discutidos em [18].

No entanto, as vantagens apresentadas pelos FEDs são diversas, como:

- espessura muito fina da tela ($\sim 2 \text{ mm}$);
- auto-emissivo;
- ausência de distorção de imagens;
- amplo ângulo de visão ($\sim 170^\circ$);
- resposta rápida da ordem de μs ;
- livre dos efeitos magnéticos;
- rápido início de operação;
- baixo consumo de energia em princípio porque a luz é emitida apenas na direção desejada.

O uso de novas fontes de elétrons como os nanotubos de carbono incentiva essa tecnologia. Além da menor voltagem limiar de emissão, os nanotubos também têm um baixo custo de produção via processos de impressão ou CVD.



Figura II-9. Imagem de um filme em um FED de nanotubos de carbono de 5 pol. (Samsung Advanced Institute of Technology) [19].

Além da aplicação como displays, o efeito de emissão de campo a partir de nanotubos de carbono também é aplicável como uma alternativa às atuais lâmpadas fluorescentes.

2.3 Lâmpadas

Luz e fontes de luz sempre desempenharam um papel muito importante no cotidiano da humanidade. O homem primitivo adorava fontes de luz como divindades, como o sol e as estrelas. O Deus-sol era chamado Ra para os egípcios. Da mesma forma, as civilizações americanas inca, asteca e maia também adoravam o sol. A luz esteve sempre ligada a outros significados além de meios para a visão e iluminação. Na antiguidade, o homem usava luz originalmente em forma de fogueiras, seguidas pelo uso de lâmpada de óleo e velas. Hoje em dia é impraticável conceber a civilização moderna sem o uso da energia elétrica, inclusive para as fontes de luz.

Thomas Edison inventou a primeira lâmpada elétrica em 1879, utilizando um filamento de carvão inserido em um bulbo com vácuo. Esse dispositivo converte energia

elétrica em energia luminosa e energia térmica. Quanto maior a temperatura do filamento, mais energia na região do visível é emitida e melhor o desempenho da lâmpada. O formato espiralado do filamento também melhora o desempenho da lâmpada. Atualmente, o material utilizado para o filamento é o tungstênio, que tem ponto de fusão elevado e baixa taxa de sublimação. Para diminuir seu desgaste, o bulbo da lâmpada é preenchido com gases inertes, comumente nitrogênio e argônio. A grande desvantagem das lâmpadas incandescentes é que 90% da sua energia é perdida na forma de calor, já que essa consequência não faz parte do seu propósito. A sua duração média é 800 a 1000 horas.



Figura II-10. *Lâmpada incandescente típica.*

Uma lâmpada halógena emite mais luz que uma lâmpada incandescente de mesma voltagem e sua durabilidade é de 2000 a 3000 horas. Esta lâmpada consiste em um bulbo com um filamento de tungstênio e gases como o bromo ou iodo. Ao aquecer, o tungstênio evapora, mas combina-se com o gás e depois novamente decompõe-se sendo depositado de volta no filamento. Dessa forma pode funcionar a temperaturas maiores sem o desgaste do filamento.

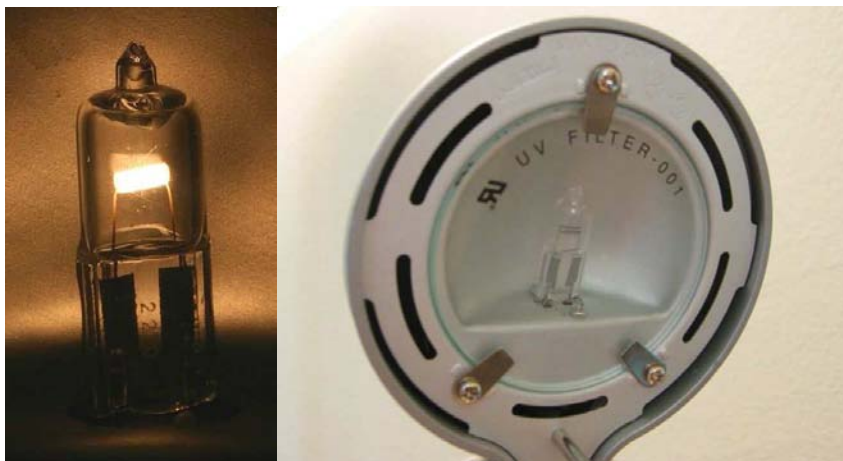


Figura II-11. Modelos mais comuns de lâmpadas halógenas.

As lâmpadas fluorescentes são lâmpadas de descarga elétrica, nas quais a luz é produzida pela luminescência dos fósforos ativados pela energia ultravioleta da descarga. Geralmente em forma de bulbo tubular longo, essa lâmpada contém vapor de mercúrio a baixa pressão e uma pequena quantidade de gás inerte que facilita a partida. O tubo é revestido com fósforo na sua parte interna. Essas lâmpadas já não apresentam a perda por calor e sua durabilidade é de 10.000 a 20.000 horas.



Figura II-12. Lâmpadas fluorescentes em seu formato tubular.

As lâmpadas fluorescentes existem na sua forma compacta também. Essas, comparadas às lâmpadas incandescentes de mesma voltagem, produzem quatro vezes mais luz e duram cerca de 10.000 horas.



Figura II-13. *Lâmpadas fluorescentes compactas.*

As principais desvantagens deste tipo de tubos são: a intensidade da luz é limitada a $\sim 10.000 \text{ cd/m}^2$; sua capacidade de controle de intensidade é fraca e contém mercúrio, uma substância tóxica que será proibida em alguns dispositivos eletrônicos na União Européia a partir de 2008.

Uma solução alternativa às habituais lâmpadas fluorescentes teria, portanto, um elevado potencial de mercado, desde que corrigisse os inconvenientes das lâmpadas atuais e ainda permanecesse barata, de tecnologia simples e energeticamente eficiente.

A lâmpada de emissão de campo tem como vantagens: ser livre de mercúrio, ter intensidade controlável, consumir menos energia e possuir longa vida útil.

Para montar uma lâmpada luminescente baseada na emissão de elétrons, revestida com fósforo na superfície interior de um tubo de vidro, o tubo tem que ser bombardeado homogeneamente com elétrons, como esquematizado na Figura II-13. Isto implica que uma camada condutora deve ser depositada abaixo ou sobre o fósforo para remover os elétrons eficientemente e o catodo deve ser cilíndrico, já que não é possível fornecer uma densidade de corrente que seja constante ao longo de toda a circunferência de um anodo cilíndrico com emissores depositados na sua superfície plana. Uma solução seria utilizar um fio fino, em que os elétrons são extraídos por aquecimento ou por emissão de campo [23], mas isso pode levar a uma falta de homogeneidade.

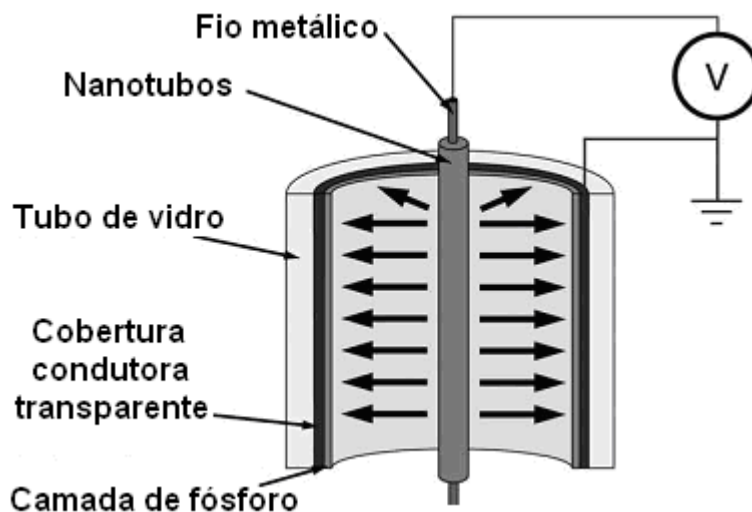


Figura II-14. Esquema do princípio de funcionamento de uma lâmpada luminescente de emissão de campo [24].

A iluminação fluorescente plana é frequentemente utilizada em LCDs como luz de fundo (BLU – *back light unit*), o que requer um alto brilho de pelo menos 5000 cd/m^2 , uma longa vida útil e alta uniformidade do brilho. Lâmpadas luminescentes de emissão de campo (L^2EC) planas, utilizando nanotubos de carbono como emissores, poderiam ser uma boa alternativa para esse tipo de aplicação.

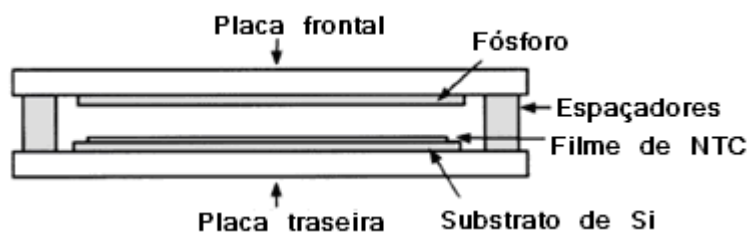


Figura II-15. Esquema de lâmpada luminescente em um painel plano [25].

2.4 Referências

- [1] R. H. Fowler, L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London A 119, 173 (1928).

- [2] J. W. Gadzuk, E. W. Plummer, *Rev. Mod. Phys.* 45, 487 (1973).
- [3] G. N. Fursey, *Field emission in vacuum microelectronics*, Springer (2005).
- [4] S. M. Sze, *Physics of Semiconductors Devices*, Wiley, New York (1981).
- [5] L. W. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London A* 121, 626 (1928).
- [6] I. Brodie, C. A. Spindt, *Adv. Electr. Electron Phys.* 83, 1 (1992).
- [7] R. Gomer, *Field emission and field ionization*, Harvard University Press, Cambridge, MA (1961).
- [8] R. G. Forbes, *Ultramicroscopy* 79, 11 (1999).
- [9] N. M. Miskovsky, J. He, P. H. Cutler, T. E. Feuchtwang, *Surf. Sci.* 246, 348 (1991).
- [10] L. M. Baskin, O. I. Lvov, G. N. Fursey, *Phys. Stat. Sol.* 47, 49 (1971).
- [11] S. K. Srivastava, V. D. Vankar, D. V. S. Rao, V. Kumar, *Thin Sol. Films* 515, 1851 (2006).
- [12] O. Gröning, O. M. Küttel, C. Emmenegger, P. Gröning, L. Schlapbach, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18, 665 (2000).
- [13] K. R. Shoulders, *Adv. Computers* 2, 135 (1961).
- [14] D. Temple, *Materials Science and Engineering R* 24, 185 (1999).
- [15] R. N. Thomas, H. C. Nathanson, *Appl. Phys. Lett.* 21, 384 (1972).
- [16] R. Meyer, A. Ghis, P. C. Rambaud, F. Muller, *Proc. Japan Display*, 513 (1986).
- [17] A. A. Talin, K. A. Dean, J. E. Jaskie, *Solid-State Electronics* 45, 963 (2001).
- [18] D. Engelsen, *Proc. LatinDisplay 2007*, (2007).
- [19] S. Itoh, M. Tanaka, *Proc. IEEE* 90, 514 (2002).
- [20] R. C. Ropp, *The chemistry of artificial lighting devices – lamps, phosphors, and cathode ray tubes*, Elsevier (1993).
- [21] A. A. M. B. Cotrim, *Instalações elétricas*, Makron Books do Brasil Editora, São Paulo (1992).
- [22] H. Creder, *Instalações elétricas*, Livros Técnicos e Científicos Editora S. A., Rio de Janeiro (1995).
- [23] R. A. Millikan, C. F. Eyring, *Phys. Rev.* 27, 51 (1926).
- [24] M. Croci, I. Arfaoui, T. Stöckli, A. Chatelain, J. M. Bonard, *Microelectronics Journal* 35, 329 (2004).
- [25] J. Chen, X. H. Liang, S. Z. Deng, N. S. Xu, *J. Vac. Sci. Technol. B* 21, 1727 (2003).

Capítulo III

Nanotubos de carbono dopados com boro ou nitrogênio

3.1 Nanotubos de carbono

O elemento carbono apresenta diversas formas de estrutura cristalina e morfológica com propriedades totalmente diferentes entre si. Algumas das formas mais conhecidas do carbono são: diamante, grafite, nanotubos, fibras, fulerenos e carbono amorfo (Figura III-1) [1-5].

O diamante possui estrutura tetraédrica e ligações tipo sp^3 . Já os materiais grafiticos, possuem um arranjo de átomos hexagonal (tipo “favo de mel”) e, portanto, suas ligações são tipo sp^2 . Além disso, existem algumas formas amorfas bastante estudadas, como o DLC (*diamond-like carbon*) [5]. Os carbonos amorfos são um misto de ligações sp^2 , sp^3 e sp^1 , podendo conter hidrogênio em sua estrutura.

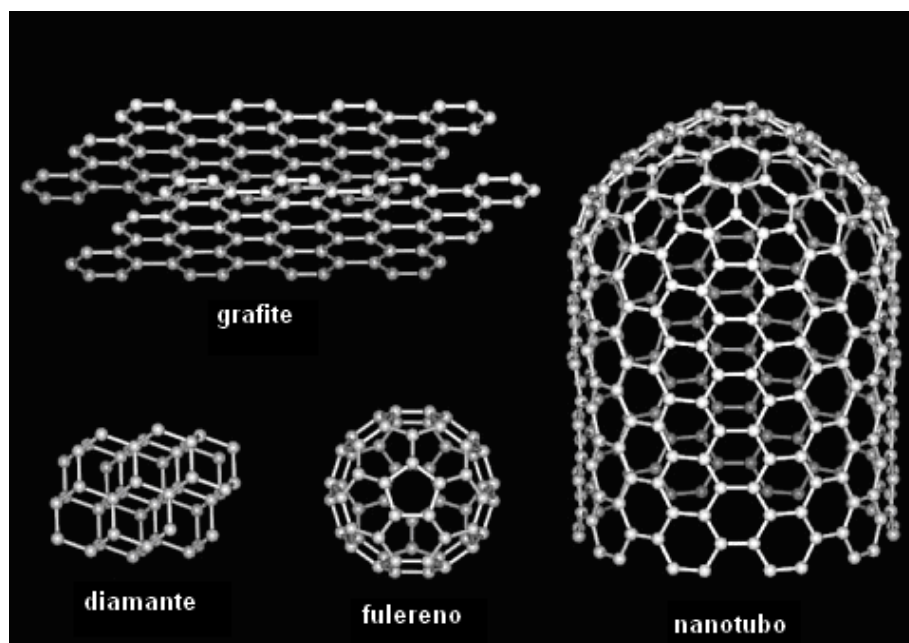


Figura III-1. *Formas principais do carbono.*

Nanotubos de carbono são uma nova forma estável do carbono que consistem em longos ($> 1 \mu\text{m}$) cilindros de grafite com diâmetros na escala nanométrica ($< 50 \text{ nm}$), como ilustrado na Figura III-2 [6]. Eles geralmente se classificam em: nanotubos de parede simples, *single-walled carbon nanotube* (SWNT) e nanotubos de paredes múltiplas, *multi-walled carbon nanotube* (MWNT) e são produzidos usando diferentes técnicas. Dentre elas, destacam-se as técnicas de descarga por arco elétrico entre dois eletrodos de carbono, ablação por laser usando alvos de carbono contendo catalisadores de Co/Ni, e a deposição química a partir da fase vapor (*chemical vapour deposition*, CVD), que utiliza diversos gases que contenham carbono [7, 8].

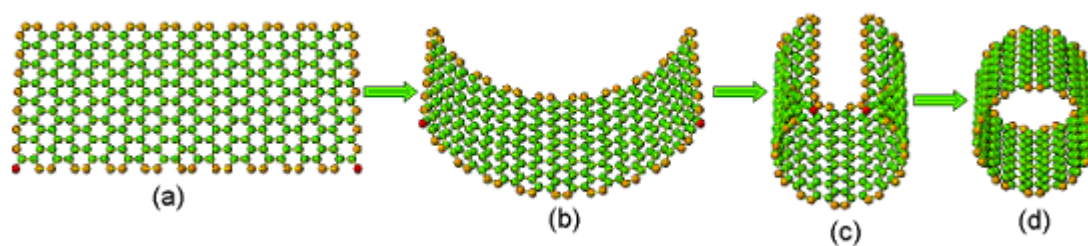


Figura III-2. Representação esquemática da formação dos nanotubos de carbono. (a) folha de grafeno, (b) e (c) folha de grafeno enrolando e (d) nanotubo de carbono formado.

Ambas as observações, tanto as teóricas como as experimentais, mostram que essas estruturas unidimensionais, os nanotubos de carbono, possuem propriedades físicas únicas [9-14]. Em particular, sua estabilidade química, alta resistência mecânica e sua geometria, que apresenta uma extraordinária razão entre largura e altura (*aspect ratio*), fazem dos nanotubos de carbono materiais naturalmente atraentes como emissores de elétrons.

Apesar da grande função trabalho ($\sim 5 \text{ eV}$) associada à grafite e aos nanotubos [15, 16], altas concentrações de campo elétrico podem ser induzidas nas pontas dos nanotubos e permitir que os elétrons superem sua barreira potencial e sejam emitidos para o vácuo, mesmo a baixos campos elétricos macroscópicos aplicados.

Embora as pontas dos nanotubos possam ser terminadas numa variedade de estruturas (hidrogênio ou outro elemento que tenha sido introduzido como dopante), com

diferentes raios de curvatura, altos fatores de enriquecimento de campo na faixa de $10^2 - 10^3$ ainda podem ser atingidos, inclusive excedendo o valor encontrado para pontas metálicas de FEA (*field emission arrays*).

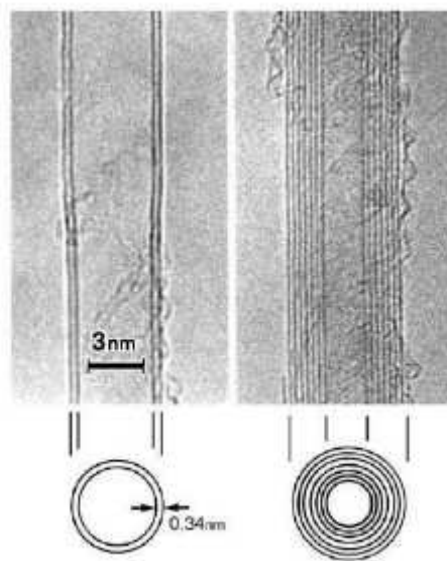


Figura III-3. Nanotubos de paredes múltiplas, com 2 e 7 paredes.

Embora as propriedades de emissão reportadas para os nanotubos variem, dependendo da composição do nanotubo e da distribuição de seus tamanhos na amostra analisada, suas propriedades de emissão são excelentes independente da estrutura (parede simples ou parede múltipla), orientação (crescido aleatoriamente ou altamente alinhado) ou método de preparação (arco elétrico, ablação por laser ou CVD).

A emissão dos nanotubos provavelmente origina-se das suas pontas. Como mostrado na Figura III-4, os nanotubos classificam-se entre os melhores emissores de campo de carbono, com emissão de campo ocorrendo a baixos valores de tensão aplicada e gerando altas densidades de corrente.

Nanotubos podem emitir individualmente e de forma estável até $1 \mu\text{A}$ [17]. A densidade de corrente de filmes orientados aleatoriamente atinge usualmente 1 A/cm^2 podendo chegar a 4 A/cm^2 [18]. Essas são as maiores densidades de corrente de emissão já reportadas para qualquer emissor de carbono. Após operar em densidades de corrente tão

altas, a emissão permaneceu potente sem degradação estrutural aparente ou danos na superfície dos filmes.

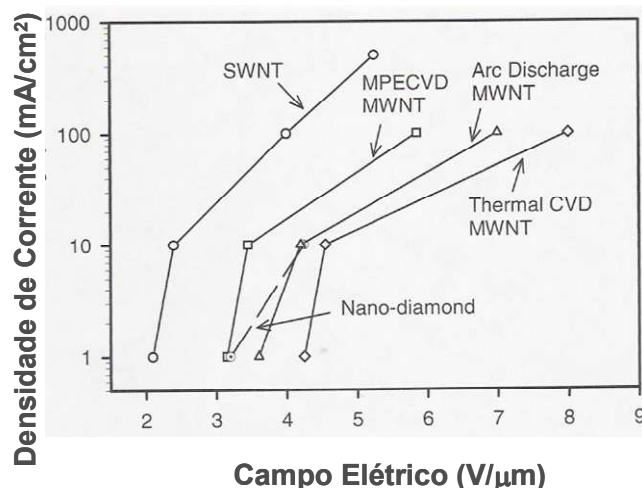


Figura III-4. Densidade de corrente de emissão versus campo elétrico aplicado para uma variedade de emissores de nanotubos de carbono assim como para emissores de nanodiamante.

3.1.1 Diferentes aplicações para nanotubos de carbono

Diferentes aplicações que não envolvam a emissão de elétrons são promissoras para os nanotubos de carbono. Estes podem ser utilizados como pontas para técnicas de microscopia como a Microscopia de Força Atômica ou a Microscopia de Tunelamento por Varredura em virtude da sua excepcional resistência mecânica. Uma alta resolução é conseguida em consequência da sua dimensão nanométrica e ponta bem definida. Também pela sua razão única entre largura e altura, um nanotubo pode alcançar regiões profundas fornecendo melhores imagens topográficas.

Sensores de nanotubos também podem ser desenvolvidos visto que, expostos a moléculas gasosas, a resistência elétrica de um nanotubo é alterada significativamente. Esses sensores apresentam uma resposta rápida e alta sensibilidade [19].

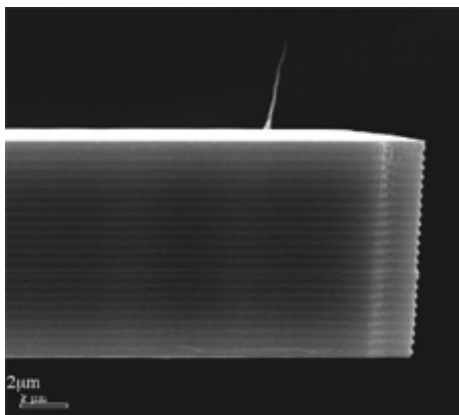


Figura III-5. *Imagem de um nanotubo para aplicação como ponta de microscopia.*

3.2 Dopagem dos nanotubos de carbono

Dopagem é um termo que, a princípio, refere-se ao processo que consiste em introduzir, num semiconductor, pequenas quantidades de impurezas (doadoras e/ou aceitadoras). Esse termo pode ser expandido para definir simplesmente a incorporação de átomos de diferente natureza na estrutura do material a ser dopado.

Boro e nitrogênio são dois dos poucos elementos capazes de dopar substitucionalmente estruturas gráficas [20]. Acredita-se que a inclusão de átomos de boro, nitrogênio ou fósforo podem melhorar as propriedades eletrônicas dos nanotubos de carbono por oferecerem elétrons ou buracos à estrutura [21].

A dopagem substitucional em nanotubos de carbono, por átomos como B ou N [22] é vista como uma forma eficiente de funcionalização dos nanotubos. Nesses casos, os tubos tornam-se altamente reativos, interagindo, inclusive, com moléculas antes totalmente inertes aos nanotubos de carbono puro.

Uma potencial aplicação dos nanotubos de carbono funcionalizados dessa forma, seria para remoção de gases [23-25] e moléculas tóxicas [26] de ambientes e portadores de moléculas biológicas. São reportadas aplicações para os nanotubos dopados como armazenamento de lítio em nanotubos com nitrogênio [27] e armazenamento de hidrogênio para nanotubos dopados com boro [28].

A dopagem dos nanotubos de carbono com boro e nitrogênio os torna semicondutores do tipo p e do tipo n, respectivamente [29]. Nanotubos de carbono dopados com boro parecem exibir emissão de campo elevada devido a presença dos átomos de B na ponta dos nanotubos [30], enquanto nanotubos de carbono alinhados dopados com nitrogênio mostram tensão mais baixa e densidade de corrente maior que nanotubos de carbono puros [31].

3.3 Preparação das amostras pelo método CVD

Para este trabalho, foi utilizada a técnica de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente (HFCVD – *Hot Filament Chemical Vapour Deposition*) para o crescimento das amostras de nanotubos de carbono dopados e não-dopados. As vantagens apresentadas por esse método incluem o fato dele ser mais simples e econômico do que as outras técnicas citadas, utiliza temperatura moderada e pressão subatmosférica e podem ser usados diversos hidrocarbonetos e vários substratos para o crescimento dos nanotubos.

O método CVD consiste na decomposição química de gases que contenham pelo menos um tipo de molécula com carbono (como metano, etano, etanol, etc) sobre um metal catalisador em atmosfera inerte. Esses gases precursores fornecem os átomos de carbono que serão os constituintes dos nanotubos. Os hidrocarbonetos, ao entrarem em contato com o filamento quente, dissociam-se em radicais e também em átomos de hidrogênio; os primeiros depositam-se no substrato, enquanto os últimos são eliminados por exaustão [32-34].

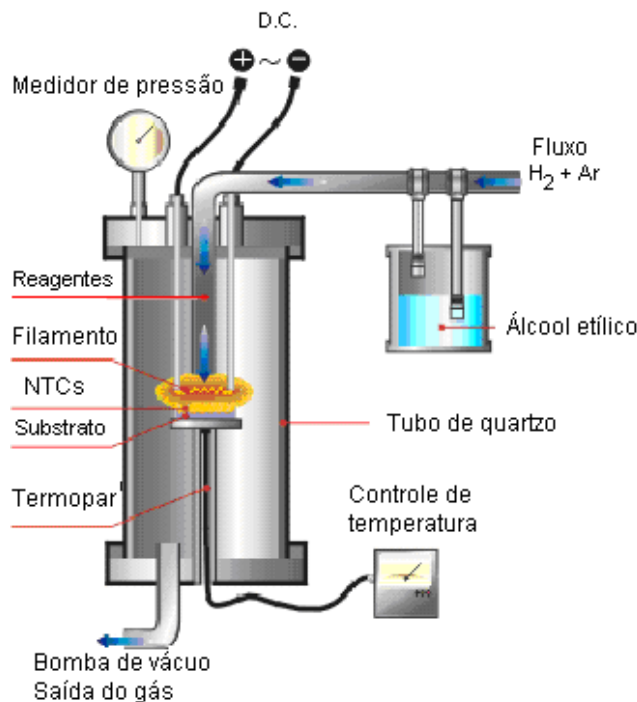


Figura III-6. Ilustração da câmara CVD usada para o crescimento dos nanotubos de carbono.

Para o crescimento das amostras com boro, a câmara de reação foi alimentada por uma mistura de vapor de etanol (C_2H_5OH , 0,5% vol.) dopado com boro, diluído em hidrogênio (34,5% vol.) e argônio (65% vol.). A fonte de boro foi feita dissolvendo-se B_2O_3 em água/etanol no reservatório de alimentação antes do início do processo.

A concentração de boro-carbono (B/C) no sistema de alimentação foi de 5000 ppm. Um fluxo total de cerca 100 centímetros cúbicos por minuto (sccm) e uma pressão total de cerca de 20 Torr foram mantidos. A temperatura de deposição foi ajustada a 800 K e medida por um termopar posicionado na parte de baixo do substrato. Amostras não dopadas também foram preparadas para comparação.

Os substratos usados foram de cobre polido (10 mm^2) com 0,5 mm de espessura, previamente cobertos com polietileno glicol (PEG). Essa cobertura foi feita mergulhando-se os substratos numa solução polimérica preparada por 1g de polietileno glicol diluído em 100 ml de etanol. Depois da secagem, a superfície dos substratos foi umedecida por 0,2 ml de acetona dopada com nitrato de níquel (10 g l^{-1}) e, então, colocada por 30 minutos na câmara do reator de filamento quente.

O mesmo procedimento foi usado para o crescimento das amostras com nitrogênio. A atmosfera onde ocorreu a reação foi composta por vapor de etanol (C_2H_5OH , 0,5% vol.), hidrogênio (14,5% vol.) e nitrogênio (85% vol.). Para essa dopagem, os substratos foram previamente cobertos com polianilina (PANI).

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento muito versátil, usado para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem facilmente interpretada. A versatilidade dessa técnica encontra-se na possibilidade de capturar e medir as diversas radiações provenientes das interações elétron-amostra. Essas interações revelam informações da amostra como composição, topografia, potencial eletrostático, campo magnético local, entre outras propriedades.

A superfície do material analisado é varrida por um feixe de elétrons. No momento em que os elétrons penetram na amostra, o processo de espalhamento determina quais são as informações obtidas. Portanto, é muito importante saber o volume da amostra em que ocorrem essas interações.

As interações elétron-amostra podem ser divididas em elásticas ou inelásticas. Nas interações elásticas, há mudança na trajetória do elétron, mas não na sua energia cinética. Nas interações inelásticas, também há uma transferência de energia do elétron primário (EP) para os átomos da amostra.

Uma das principais características da técnica de microscopia eletrônica de varredura é a possibilidade de obtenção de uma imagem com aparência tridimensional. Isso é uma consequência da sua elevada profundidade de foco, em razão da informação trazida pelo elétron que penetrou na amostra, ao sair dela. O elétron pode ser um elétron retroespalhado (ERE), com energia máxima igual a do elétron primário do feixe incidente e que nesse caso sofreu apenas uma única colisão. Se houve ionização dos átomos da amostra, seja pela

interação do feixe primário ou pela interação dos elétrons retroespalhados que estão voltando para a superfície, temos então, os elétrons secundários (ES).

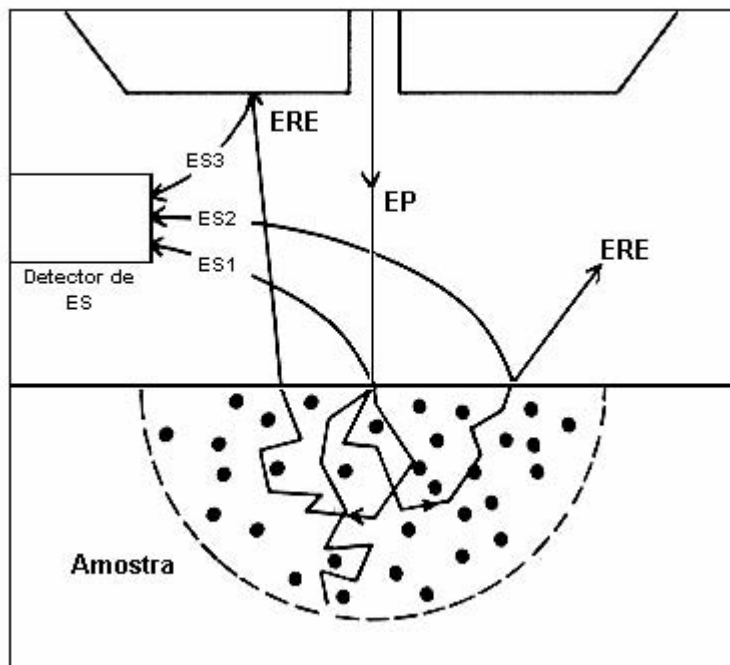


Figura III-7. Esquema da produção dos elétrons retroespalhados (ERE) e dos elétrons secundários (ES), sejam eles produzidos pelo elétron primário (ES1), pelos ERE (ES2) ou pela interação com a câmara (ES3) [35].

As análises morfológicas foram feitas por FESEM (*field emission scanning electron microscope*) em um microscópio JEOL JSM-6330F operado a 5 kV, 8 μ A.

As imagens para a dopagem com boro (Figura III-8) mostram que as amostras consistem em um emaranhado de nanotubos de paredes múltiplas de diâmetros da ordem de 30 - 100 nm. Aparentemente, os nanotubos não dopados apresentam diâmetros maiores.

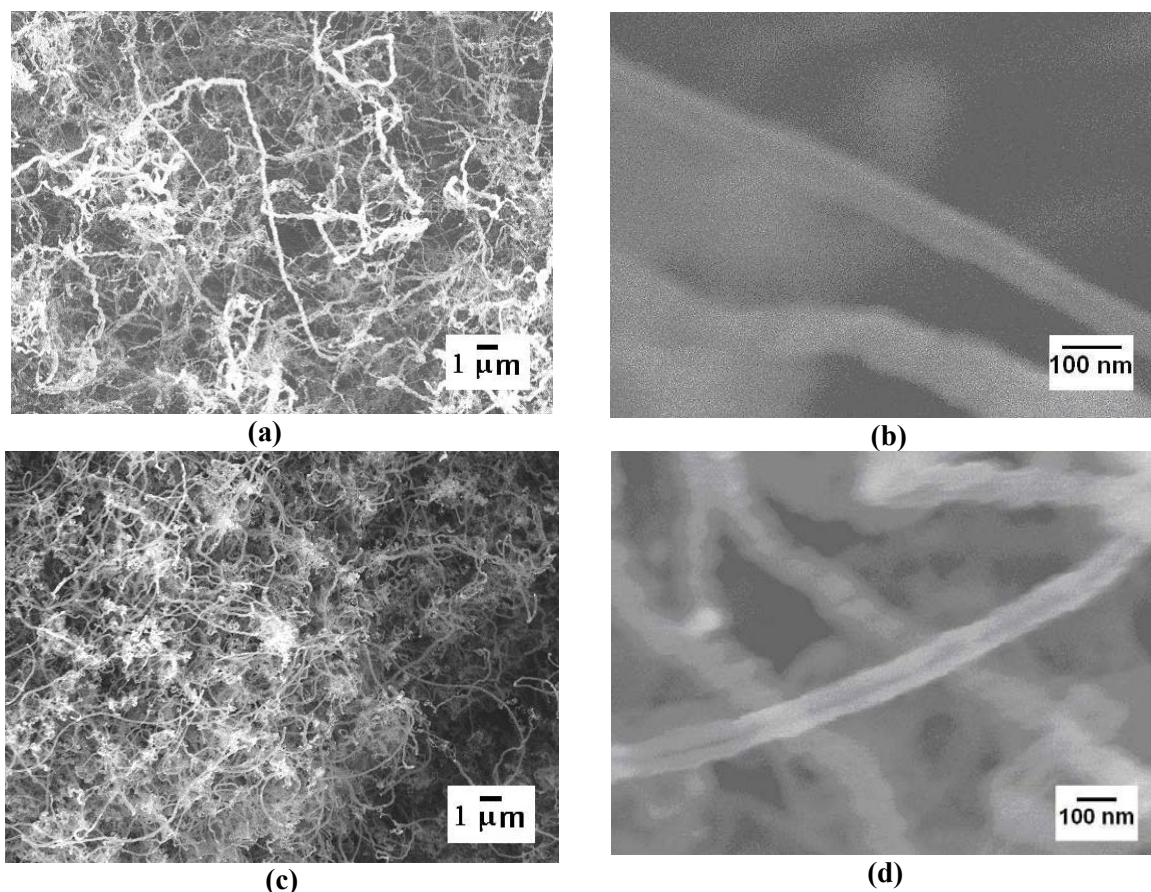


Figura III-8. *Imagens dos nanotubos não-dopados (a,b) e dopados com boro (c,d) em diferentes magnificações.*

Os nanotubos de carbono dopados com nitrogênio apresentam uma morfologia similar a uma flor (Figura III-9-c). Essa forma acontece, pois os nanotubos tendem a crescer a partir das imperfeições do substrato. A curvatura das imperfeições pode alterar a direção do campo elétrico local e mudar a orientação de crescimento dos nanotubos de carbono [36].

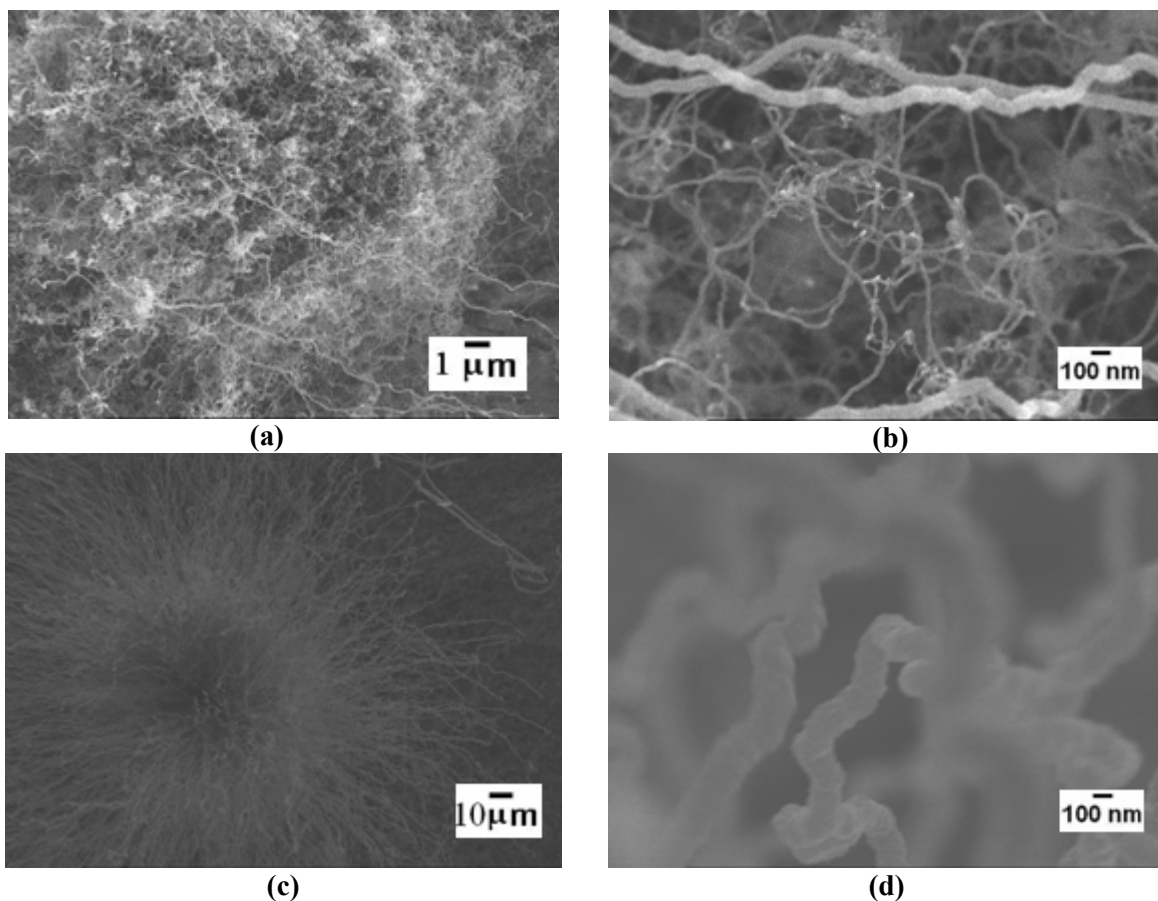


Figura III-9. *Imagens dos nanotubos não-dopados (a,b) e dopados com nitrogênio (c,d) em diferentes magnificações.*

3.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

A espectroscopia Raman consiste no espalhamento inelástico da luz pela matéria quando irradiada por luz monocromática (laser). Quando incidida uma luz monocromática de frequência ω_0 , a amostra não apenas espalha a radiação com a frequência original ω_0 (chamado espalhamento Rayleigh), como também origina radiação espalhada com frequências diferentes $\omega_0 \pm \omega_{\text{vib}}$ (espalhamento inelástico ou Raman), sendo que ω_{vib} é a frequência vibracional do material. Com essa informação, podemos criar uma impressão

digital espectroscópica para cada material, permitindo a identificação e semi-quantificação de cada espécie química.

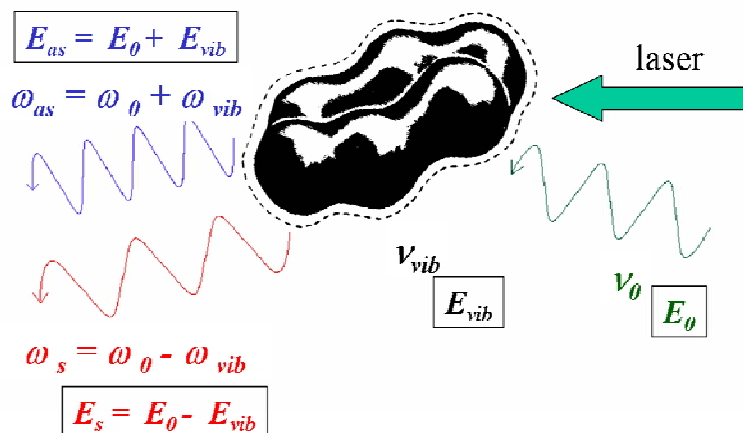


Figura III-10. Esquema da interação do laser com a matéria na técnica espectroscópica Raman.

A espectroscopia Raman é uma técnica amplamente utilizada para a caracterização de materiais carbonosos, identificando os tipos de ligações e fornecendo informações sobre o grau de desordem da rede cristalina.

Os espectros Raman de todos os materiais carbonosos exibem picos característicos na região entre 1000 e 1800 cm^{-1} para energia de excitação no visível e infravermelho. Para os materiais grafiticos, essa região é referente às bandas D, G e D', onde a banda G (1500 a 1600 cm^{-1}) é um modo de primeira ordem com simetria E_{2g} e as banda D (1200 a 1400 cm^{-1}) e D' (1600-1630 cm^{-1}) surgem devido a processos Raman de dupla ressonância.

Estudos prévios têm mostrado que essas bandas sofrem dispersão com a mudança do comprimento de onda da excitação laser, ou seja, as bandas D e D' variam sua posição no espectro. Thomsen and Reich [37] explicaram a dispersão da banda D pelos processos de dupla ressonância.

Os espectros Raman foram registrados a temperatura ambiente em um sistema Renishaw, usando laser de argônio para a excitação ($\lambda = 514,5 \text{ nm}$), numa potência de cerca de 6 mW.

O espectro Raman abaixo (Figura III-11) mostra as regiões de primeira, segunda e terceira ordens. O espectro (a) corresponde à amostra não-dopada e o espectro (b) à amostra dopada com boro.

Na região de primeira ordem, o espectro (a) mostra dois picos intensos em 1348 cm^{-1} e 1578 cm^{-1} , correspondentes ao pico de Desordem sp^2 (banda D) e ao pico de Grafite altamente orientada sp^2 modo E_{2g} (banda G). A banda D é menor comparada à banda G, indicando um alto grau de ligações C-C sp^2 , que correspondem aos nanotubos de carbono com boa cristalinidade.

Ainda na região de primeira ordem, o espectro (b) mostra a banda D em 1356 cm^{-1} e a banda G em 1576 cm^{-1} , com um ombro (D') em cerca de 1594 cm^{-1} . A banda D se mostra mais intensa comparada à banda G e a presença do ombro D' também indica baixo grau de ligações C-C sp^2 .

Na região de segunda ordem, ambos os espectros mostram um pico em $2691\text{-}2695\text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao segundo harmônico da banda D ($2 \times \text{D}$); um pequeno pico em $2932\text{-}2950\text{ cm}^{-1}$, que corresponde à soma das frequências das bandas D e G ($\text{D} + \text{G}$) e outro pequeno pico em $3203\text{-}3230\text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao segundo harmônico da banda G ($2 \times \text{G}$).

O espectro (a) apresenta, ainda, um pequeno pico em 2449 cm^{-1} , cuja origem não pôde ser definida claramente. Esse pico também foi identificado nos espectros de grafite altamente orientada produzida por pirólise, de nanotubos de carbono de parede múltipla preparados pela técnica de descarga por arco elétrico e em processos de crescimento de C_{60} [38].

Finalmente, na região de terceira ordem, ambos os espectros apresentam um pico em $4283\text{-}4289\text{ cm}^{-1}$, que corresponde às frequências ($2 \times \text{D} + \text{G}$).

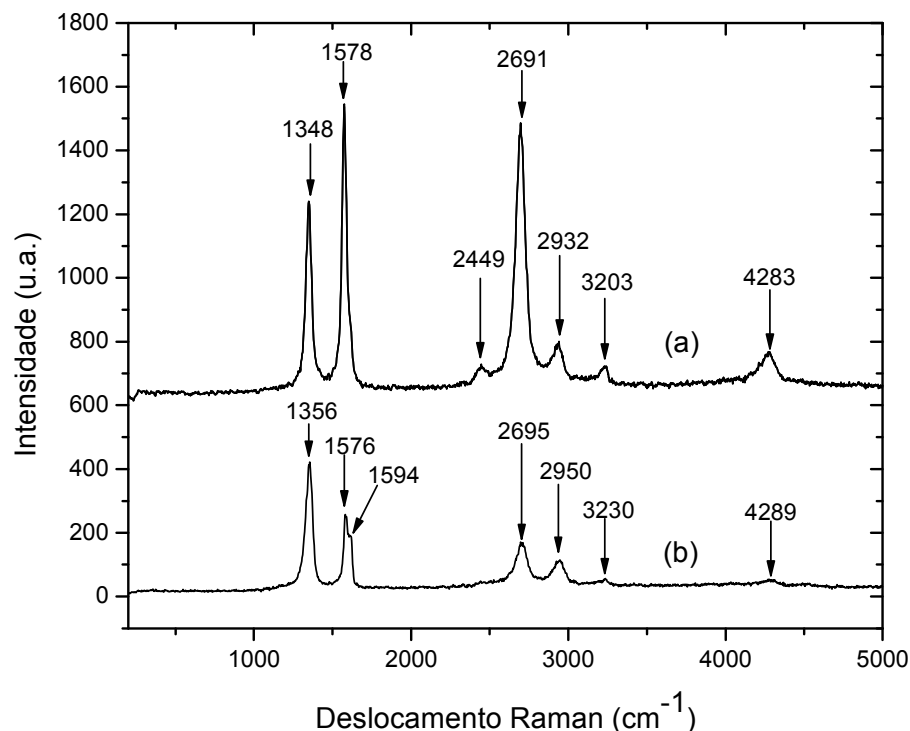


Figura III-11. Espectro Raman das amostras não dopada (a) e dopada com boro (b).

Na Figura III-12, temos os espectros Raman para as amostras de nanotubos de carbono não-dopados (a) e dopados com nitrogênio (b).

Na região de primeira ordem, aparece a banda D em 1340-1347 cm^{-1} e a banda G em 1582-1586 cm^{-1} , ambas com proporções semelhantes nos dois espectros. Ainda é possível identificar os picos do segundo harmônico da banda D ($2 \times D$) em 2678-2687 cm^{-1} e a soma das frequências das bandas D e G ($D + G$) em 2906-2915 cm^{-1} , na região de segunda ordem.

Para a amostra com nitrogênio, nota-se apenas um deslocamento do espectro para direita. Não foi observado um aumento significativo da banda D, como no caso da dopagem com boro, pois essa variação se torna mais visível em porcentagens maiores de dopagem com nitrogênio [39].

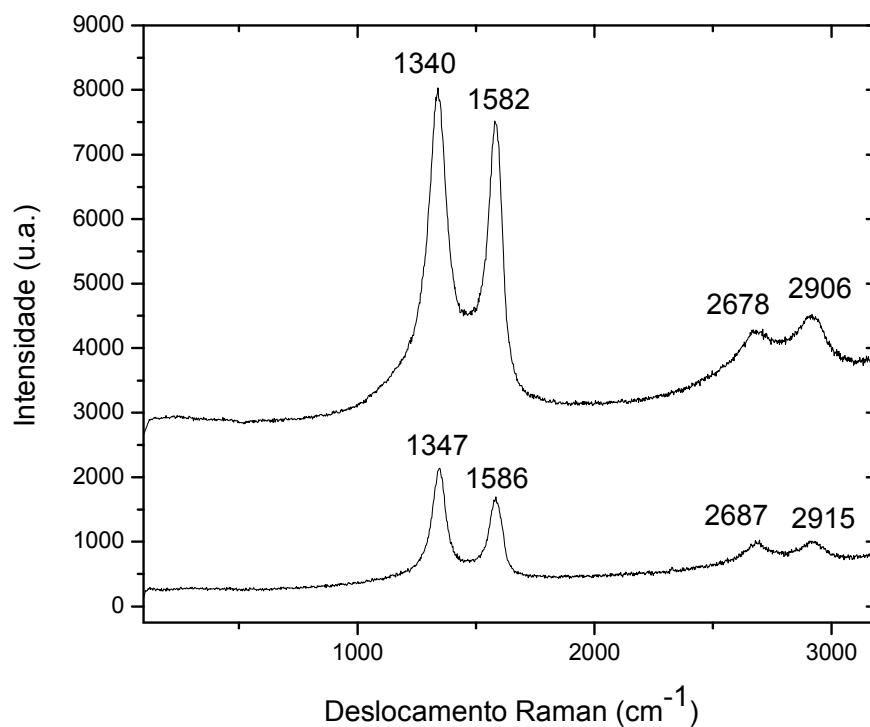


Figura III-12. *Espectro Raman das amostras não dopada (a) e dopada com nitrogênio (b).*

3.6 Referências

- [1] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. Saito, A. Jorio, *Physics Reports* 409, 47 (2005).
- [2] T. Belin, E. Epron, *Materials Science and Engineering B* 119, 105 (2005).
- [3] S. T. Lee, Z. Lin, X. Jiang, *Materials Science and Engineering* 25, 123 (1999).
- [4] O. Paris, D. Loidl, H. Peterlik, *Carbon* 40, 551 (2002).
- [5] J. Robertson, *Materials Science and Engineering R* 37, 129 (2002).
- [6] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).

- [7] T. W. Ebbesen (Ed.), Carbon Nanotubes: Preparation and Properties, CRC, Cleveland, OH (1997).
- [8] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Physical Properties of Carbon Nanotubes, Imperial College Press, London (1998).
- [9] C. Dekker, Physics Today, May, (1999).
- [10] B. I. Yakobson, R. E. Smalley, Am. Sci. 85, 324 (1997).
- [11] J. W. G. Wildoer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, Nature 391, 59 (1998).
- [12] T. W. Odum, J. L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber, Nature 391, 62 (1998).
- [13] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, W. A. de Heer, Science 280, 1744 (1998).
- [14] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P. C. Eklund, Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes, Academic, New York (1996).
- [15] S. Suzuki, C. Bower, Y. Watanabe, O. Zhou, Appl. Phys. Lett. 76, 4007 (2000).
- [16] H. Ago, T. Krugler, F. Cacialli, W. R. Salaneck, M. S. P. Shaffer, A. H. Windle, R. H. Friend, J. Phys. Chem. B 103, 8116 (1999).
- [17] K. A. Dean, B. R. Chalamala, Appl. Phys. Lett. 76, 375 (2000).
- [18] W. Zhu, C. Bower, O. Zhou, G. Kochanski, S. Jin, Appl. Phys. Lett. 75, 873 (1999).
- [19] I. M. Choi, S. Y. Woo, S. S. Hong, J. Vac. Sci. Technol. A 24, 1556 (2006).
- [20] C. A. Klein, Physics and Chemistry of Carbon Vol. 2, Marcel Dekker, New York (1966).
- [21] C. F. Chen, C. L. Tsai, C. L. Lin, Diamond and Rel. Mat. 12, 1500 (2003).
- [22] H. J. Choi, J. Ihm, S. G. Louie, M. L. Cohen, Phys. Rev. Lett. 84, 2917 (2000).
- [23] R. J. Baierle, S. B. Fagan, R. Mota, A. J. R. da Silva, A. Fazzio, Phys. Rev. B 64, 085413 (2001).
- [24] S. B. Fagan et al., Phys. Rev. B 67, 033405 (2003).
- [25] S. B. Fagan et al., Diamond and Rel. Mat. 12, 861 (2003).
- [26] S. B. Fagan et al., Nano Lett. 4, 1285 (2004).
- [27] C. P. Ewels, M. Glerup, J. Nanoscience and Nanotechnology 9, 1345 (2005).
- [28] M. Sankaran, B. Viswanathan, S. S. Murthy, Intern. J. of Hydrogen Energy, In Press.
- [29] R. B. Sharma, D. J. Late, D. S. Joag, A. Govindaraj, C. N. R. Rao, Chem. Phys. Lett. 428, 102 (2006).

- [30] J. C. Charlier et al., Nano Lett. 2, 1191 (2002).
- [31] X. Wang, Y. Liu, D. Zhu, L. Zhang, H. Ma, N. Yao, B. Zhang, J. Phys. Chem. B 106 2186 (2002).
- [32] H. J. Ceragioli, *Influência de gases nobres no crescimento de diamante e de nanoestruturas de carbono pelo método de deposição química a partir da fase vapor*, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2001).
- [33] R. D. Junior, *Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico*, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2004).
- [34] O. P. Ferreira, *Nanotubos de carbono: preparação e caracterização*, Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas (2004).
- [35] A. M. Maliska, Microscopia eletrônica de varredura e microanálise, Universidade Federal de Santa Catarina (apostila).
- [36] S. K. Srivastava, V. D. Vankar, D. V. S. Rao, V. Kumar, Thin Sol. Films 515, 1851 (2006).
- [37] C. Thomsen, S. Reich, Phys. Rev. Lett. 85, 5214 (2000).
- [38] V. Mennella, G. Monaco, L. Colanoeli, E. Bussoletti, Carbon 33, 115 (1995).
- [39] R. D. Junior, C. T. M. Ribeiro, A. R. Zanatta, M. C. dos Santos, F. Alvarez, Phys. Rev. B 69, 045405 (2004).
- [40] A. O. Lobo et al., Rev. Bras. de Aplic. de Vác. 24, 98 (2005).

Capítulo IV

Caracterização de amostras pelo fenômeno de emissão de elétrons por campo elétrico

4.1 Câmara de emissão de campo

O aparelho experimental no qual são realizadas as medidas de emissão de campo foi construído no próprio laboratório. O sistema (Figura IV-1) constitui-se de uma bomba mecânica, uma bomba difusora, a câmara de vácuo portadora de amostras, uma fonte de tensão de 0 - 2000 V, um nanoamperímetro e dois medidores de pressão, Pirani para o pré-vácuo e Penning para o alto vácuo.

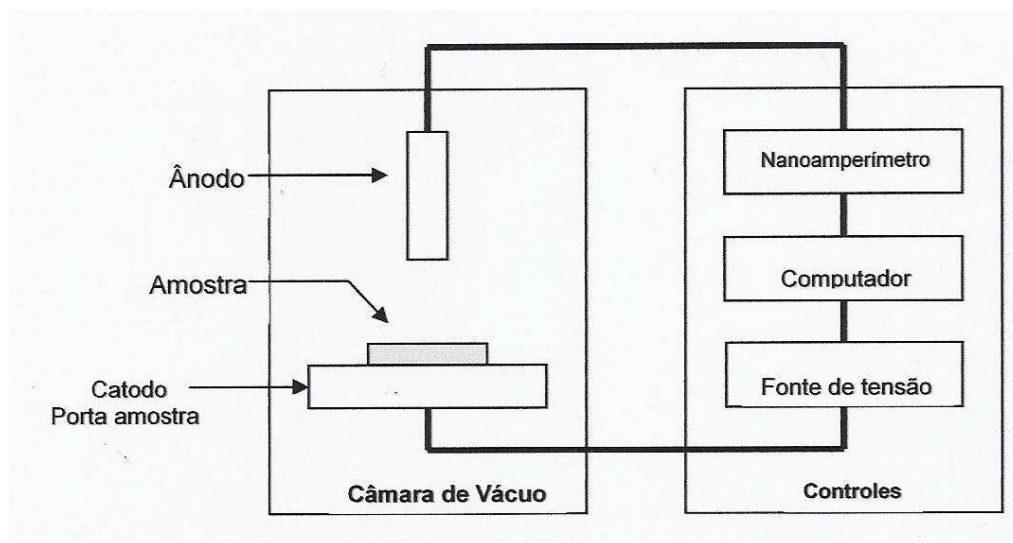


Figura IV-1. Esquema do sistema de medidas para os efeitos de emissão de campo.

O sistema de bombeamento a vácuo (Figura IV-2) tem em sua composição uma bomba mecânica que garante que seja atingido o pré-vácuo, de pelo menos 10^{-1} mbar. Já a

bomba difusora atinge um vácuo da ordem de 10^{-6} mbar. Esta nunca pode ser ligada a mais de 10^{-1} mbar. É imprescindível para o funcionamento da bomba difusora, o uso de nitrogênio líquido para seu resfriamento. Essa refrigeração minimiza a pressão no ambiente da amostra através da redução da retromigração de óleo da bomba difusora e outros gases.

As amostras são coladas com uma cola metálica de prata no porta-amostra, onde têm liberdade nos três eixos, podendo inclusive ser inclinadas. O eletrodo de cobre que faz as medidas (anodo) tem 3,3 mm de diâmetro.

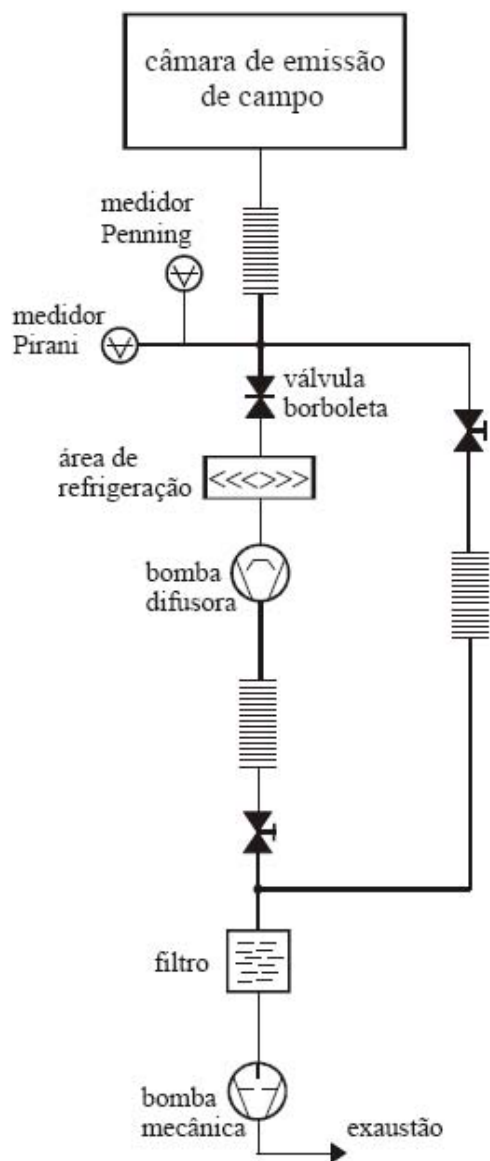


Figura IV-2. Esquema do sistema de bombeamento a vácuo.

Antes de cada medida, recomenda-se a limpeza da câmara (Figura IV-3) e, principalmente, do porta-amostra com álcool isopropílico para garantir que as medidas sejam realmente referentes à amostra e não às possíveis impurezas presentes no interior da câmara.

As características da amostra podem ser obtidas por dois diferentes tipos de medida. Num deles mantém-se uma distância d fixa entre o anodo e a amostra e varia-se a tensão, obtendo valores de I (corrente) x V . Pelo outro método, mantém-se a corrente constante e varia-se a distância entre o anodo e a amostra, obtendo dados sobre V x d . Para verificar por quanto tempo a amostra é capaz de manter a sua emissão de elétrons, podem ser feitas medidas de I x t (tempo).



Figura IV-3. *Sistema de medidas de emissão de campo utilizado.*

4.2 Procedimento das medidas de emissão de campo e da análise gráfica

Segue-se um método para a realização das medidas de emissão de campo. Primeiro, com a amostra zerada (distância máxima do eletrodo), eleva-se a tensão até o máximo

(2000 V) para saber qual a corrente máxima possível nessa distância. A emissão pode ser satisfatória ou não, dependendo da amostra.

Depois, aproxima-se a amostra do eletrodo para saber a partir de qual distância começa haver um aumento significativo da corrente e em que momento se obtém a sobrecorrente, quando possível. Sobrecorrente é o momento em que se atinge o fundo de escala do nanoamperímetro, que é igual a 1000 nA.

Define-se, então, uma distância inicial para a captura dos dados de V x d em que a corrente é mantida fixa. Se a amostra emitir muito, esse valor de corrente pode ser de 70 nA a 100 nA, mas dificilmente nesses valores a emissão é estável, o que seria desejável. Portanto, o valor comumente usado é de 45 nA. Chegou-se a esse valor levando em conta que um valor médio de densidade de corrente seria aproximadamente 500 nA/cm² ou 0,5 µA/cm². Sabendo que o eletrodo (anodo) utilizado tem uma área de 0,09 cm², então, tem-se que:

$$J = \frac{i}{A} \Rightarrow i = J \cdot A = 500 \left[\frac{nA}{cm^2} \right] \cdot 0,09 [cm^2] \Rightarrow i = 45 nA ; \quad (4.1)$$

onde i é a corrente que passa da amostra para o eletrodo e A é a área do mesmo.

Quando a amostra emite valores de corrente maiores, aumenta-se esse valor fixo para aproveitar o potencial de bom emissor que o material apresenta.

Começa-se com uma distância na qual sejam possíveis valores altos de corrente (região de limiar). A tensão não pode ser a máxima para não danificar o filme, sendo utilizada apenas o suficiente para que comece a ter disparadas de corrente (em geral por volta 1300 V a 1700 V).

A coleta de valores V x d acontece até o filme chegar à distância mais próxima do eletrodo, ou se, antes disso, for atingida a sobrecorrente. A maior distância possível é de aproximadamente 14000 µm ou 14 mm. Existe um gap intrínseco da câmara de aproximadamente 1,7 mm que impede que a amostra encoste-se ao eletrodo. Essa distância pode ser considerada grande, já que a precisão das medidas de deslocamento é da ordem de 10 µm. Assim, perdem-se vários pontos de medida nessa região que poderiam fornecer

excelentes valores de corrente de emissão. Por outro lado, tem-se a certeza que a ponta do eletrodo não será contaminada pelo material medido, já que eles não se tocam ao longo da medida.

Depois é feita a coleta dos dados de $i \times V$, onde a distância é mantida fixa. É escolhida a mesma distância inicial usada na medida anterior, mas dessa vez com a tensão inicial em 0 V até o máximo de 2000 V. O gráfico pode ir até uma tensão menor que essa se a sobrecorrente for atingida antes. Nesse caso, repete-se a medida a uma distância maior do eletrodo, a fim de que seja feita a varredura de tensão até o maior valor viável.

Outra medida possível é a de $i \times t$, em que se constata a estabilidade de emissão da amostra. Para isso, baseado nos dados coletados nas medidas anteriores, de $V \times d$ e $i \times V$, escolhe-se uma distância e tensão fixas em que a corrente seja de um valor interessante e, preferencialmente, estável. Em geral, existe muita variação na leitura da corrente, principalmente para valores mais altos. Assim, se estabelece um ritmo de leitura da corrente, para minimizar a influência dessas flutuações. Os valores de corrente são tomados em nA de 5 em 5 minutos, até que a corrente diminua significativamente (valores abaixo de 20 nA já são desconsiderados).

Todas essas medidas podem ser repetidas em diferentes pontos da mesma amostra, para comprovar o seu caráter, ou mesmo para caracterizar regiões que sejam visivelmente distintas.

O gráfico das medidas de $V \times d$ é apresentado com os valores de tensão em volts (V) e a distância entre catodo e anodo em micrômetros (μm). Esse gráfico fornece o valor do campo elétrico limiar (E_{th}), que é justamente a inclinação da reta resultante do ajuste linear dos dados experimentais.

O gráfico das medidas de $i \times V$ é apresentado como densidade de corrente de emissão, J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), por campo elétrico, E (V/ μm). Esses valores são obtidos da seguinte forma:

$$J = \frac{i}{A}, \text{ sendo } A = \pi r^2, \quad (4.2)$$

onde A é a área do anodo e r é o raio do eletrodo, e

$$E = \frac{V}{d}, \quad (4.3)$$

onde d é a distância fixa da amostra ao eletrodo.

O gráfico das medidas de $i \times t$ é apresentado com a densidade de corrente de emissão, J ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), explicada anteriormente, e com o tempo em minutos.

O gráfico de Fowler-Nordheim (FN) é feito a partir dos dados das medidas de $i \times V$. Seus eixos representam os valores de $\ln(i/V^2)$ por $1000/V$.

4.3 Medidas de emissão de campo

Os resultados apresentados nessa seção contêm as informações que podem ser extraídas das medidas de emissão de campo. Mostra-se a comparação das medidas entre as amostras de nanotubos de carbono, dopados e não-dopados com boro e nitrogênio.

Para as amostras de nanotubos de carbono não-dopados com boro obteve-se um valor de E_{th} igual a $1,3 \text{ V}/\mu\text{m}$. Os nanotubos de carbono dopados com boro apresentaram um valor maior, de $2,15 \text{ V}/\mu\text{m}$. As curvas de densidade de corrente por campo elétrico confirmam esse comportamento.

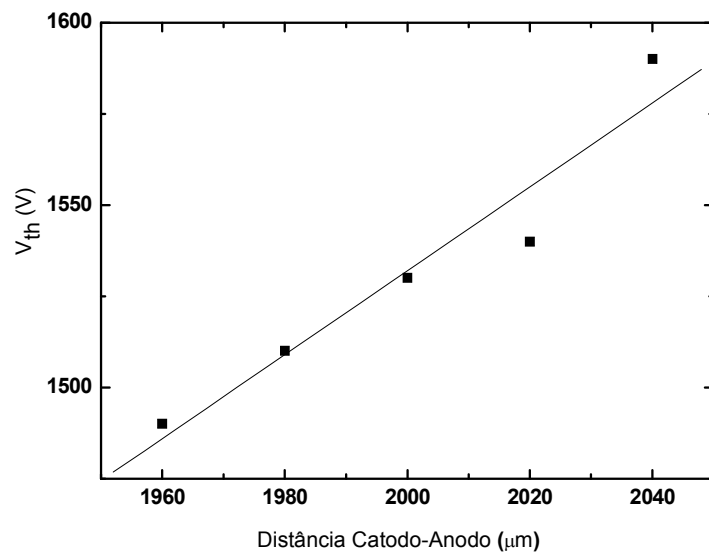


Figura IV-4. Gráfico da tensão versus a distância entre catodo e anodo para a amostra de nanotubo de carbono sem boro.

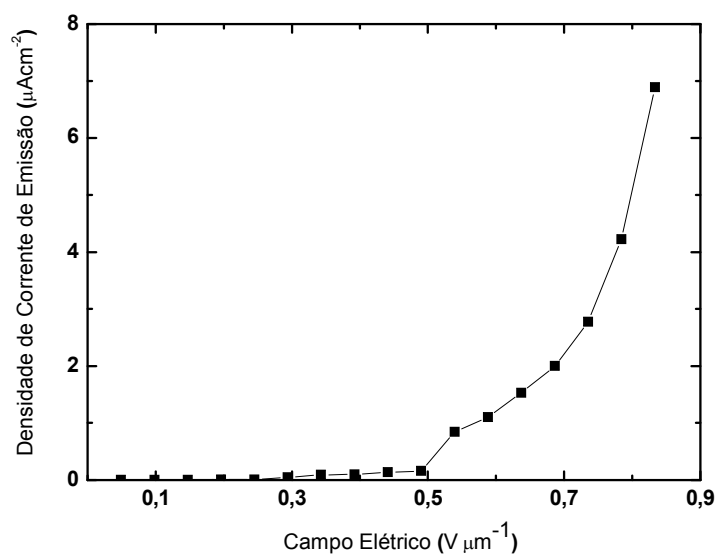


Figura IV-5. Gráfico da densidade de corrente de emissão versus o campo elétrico para a amostra de nanotubo de carbono sem boro.

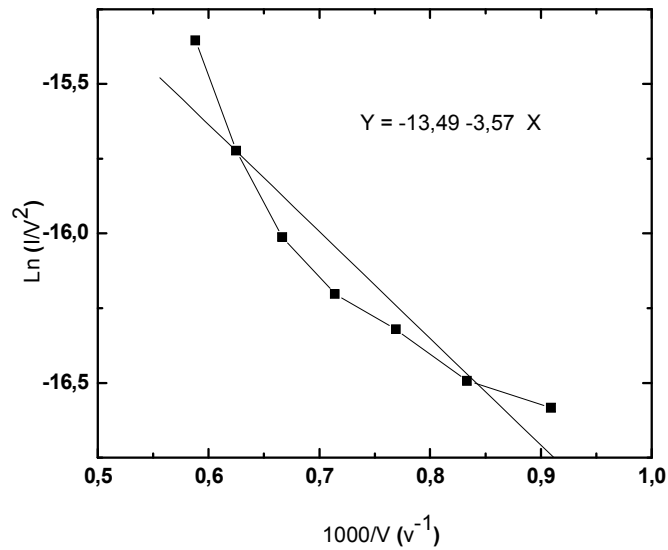


Figura IV-6. Gráfico de Fowler-Nordheim para a região de emissão de elétrons por campo elétrico para a amostra de nanotubo de carbono sem boro.

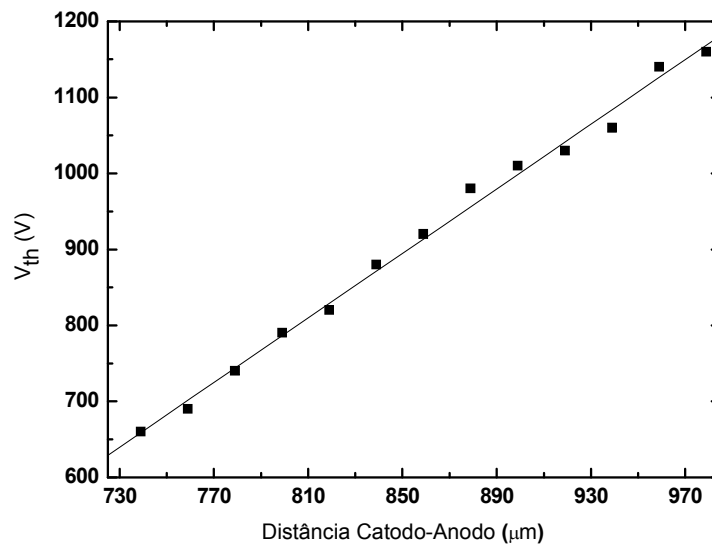


Figura IV-7. Gráfico da tensão versus a distância entre catodo e anodo para a amostra de nanotubo de carbono dopado com boro.

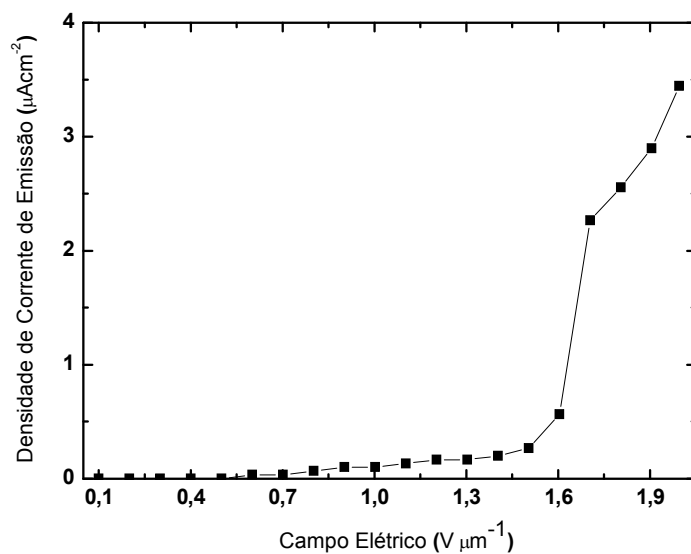


Figura IV-8. Gráfico da densidade de corrente de emissão versus o campo elétrico para a amostra de nanotubo de carbono dopado com boro.

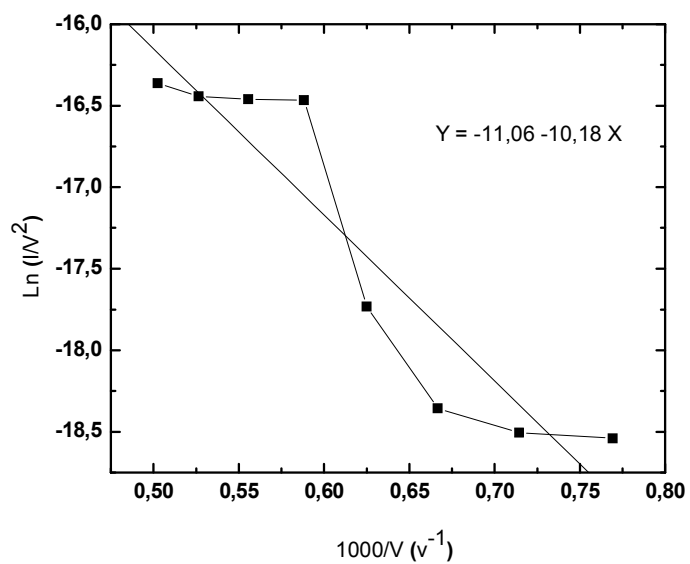


Figura IV-9. Gráfico de Fowler-Nordheim para a região de emissão de elétrons por campo elétrico para a amostra de nanotubo de carbono dopado com boro.

O estudo de tempo de vida dessas duas amostras revelou uma maior estabilidade por parte da amostra não-dopada, apesar da amostra dopada com boro possuir valores de corrente de emissão maiores por determinados períodos. No entanto, é interessante que a emissão ocorra da forma mais estável possível.

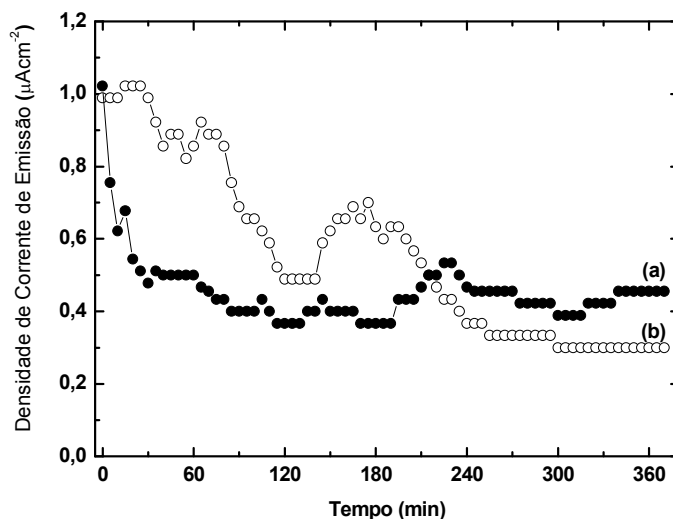


Figura IV-10. Gráfico da comparação da estabilidade e do tempo de emissão das amostras de nanotubos de carbono, não-dopados (a) e dopados com boro (b).

Para as amostras de nanotubos de carbono não-dopados com nitrogênio obteve-se um valor de E_{th} igual a 1,05 V/ μm . Os nanotubos de carbono dopados com nitrogênio apresentaram um valor maior, de 1,4 V/ μm .

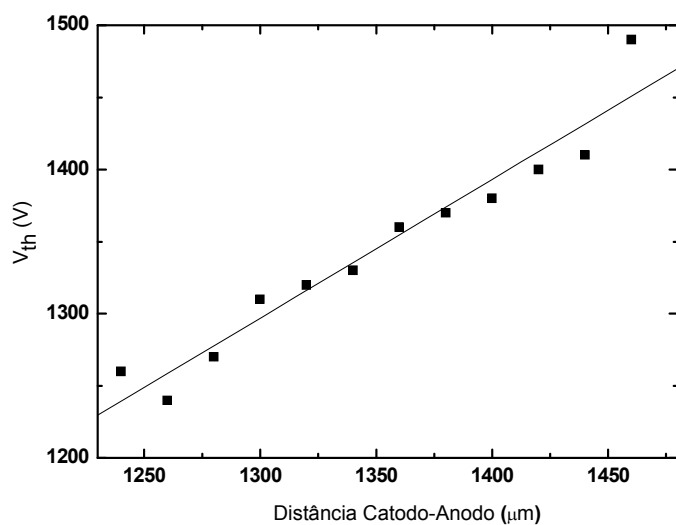


Figura IV-11. Gráfico da tensão versus a distância entre catodo e anodo para a amostra de nanotubo de carbono sem nitrogênio.

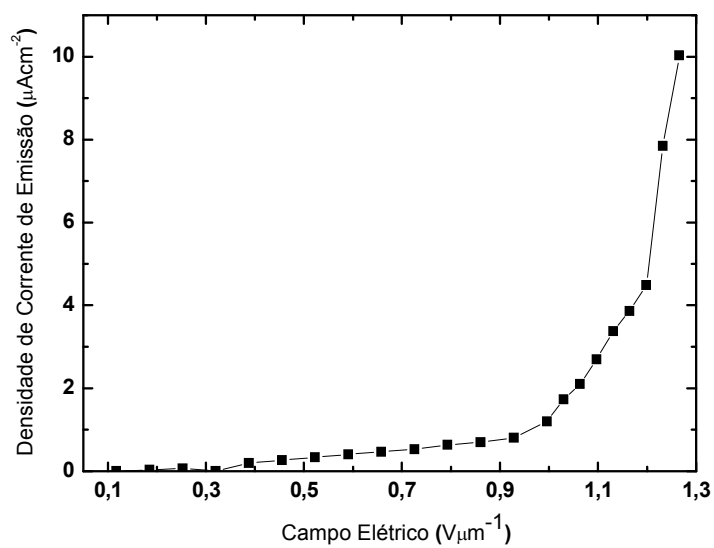


Figura IV-12. Gráfico da densidade de corrente de emissão versus o campo elétrico para a amostra de nanotubo de carbono sem nitrogênio.

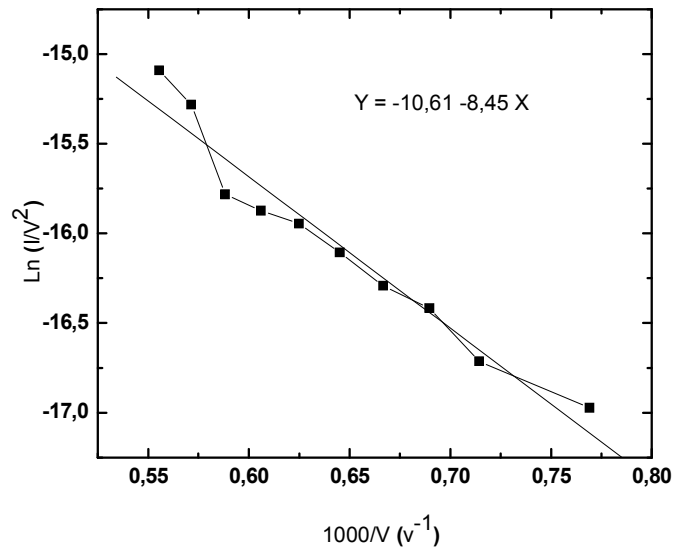


Figura IV-13. Gráfico de Fowler-Nordheim para a região de emissão de elétrons por campo elétrico para a amostra de nanotubo de carbono sem nitrogênio.

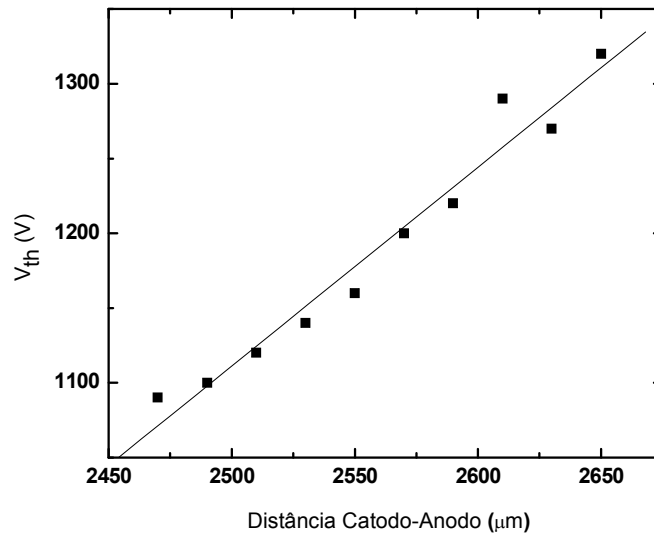


Figura IV-14. Gráfico da tensão versus a distância entre catodo e anodo para a amostra de nanotubo de carbono dopado com nitrogênio.

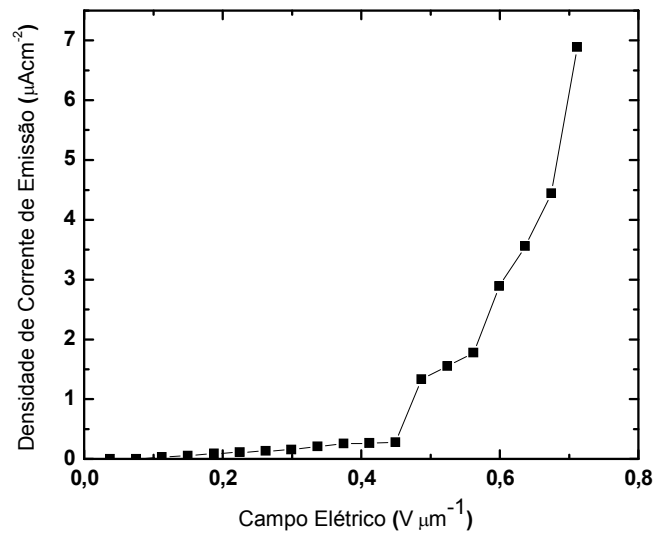


Figura IV-15. Gráfico da densidade de corrente de emissão versus o campo elétrico para a amostra de nanotubo de carbono dopado com nitrogênio.

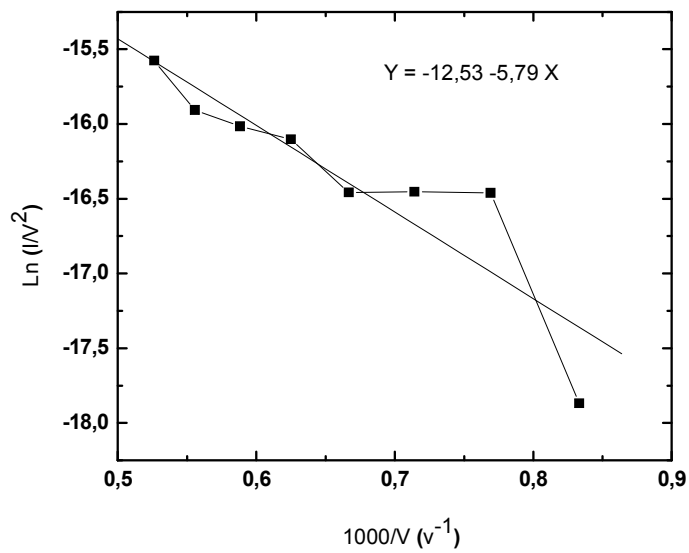


Figura IV-16. Gráfico de Fowler-Nordheim para a região de emissão de elétrons por campo elétrico para a amostra de nanotubo de carbono dopado com nitrogênio.

Para a amostra de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio, também se constatou um determinado comportamento no estudo da estabilidade da corrente de emissão. Para maiores valores iniciais de corrente, acontece um decaimento grande nos primeiros momentos da emissão e a amostra não se recupera posteriormente. Por exemplo, a Figura IV-17 mostra a comparação da corrente de emissão ao longo do tempo partindo de 70 nA e a mesma amostra também partindo de 35 nA. Verifica-se que para o valor de corrente mais baixo, a corrente se estabiliza num valor mais alto que para a emissão partindo de um valor maior. Saindo de um valor maior de corrente, a amostra acaba estabilizando sua emissão depois de passados os primeiros minutos, em um patamar menor.

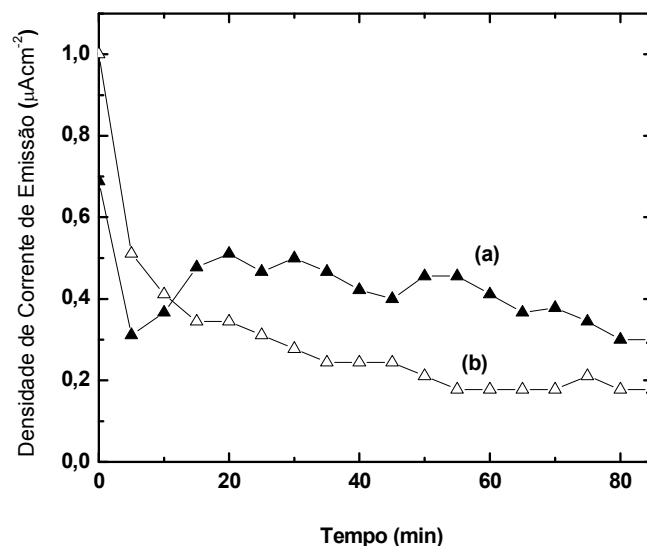


Figura IV-17. Gráfico da comparação da estabilidade e do tempo de emissão da mesma amostra de nanotubos de carbono dopados com nitrogênio (Figuras IV-14, 15, 16) para valores iniciais de corrente de emissão diferentes, (a) 35 nA e (b) 70 nA.

Foi feito também o estudo de tempo de vida das amostras de nanotubos de carbono dopados e não-dopados com nitrogênio. Estas não mostraram uma emissão tão prolongada quanto às amostras dopadas com boro.

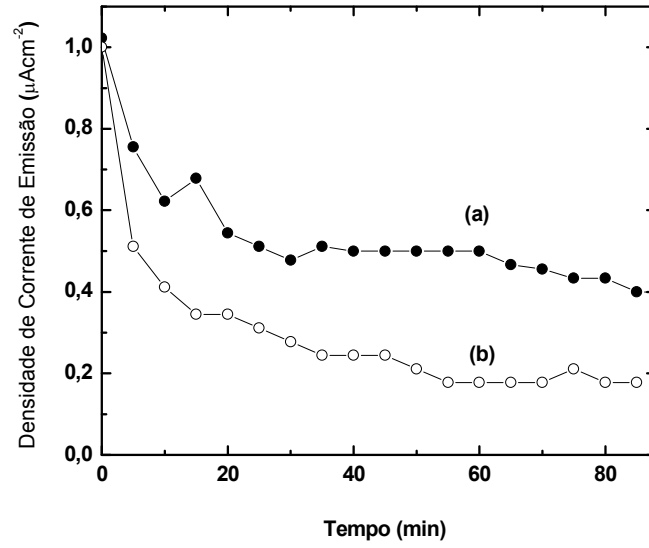


Figura IV-18. Gráfico da comparação da estabilidade e do tempo de emissão das amostras de nanotubos de carbono, não-dopados (a) e dopados com nitrogênio (b).

4.4 Fator de enriquecimento de campo

Como discorrido no Capítulo 2, é possível calcular o valor do fator de enriquecimento β através do coeficiente linear do gráfico de FN. Para tanto, é usada a relação [1]

$$\beta = \frac{\alpha \phi^{3/2} d}{1000b}, \quad (4.4)$$

onde b é o coeficiente angular e $\alpha = 6,82 \times 10^9$. Essa relação ainda depende de d , a distância entre catodo e anodo, e de ϕ , a função trabalho. Tornou-se um consenso assumir para os nanotubos de carbono $\phi = 5$ eV [1-3]. Em alguns trabalhos foram calculados valores de ϕ experimentalmente [4], mas os resultados sempre se equiparam ao mesmo valor assumido para a grafite e para a maioria dos metais.

Os gráficos dos quais se extraíram os valores de b para as amostras foram feitos levando-se em conta apenas a região de emissão. O comportamento linear esperado ocorre se apenas essa parte dos dados for considerada. Portanto, nem todos os pontos coletados que estão nos gráficos de $i \times V$ aparecem nos gráficos de FN.

Abaixo, um resumo dos valores obtidos para o campo elétrico limiar E_{th} e o fator de enriquecimento β para todas as amostras caracterizadas:

AMOSTRAS	E_{th}	β
NTC sem boro	1,3	44212
NTC com boro	2,15	7340
NTC sem nitrogênio	1,05	13174,5
NTC com nitrogênio	1,4	34898,5

Tabela IV-1. *Valores obtidos, experimentalmente, para o campo elétrico limiar e fator de enriquecimento.*

4.5 Discussão dos resultados

Os valores encontrados para os campos elétricos limiares de cada amostra, estão dentro do esperado e condizentes com a literatura [5, 6].

Na comparação de resultados da emissão de campo para os nanotubos de carbono dopados e não-dopados com boro, os nanotubos não-dopados apresentaram resultados melhores. Estes iniciaram sua emissão com menores valores aplicados de campo elétrico e atingiram valores maiores de densidade de corrente de emissão. O cálculo do fator de enriquecimento comprovou esses resultados, sendo o valor encontrado para os nanotubos não-dopados, bem maior que para os nanotubos de carbono dopados.

No estudo de tempo de vida, as amostras com e sem boro se mostraram boas emissoras durante um grande período de tempo (mais de 6 horas).

Como o esperado era uma melhor emissão das amostras dopadas [7], podemos atribuir esse resultado à taxa de dopagem realizada. Uma dopagem feita com maior porcentagem de boro nas amostras pode revelar outro comportamento emissor.

Para as amostras de nanotubos de carbono dopados e não-dopados com nitrogênio, observou-se uma melhora na emissão com a dopagem. Para um mesmo valor de campo elétrico aplicado, a amostra dopada emite mais. O fator de enriquecimento calculado para essas amostras corrobora essa observação.

A morfologia das amostras com nitrogênio, revelada pela microscopia eletrônica de varredura, nos indica que a emissão pode ter se aperfeiçoado por ocorrer também pelas paredes do nanotubo, e não somente proveniente da suas pontas [1].

A corrente de emissão para essas amostras não se mostrou tão duradoura quanto para as amostras com boro, mas ainda teve uma duração maior do que para alguns estudos encontrados na literatura [2].

Aparentemente, para todas as amostras, a diminuição da corrente ao longo do tempo acontece por diversos motivos. Uma das hipóteses é que acontece a degradação de alguns nanotubos, que emitem elétrons durante algum tempo e depois cessam sua emissão. Devido à alta tensão criada entre a ponta de medida e os nanotubos pode acontecer uma descarga elétrica que danifica a amostra. A má qualidade do vácuo também influencia na piora da emissão de elétrons.

4.6 Referências

- [1] G. Chai, L. Chow, Carbon 45, 281 (2007).
- [2] M. Doytcheva, M. Kaiser, M. A. Verheijen, M. R. Reyes, M. Terrones, N. de Jonge, Chem. Phys. Lett. 396, 126 (2004).
- [3] J. M. Kim, W. B. Choi, N. S. Lee, J. E. Jung, Diamond and Related Materials 9, 1184 (2000).
- [4] O. Gröning, O. M. Küttel, C. Emmenegger, P. Gröning, L. Schlapbach, J. Vac. Sci. Technol. B 18, 665 (2000).

- [5] Y. Liu, S. Fan, Solid State Comm. 133, 131 (2005).
- [6] Y. Y. Wang, S. Gupta, J. M. Garguilo, Z. J. Liu, L. C. Qin, R. J. Nemanich, Diamond and Related Materials 14, 714 (2005).
- [7] C. F. Chen, C. L. Tsai, C. L. Lin, Diamond and Related Materials 12, 1500 (2003).

Capítulo V

Conclusões e considerações finais

Foram estudadas nessa dissertação as propriedades de nanotubos de carbono, dopados e não dopados com boro e nitrogênio, como emissores de campo e aplicações desses materiais em dispositivos que se utilizem desse fenômeno.

Mostrou-se que a combinação desse fenômeno com a utilização dos nanotubos de carbono como material emissor de elétrons, possibilita e encoraja a indústria de FEDs e de lâmpadas de emissão de campo, apesar dos entraves tecnológicos para a produção em massa desses dispositivos.

Constatou-se que é possível o crescimento de filmes de nanotubos de carbono pelo método de deposição química a partir da fase vapor assistida por filamento quente. A dopagem de nanotubos também foi realizada por esse método de crescimento. Através das caracterizações por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman, também se verificou a composição dos filmes e influência da dopagem.

As amostras que foram caracterizadas têm o potencial para atingir os valores necessários de corrente para o funcionamento de um dispositivo como uma lâmpada de emissão de campo. Uma fonte de tensão mais potente, uma menor distância entre catodo e anodo e melhores condições de vácuo, são parâmetros que favorecem a emissão de campo na câmara experimental e poderiam revelar qualidades da amostra que não foram reveladas no sistema de medidas atual.

Caracterizações em nova câmara de ultra alto vácuo devem ser realizadas a fim de se comprovarem os resultados apresentados nessa dissertação ou para justamente se conseguir extrair novas informações das amostras preparadas, como é possível para o caso da amostra de nanotubos de carbono dopados com boro, aqui estudadas.

Como perspectivas para trabalhos futuros, é possível o estudo comparativo entre amostras de nanotubos de carbono preparadas com diversas porcentagens de dopagem.

Também pode ser feito um estudo mais aprofundado sobre a aplicação da teoria de emissão de campo nos dados experimentais, a fim de aperfeiçoar a análise de dados e a obtenção de informação das amostras, como já é sugerido em alguns artigos na literatura.