

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física Gleb Wataghin

Departamento de Física Aplicada

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE CARBONO **CONTENDO NITROGÊNIO**

Tese de Doutorado

Pablo Jenner Paredez Angeles

Orientador: Prof. Dr. Fernando Alvarez

Comissão Examinadora:

Este exemplar corresponde in vedesses final de tese de deutorado defendiche selo alum Pablo Jenner Poredes Angeles acepious du pero comissão Julgodore Prof^a. Dr^a. Fernanda Chiarello Stedile, IQ/UFRGS Prof. Dr. Marcelo Mulato, FFCL/USP/Riberão Preto Prof. Dr. Mário Antônio Bica de Moraes, IFGW/UNICAMP Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques, IFGW/UNICAMP

Campinas, julho de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA

BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP

Paredez Angeles, Pablo Jenner

P214p

Preparação e caracterização de nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio / Pablo Jenner Paredez Angeles. – Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Fernando Alvarez.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Nanoestruturas de carbono-nitrogênio. 2. Domos.

3. Estruturas do tipo fulereno. 4. Emissão de campo.

5. Deposição assistida por bombardeio iônico. I. Alvarez,

Fernando. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

(vsv/ifgw)

- Título em inglês: Synthesis and characterization of carbon nanostructures containing nitrogen

- Palavras-chave em inglês (Keywords):

- 1. Carbon-nitrogen nanostructures
- 2. Domes
- 3. Fullerene-like structures
- 4. Field emission
- 5. Ion beam assisted deposition
- Área de concentração: Física
- Titulação: Doutor em Ciências
- Banca examinadora:
 - Prof. Fernando Alvarez
 - Prof. Fernanda Chiarello Stedile
 - Prof. Marcelo Mulato

Prof. Mário Antônio Bica de Moraes

Prof. Francisco das Chagas Marques

- Data da defesa: 10.07.2007
- Programa de Pós-Graduação em: Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 - FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **PABLO JENNER PAREDEZ ANGELES – RA 006628,** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN" DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10/07/2007.

COMISSÃO JULGADORA: Prof. Dr. Fernando Alvarez (Orientador do Candidato) FA/IFGW/UNICAMP a Profa. Dra. Fernanda Chiarello Stedile DFQ/IQ/UFRGS a Prof. Dr. Marcelo Mulato DFM-FFCL/USP/Ribeirão Preto Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes DFA/IFGW/UNICAMP Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques DFA/IFGW/UNICAMP

Universidade Estadual de Campinas - Instituto de Física Gleb Wataghin – Secretaria da Pós-Graduação CP 6165 – CEP 13083-970 - Campinas - SP – Fone: +55 19 3521-5305 / 3521-5279 / 3521-5280 e-mail: <u>secpos@ifi.unicamp.br</u>

A LA MEMORIA DE MI MADRE

A MI PADRE

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente ao Professor Fernando Alvarez pela oportunidade de trabalhar sob sua orientação, pelo profissionalismo e pelas suas valiosas sugestões sempre oportunas.

Ao pessoal do DFA, aos colegas, às secretárias Lúcia, Flávia, Márcia e Rosa e ao pessoal da limpeza, por serem sempre prestativos.

Ao pessoal da Secretária de Pós Graduação do IFGW, Maria Ignéz, Armando e Cássia pelo apoio nas questões burocráticas.

Aos colegas Marcelo Maia da Costa e Luiz Fernando Zagonel pelas valiosas discussões e sugestões.

Ao pessoal técnico do laboratório, Carlos Piacenti e Maria Izabel, pelo auxilio permanente.

À Dra. Cristina Ribeiro pelas medidas de Raman realizadas no IF/USP/São Carlos.

Ao pessoal do Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNLS), nas pessoas de Jefferson, Paulo e Daniel Biggemann pela auxilio tanto durante o uso do microscópio como durante o processo de preparação das amostras para as medidas de TEM.

Ao pessoal da Microscopia de Força Atômica e Tunelamento do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (MTA/LNLS) pela oportunidade de usar o microscópio de força atômica e ao Vinicius Pimentel pelo auxilio durante o uso do microscópio.

A todos os que de alguma forma ajudaram a concretizar este trabalho.

A minha amada Rosimar pela força para seguir adiante e pela compreensão nas horas de ausência.

À FAPESP, cujo auxílio financeiro tornou realidade o Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas onde esse trabalho foi realizado.

A CAPES pela bolsa, apoio financeiro sem o qual esse trabalho não teria sido possível.

A pesar de estar lejos de casa (Yungay-Perú) todos ustedes han estado muy cerca de mi y sobre todo me han ayudado mucho con su apoyo incondicional. En esta última parte de los agradecimientos (pero no la menos importante) me gustaria agradecer a mi familia y amigos.

RESUMO

Nesta tese são apresentados os efeitos nas propriedades estruturais, eletrônicas e de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico induzidos pela incorporação de nitrogênio em nanoestruturas de carbono. As nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio foram preparadas por pulverização catódica (sputtering) de um alvo de grafite assistido, ou não, por um feixe iônico. A técnica permite atuar sobre os parâmetros de deposição induzindo mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico. O papel do hélio na formação de nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio foi também explorado, mostrando que o gás nobre promove maior incorporação de nitrogênio. Isto é provavelmente devido à relativa alta condutividade térmica que apresenta o hélio, propriedade que modifica a cinética do crescimento das nanoestruturas. O estudo realizado permitiu entender o mecanismo de formação das nanoestruturas, mostrando que primeiramente o carbono alcança as partículas de Ni por difusão até a saturação do metal, iniciando a formação das camadas grafíticas sobre a partícula de Ni, camadas que foram observadas por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. O estudo mostra, também, que os parâmetros importantes que controlam a incorporação de nitrogênio no material são a pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição, assim como a energia do feixe de íons assistindo a deposição. Foram estudadas três séries de amostras preparadas em atmosferas controladas.

Na primeira série foi utilizado um feixe de íons de nitrogênio como feixe de assistência, e na segunda, uma mistura composta por duas espécies iônicas, íons de nitrogênio e hidrogênio. Com o auxilio da espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios-X observou-se a incorporação de nitrogênio nos filmes. A microscopia de força atômica revelou a presença de estruturas do tipo domo, distribuídas de maneira uniforme na superfície das amostras, apresentando uma densidade média de $\sim 3 \times 10^9$ domos/cm² as da primeira série, e $\sim 1.4 \times 10^9$ domos/cm² as da segunda série. Tanto a distribuição como a forma seguem o padrão estabelecido pelos precursores utilizados na preparação das nanoestruturas, i.e., ilhas de níquel que agem ao mesmo tempo como catalisadores e como suporte para as nanoestruturas. Na terceira série, as nanoestruturas foram crescidas sobre um filme de nitreto de titânio, depositado sobre substratos de Si, pulverizando um alvo de grafite em atmosferas de nitrogênio e hélio-nitrogênio. A densidade dos domos encontrada para esta série foi de $\sim 5.3 \times 10^{10}$ domos/cm². Os espectros Raman das três séries apresentam as bandas G e D, o que indica a presença estruturas grafíticas com distorções representadas pela banda D. A incorporação de nitrogênio ocasiona o alargamento da banda G e aumento da razão das intensidades das bandas D e G, respectivamente, indicando uma redução da ordem estrutural com a incorporação de Nitrogênio.

Finalmente, para as três séries de amostras, fez-se também um estudo das propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico. A emissão é predominantemente por tunelamento quântico (as curvas de densidade de corrente vs campo elétrico seguem o modelo de Fowler-Nordheim) e dependem da concentração de nitrogênio assim como do processo usado na preparação das amostras.

ABSTRACT

The subject of this thesis is establishing a link among the synthesis, structures, and field emission properties for nanostructured carbon materials containing nitrogen. The materials were prepared by ion beam assisted deposition and ion beam sputtering. The carbon material was obtained sputtering an ultra pure graphite target by an argon ion beam. The method allows controlling the deposition parameters to induce changes in the structural, electronic, and field emission properties. Also, the role of helium on the carbon containing nitrogen nanostructures was investigated. The remarkable thermal conductance of He modifying the growing kinetics was also studied. An important goal of the work was to elucidate the mechanism of the nanostructures formation. It was found that, at first, the carbon atoms reach the Ni particles saturating the metal particle, and then, the formation of stacked graphene starts on the metal particles. The graphene layers were observed by high resolution transmission electron microscopy. The results show that mainly two parameters control the nitrogen incorporation, namely, the deposition chamber nitrogen partial pressure and the energy of the nitrogen ion beam assisting the growth. Three sample series prepared in controlled atmospheres were studied.

The first series was prepared assisting the growth with a nitrogen ion beam and, the second series by a nitrogen-hydrogen ion beam. The third sample series were prepared by ion beam sputtering on silicon substrate by sequentially depositing titanium nitride thin film, nanometric nickel particles and carbon. The carbon containing nitrogen nanostructures were grown in nitrogen and helium-nitrogen atmospheres. X-ray photoelectron spectroscopy analysis indicates nitrogen incorporation and it depends predominantly on the ion beam energy or on the nitrogen partial pressure. Atomic force microscopy reveals dome-like structures uniformly distributed on the surface of the samples, with $\sim 3 \times 10^9$ domes/cm² for the first series, $\sim 1.4 \times 10^9$ domes/cm² for the second, and $\sim 5.3 \times 10^{10}$ domes/cm² for the third. Both distribution and shape follow the Ni island pattern, i.e. the Ni islands act both as a catalytic and uphold. The three samples series were also analyzed by Raman spectroscopy, showing a defined G bands around 1593 cm⁻¹ indicating the presence of graphitic structures. Also, are observed D bands indicating structural disorder. The disorder increases with the augment of the nitrogen content, as is shown by the augment of the D and G intensities ratio.

Finally, the field emission properties of the three series were studied and the electron emission depends on the growing conditions in general, and on the nitrogen content in particular. The results show that the emission is predominantly by quantum tunneling and the current density vs. electric field curves follow the Fowler-Nordheim model.

SUMÁRIO

Agradecimentos	vii
Resumo	ix
Abstract	xi
Sumário	xiii

1.	Introdução	1
	1.1 Nanomundo	4
	1.2 Objetivos do Trabalho	5
	1.3 Organização da tese	6
2.	Nitretos de carbono do tipo fulereno	7
	2.1 Breve História	7
	2.2 Materiais tipo fulereno e Microestrutura	
	2.3 O Papel do Nitrogênio	
	2.4 Ligações C e N, Estrutura Eletrônica	11
3.	Técnicas Experimentais	13
	3.1 Técnicas de Preparação de Amostras	13
	3.1.1 Deposição Assistida por Feixes Iônicos	13
	3.1.2 Mecanismos de Crescimento de Nanoestruturas do tipo Fulereno	13
	3.1.3 Preparação de Amostras	15
	3.1.3.1 Série CN	17
	3.1.3.2 Série CN-H	
	3.1.3.3 Série TiCN	19
	3.2 Técnicas de Caracterizção	
	3.2.1 Espectroscopia de Elétrons Fotoemitidos por raios-X	
	3.2.1.1 Satélites Shake-up	
	3.2.2 Espectroscopia Raman	
	3.2.3 Microscopia de Força Atômica	
	3.2.4 Microscopia Eletrônica	
	3.2.5 Emissão Eletrônica por Efeito de Campo Elétrico	

	3.2.5.1 Aproximação da Equação de Fowler-Nordheim	41
	3.2.5.2 Sistema de Medidas Experimental	43
4.	Análise das Nanoestruturas	49
	4.1 Série CN	49
	4.1.1 Distribuição das Ilhas de Ni	49
	4.1.2 Composição	50
	4.1.3 Análise Estrutural	53
	4.1.3.1 Espectroscopia Raman	53
	4.1.3.2 Distribução dos domos	56
	4.1.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	58
	4.1.4 Emissão Eletrônica por Efeito de Campo Elétrico	59
	4.2 Série CNH	60
	4.2.1 Composição	61
	4.2.2 Análise Estrutural	68
	4.2.2.1 Espectroscopia Raman	68
	4.2.2.2 Morfologia Superficial	71
	4.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)	73
	4.2.3 Emissão Eletrônica por Efeito de Campo Elétrico	74
	4.3 Série TiCN	76
	4.3.1 Distribuição das Ilhas de Ni	78
	4.3.2 Composição	79
	4.3.3 Análise Estrutural	89
	4.3.3.1 Espectroscopia Raman	89
	4.3.3.2 Morfologia Superficial	94
	4.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Alta Resolução (TEM/HRTEM)95
	4.3.4 Emissão Eletrônica por Efeito de Campo Elétrico	99
5.	Conclusões e Perspectivas	103
6.	Apêndice	107
	6.1 Artigos Publicados	107
7.	Referências	109

1. INTRODUÇÃO

Sem os materiais não haveria desenvolvimento tecnológico nem social. Os materiais desde tempos remotos têm influenciado a vida da humanidade. Olhando ao nosso redor podemos rapidamente reparar a grande transformação do mundo devido à presença dos materiais inventados e/ou descobertos pelo homem. A importância dos materiais em nossas vidas pode ser facilmente deduzida só observando a grande variedade de materiais que passam por nossas mãos ao longo de um dia, polímeros, semicondutores, compósitos nas mais diversas formas, roupa, micro-computadores, automóveis, etc. Os materiais dia-a-dia transformam nossas vidas. Da vasta escala de materiais, os compostos a base de carbono ocupam um lugar privilegiado. Por se tratar de um dos elementos mais versáteis, se conhecem aproximadamente dez milhões de compostos [1], e por ser o principal constituinte da matéria da qual estamos compostos os seres vivos, o carbono atrai a nossa atenção e cria uma grande fascinação. A variedade de formas nas quais se apresenta, desde o carbono amorfo até as estruturas bem organizadas como o grafite (ver Figura 1) e as formas nanoestruturadas: fulerenos e nanotubos (Figuras 2 e 3, respectivamente), e as diversas propriedades, desde materiais extremamente duros como o diamante até um dos mais moles como o grafite; ou desde excelentes isolantes elétricos como o diamante até relativamente bons condutores elétricos como o grafite. Estes são só alguns dos elementos motivadores para o estudo de materiais a base de carbono. Uma verdadeira revolução no mundo da ciência teve início nos últimos anos, desde o descobrimento acidental dos fulerenos (1985) de carbono [2], as nanoestruturas de carbono têm atraído maior interesse e muitos estudos têm sido realizados, e vêm sendo realizados, com o escopo de entender e compreender a natureza desses materiais. As nanoestruturas de carbono dos tipos fulerenos, nanodomos, nanotubos, nano-cebolas, e nanofibras são interessantes, principalmente devido as suas possíveis aplicações, que vão desde dispositivos eletrônicos de tamanho nanométrico até coletes a prova de balas [3,4,5,6]. Em particular, os compostos nanoestructurados de carbono são bons candidatos para aplicações em emissão eletrônica por efeito de campo elétrico [5,7]. Sendo que as fontes de elétrons são onipresentes na sociedade moderna e exercem um papel central nos dispositivos para apresentação visual de informações (telas, *displays*). As novas tecnologias apontam que os tubos de raios catódicos convencionais aos poucos vêm sendo



Figura 1. Estrutura hexagonal do Grafite.

substituídos por telas (*displays*) de plasma e de cristal líquido (LCD, *Liquid Crystal Display*). Ao contrário, os emissores de elétrons por efeito de campo elétrico vêm-se tornando mais atrativos para aplicações similares. Este ressurgimento é devido ao desenvolvimento de novos materiais emissores, sendo estes mais baratos e robustos e ao mesmo tempo obtidos mediante processos mais simples, que por sua vez podem facilitar a fabricação de *displays* em sistemas integrados, tornando viável a produção em grandes escalas, um dos grandes desafios da indústria. Então, o controle apurado das propriedades eletrônicas e estruturais do material é obrigatório para obtenção de dispositivos de alta eficiência, i.e. altas densidades de corrente obtidas a baixas intensidades de campo elétrico aplicados [8,9]. Dentre os candidatos que apresentam propriedades interessantes, desde o ponto de vista da emissão, estão os materiais a base de carbono, como os nanotubos e fulerenos. Nos últimos anos, têm sido relatadas muitas rotas de síntese para produzir fulerenos, estruturas do tipo fulereno, nanotubos e nanofibras dopados [10,11,12,13,14], mas ainda

há muitas questões em aberto. O nitrogênio, que possui um elétron de valência a mais do que o carbono, pode agir como impureza doadora quando incorporado em estruturas grafíticas. Por tanto, a dopagem com nitrogênio é uma possível rota para mudar a condutividade do material [15,16], essa mudança pode influenciar nas propriedades de emissão por efeito de campo elétrico do material. Do ponto de vista estrutural, o nitrogênio entorta e curva os planos grafíticos, promovendo a formação de formas moleculares fechadas (estruturas tipo fulereno) [10,17,18,19,20]. Finalmente, deve-se também salientar, a presença de metais de transição, como Ni, Fe e Co, que agem como catalisadores, pode facilitar a formação de nanoestruturas de carbono [12,21,22,23,24].



Figura 2. Fulereno C₆₀ [25].



Figura 3. Nanotubo de carbono [26].

1.1 Nanomundo

Com o desenvolvimento e aparecimento de novas tecnologias de pesquisa, principalmente aquelas que nos permitem "ver" até escalas atômicas, o mundo do "pequeno", de escalas nanométricas, vai-se revelando aos poucos. Ao mesmo tempo somos testemunhas do aparecimento de novas áreas de pesquisa, e observamos até o nascimento de novas terminologias para descrever os novos descobrimentos. As palavras nanociência e nanotecnologia, que fazem alusão ao "nanomundo", se tornam cada vez mais cotidianas. Vemos também que a nanociência e nanotecnologia são cada vez mais abrangentes, desde física, química e biologia até medicina, engenharia e eletrônica. O impacto destas novas áreas de pesquisa já começa a influenciar nossas vidas, aparelhos eletrônicos cada vez menores, emissores de elétrons para fontes de raios-X mais eficientes e estáveis, telas planas, sensores, e até já se fala em bio-nanotecnologia e nanomedicina. Dois seriam os principais causadores das interessantes propriedades dos nanomateriais (pelo que se diferenciam dos outros materiais): a maior área relativa e os efeitos quânticos [27]. Estes fatores podem mudar ou melhorar propriedades como reatividade, resistência mecânica e características elétricas. Quando diminui o tamanho de uma partícula, a maior parte dos átomos que constituem a partícula são encontrados na superfície. Por exemplo, uma partícula de 30nm concentra 5% dos seus átomos na superfície, já uma de 10nm concentra 20%, e uma de 3nm concentra 50% dos seus átomos na superfície. Assim, as nanopartículas possuem maior área superficial por unidade de massa se comparadas com partículas maiores. E como as reações de crescimento e de catálise química ocorrem na superfície, significa que uma determinada massa na forma de nanopartícula será muito mais reativa que a mesma massa de material na forma de partículas maiores [27]. Por outro lado, os efeitos quânticos podem começar a dominar as propriedades do material quando o tamanho é reduzido à escala nanométrica. Isto pode afetar tanto as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas dos materiais. A escala nanométrica pode-se produzir materiais de uma dimensão (recobrimentos ultra finos), de duas dimensões (nanotubos e nanofios) ou de três dimensões (nanopartículas, nanodomos).

Atualmente o estudo dos fulerenos e dos nanotubos, e em geral dos nanocompósitos de carbono, se desenvolve rapidamente e constitui uma área de pesquisa muito dinâmica. Assim cada dia são descobertas novas formas de carbono [28]. Muitos dos conceitos fundamentais relacionados a esta área de pesquisa começam a ser desvendados, mas ao mesmo tempo surgem novas questões, o longo caminho aberto da ciência. Nesta tese pretendemos explorar uma pequena porção desse mundo intrigante e desconhecido.

O grafite possui uma estrutura hexagonal plana com os átomos ligados por ligações covalentes com hibridização p^2 (ver Figura 1). Esses planos são interligados entre si por forças de interação de Van der Walls [29]. Já os fulerenos são estruturas de carbono formadas por ligações com hibridizações p^2 de forma fechada, entre os mais conhecidos temos o C₆₀ e o C₇₀. O C₆₀ é uma molécula quase esférica constituída de 60 átomos de carbono (ver Figura 2). Os nanotubos, com o mesmo tipo de ligação que os fulerenos, possuem forma tubular, como se fosse uma folha de grafite enrolada. Particularmente neste estudo estamos interessados em estruturas do tipo fulereno formado por camadas grafíticas, isto é, sistemas onde as superfícies grafíticas formam superfícies curvas superpostas, uma acima da outra. Sendo o resultado final, um conjunto de semi-esferas concêntricas ao redor de alguma nanopartícula catalítica precursora, no caso Ni, com uma aparência externa final de domo.

1.2 Objetivos do Trabalho

Os principais objetivos do presente trabalho são:

Entender os mecanismos de formação e crescimento de nanoestruturas de carbono, assim como a incorporação de nitrogênio nessas nanoestruturas, preparadas mediante a técnica de deposição assistida por feixes iônicos e a síntese mediante a pulverização (*sputtering*), por um feixe de íons, de um alvo de grafite, tanto em atmosfera gasosa de nitrogênio e hélio-nitrogênio. Pretende-se também, entender o papel que exerce o He tanto na formação como na incorporação de nitrogênio nas nanoestruturas.

Entender o papel das de ilhas de Ni na formação e no formato final das nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio, depositadas sobre as ilhas. Entender a evolução das propriedades estruturais (via espectroscopia Raman) e nanoestruturais (via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução) do material, em função da incorporação de nitrogênio.

Entender as propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico das nanoestruturas e estabelecer a correlação entre as condições de preparo e as propriedades finais do material.

1.3 Organização da Tese

A tese se encontra organizada da seguinte forma: No capítulo 1 faz-se uma breve descrição/introdução nos assuntos que foram abordados durante o trabalho. No capítulo dois, uma breve discussão sobre o composto estudado, o nitreto de carbono. Os tipos de ligações químicas envolvidas neste tipo de compostos. O papel do nitrogênio no processo de formação das nanoestruturas. No capítulo 3, se descreve o processo de preparação das amostras, assim como faz-se uma tentativa de explicar os mecanismos de crescimento das nanoestruturas. Seguidamente faz-se uma breve descrição das técnicas de caracterização utilizadas para estudar as amostras preparadas e uma breve introdução sobre a emissão eletrônica por efeito de campo elétrico. No capítulo 4 são relatados os resultados da análise com as técnicas descritas no capítulo anterior e faz-se uma tentativa de correlacionar os resultados obtidos. Finalmente no capítulo 5, as conclusões e as perspectivas futuras.

2. NITRETOS DE CARBONO DO TIPO FULERENO

2.1 Breve História

Os compostos de carbono-nitrogênio têm sido largamente estudados, e mais ainda desde a predição teórica de Liu e Cohen [30], eles postularam a existência de uma fase cristalina super-dura (ainda mais dura que o diamante) denominada β-C₃N₄. Desde então muitos métodos vêm sendo utilizados com o escopo de produzir fases cristalinas de carbono e nitrogênio. A pesar das inúmeras publicações, ainda não foi relatada, com evidências convincentes, a síntese da fase anunciada por Liu e Cohen. A principal dificuldade surge principalmente da deficiência de nitrogênio no material devido a que o nitrogênio forma ligações covalentes N2, que rapidamente desorve [31]. Para poder incorporar grandes quantidades de nitrogênio faz-se necessário usar técnicas de deposição de alta energia, providenciando condições de crescimento fora do equilíbrio. Por outro lado, nos últimos anos foram relatadas também várias rotas de síntese para a obtenção de fulerenos, nanotubos e nanofibras dopados com nitrogênio [10,11,12,13,14]. Dentre as técnicas mais utilizadas para o crescimento de nanoestruturas de nitreto de carbono temos: descarga de arco elétrico, deposição por vapor químico (CVD, pelas suas siglas em inglês, Chemical Vapor Deposition), magnetron sputtering reativo, ablação a laser, deposição assistida por feixes iônicos (IBAD, pelas suas siglas em inglês, Ion Beam Assisted Deposition), etc. [10,12,17,32,33]. O uso destas técnicas tem permitido a descoberta de novos materiais e aberto novas linhas de pesquisa e ao mesmo tempo aumentado as possíveis aplicações destes compósitos. Particularmente estamos interessados em estudar materiais de carbono nitrogenado, com estruturas tipo fulereno como as nanocebolas ou nanodomos, utilizando a técnica de deposição assistida por feixes iônicos (IBAD) e a deposição via sputtering por feixes iônicos (IBS, Ion Beam Sputtering), estas técnicas permitem o crescimento de estruturas de maneira controlada. Por outro lado estamos interessados em estudar as propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico desses materiais.

2.2 Materiais tipo Fulereno e Microestrutura

Como já foi descrito anteriormente, os fulerenos são estruturas fechadas de carbono (ver Figura 2). A forma mais popular é o buckminsterfulereno [2]. Trata-se do fulereno C₆₀, onde nenhum dos pentágonos que constituem este fulereno compartilha uma borda. A estrutura do C60 é uma figura geométrica semelhante a uma bola de futebol (domo geodésico), está constituído de 20 hexágonos e 12 pentágonos. Até a segunda metade do século passado, o grafite e o diamante eram as únicas formas alotrópicas conhecidos do carbono. Em experimentos de espectroscopia molecular, foram observados picos correspondentes a moléculas com uma massa molecular exata de 60, 70 ou mais átomos de carbono. Em 1985 Kroto, Heath, O'Brien, Curl e Smalley descobriram o C₆₀ e outros fulerenos [2]. Por sua contribuição, Kroto, Curl e Smalley, receberam o Prêmio Nobel de Química de 1996. Mais tarde os fulerenos C60 e outros foram observados fora do laboratório (como, por exemplo, na fuligem de uma vela). Mas ainda um dos maiores desafios que persistem é a purificação dos fulerenos. Acredita-se que num futuro próximo teremos fulerenos produzidos em escala industrial, o que tornará seu uso mais abrangente. Atualmente as propriedades físicas e químicas dos fulerenos ainda estão sob intenso estudo, tanto em laboratórios de pesquisa pura como aplicada. Por outro lado, os materias chamados tipo fulereno tem atraído a atenção dos pesquisadores, devido as suas potenciais aplicações. Particularmente os materiais crescidos sobre substratos, com estruturas tipo domo ou nanotubos, e que apresentam certa organização na distribuição superficial podem ser "bons" emissores de elétrons na presença de um campo elétrico e poderiam ser empregados na fabricação de dispositivos de visualização planos.

O composto CN_x tipo fulereno é um composto onde o nitrogênio é incorporado numa matriz de carbono. No caso, são aproveitadas as propriedades do nitrogênio de curvar e entortar os planos grafíticos [17,18,19,20], esquematicamente mostrado na Figura 4. Na Figura 5 pode-se apreciar camadas de tipo fulereno curvadas e entortadas, além do cruzamento de algumas camadas.



Figura 4. Representação esquemática de um plano grafítico (a) [20], e uma ilustração do entortamento de uma estrutura grafítica devido à incorporação de nitrogênio (b) [31].



Figura 5. Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) de uma amostra contendo 2.4 at.% N.

2.3 O Papel do Nitrogênio

Como relatado anteriormente, do ponto de vista estrutural, quando dois átomos de carbono da estrutura hexagonal do grafite são substituídos por um átomo de nitrogênio, formando pentágonos, a estrutura resultante é uma estrutura curvada (ver exemplo na Figura 6), causado pela incorporação de pentágonos no plano basal, como no caso dos fulerenos (estruturas fechadas)[20]. É importante também mencionar que incorporando nitrogênio durante o crescimento de estruturas de carbono, os pentágonos são mais estáveis que nos casos onde há ausência de nitrogênio, por ser energeticamente mais favorável [20]. A substituição do carbono pelo nitrogênio nos planos grafíticos basais afeta tanto a curvatura quanto a reatividade, o que é um dos processos chave para formação de estruturas CN_x tipo fulereno a temperaturas elevadas (~700 °C). Por outro lado temos que as propriedades eletrônicas dos materiais podem mudar drasticamente devido à presença de impurezas. Quando uma impureza é inclusa no sistema, observa-se uma variação na estrutura nas bandas de energia. Do ponto de vista das propriedades eletrônicas, dois tipos de impurezas podem estar presentes, impurezas doadoras ou aceitadoras. No primeiro caso, também chamado de dopagem tipo-n, a impureza proporciona um elétron extra, que pode ser acomodado unicamente na banda de condução. Isto acontece, por exemplo, com o nitrogênio em materiais a base carbono. No caso, o nitrogênio que possui um elétron de valência a mais do que o carbono, pode agir como impureza doadora quando incorporado em estruturas grafíticas. Por tanto, a dopagem com nitrogênio é uma possível rota para mudar a condutividade do material [15,16]. Já no caso das impurezas aceitadoras, dopagem tipo-p, a impureza proporciona um elétron a menos ao sistema e, portanto deixa um estado não ocupado na banda de valência (por exemplo, boro em sistemas a base de carbono). Do ponto de vista químico, a impureza, espécies atômicas ou moleculares, podem ser incorporadas na estrutura cristalina substituindo um átomo de carbono (carbono dopado, tipicamente observado em diamante e compostos CN_{x}) ou podem ser intercaladas entre camadas de carbono (carbono intercalado em grafite) [10,17,19,30,31]. No caso do diamante, que apresenta ligações covalentes sp^3 e é altamente isotrópico, não é possível a intercalação. De outro lado, no caso de estruturas fechadas ou tubulares, por serem fechadas, as "espécies visitantes" podem ser encapsuladas nas cavidades [34].



Figura 6. Encurvamento de um nanotubo gerado pela substituição de átomos de carbono em anéis pentagonais por átomos de nitrogênio [35].

2.4 Ligações C e N, Estrutura Eletrônica

O carbono pode formar uma grande variedade de estruturas cristalinas e desordenadas com suas ligações em três hibridizações possíveis, p^3 , $p^2 e sp^1$ (Figura 7). Na configuração sp^3 , característico do diamante, cada um dos quatro elétrons de valência do átomo de carbono estão designados a um orbital p^3 tetraedricamente direcionado, o qual faz uma ligação covalente a um átomo adjacente. Na configuração p^2 triplamente coordenada, característico do grafite, três dos quatro elétrons de valência estão associados a um orbital p^2 trigonalmente direcionado, os quais formam ligações σ num plano. O quarto elétron do átomo p^2 permanece em um orbital $p\pi$, normal ao plano da ligação σ . Este orbital π forma uma ligação π com um orbital π em um ou mais átomos vizinhos. Na configuração sp^1 , dois dos quatro elétrons de valência estão associados a orbitais σ , cada um deles formando uma ligação σ direcionada ao longo do eixo $\pm x$, e os outros dois elétrons estão associados a orbitais $p\pi$ nas direções y e γ [36]. O grafite tem forte ligação o nas camadas e ligações Van der Waals fracas entre as camadas. Um único plano de grafite é um semicondutor sem banda proibida, e em três dimensões é um metal anisotrópico, i.e. as propriedades físicas dependem da direção.



Figura 7. Representação esquemática das três formas de ligação do carbono [36].

3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 Técnica de Preparação de Amostras

3.1.1. Deposição Assistida por Feixes Iônicos

A deposição assistida por feixes iônicos (IBAD) é uma técnica de deposição na qual uma das espécies constituintes das estruturas em formação, é fornecida ao sistema por uma fonte de íons, por exemplo, um canhão de íons do tipo Kaufman [37], enquanto as outras espécies que chegam ao substrato são predominantemente neutras. Estas últimas como produto da pulverização (*sputtering*) de algum alvo por um feixe de íons de algum gás inerte (geralmente Ar). Uma outra condição de deposição se consegue sem a utilização do feixe de assistência, neste caso a técnica se chama deposição via *sputtering* por feixes iônicos (IBS). Os detalhes sobre os parâmetros de deposição e o esquema do sistema de preparação de amostras estão descritos na seção 3.1.3.

3.1.2 Mecanismos de Crescimento de nanoestruturas do tipo fulereno

As nanoestruturas de carbono podem crescer com o sem o auxilio de catalisadores. No caso dos nanotubos de carbono e de algumas estruturas do tipo fulereno os catalisadores exercem um papel importante. Trata-se principalmente de metais de transição, Fe, Co e Ni, que pertencem ao grupo 14 (8,9,10) da tabela periódica dos elementos químicos [12,21,22,23,24]. Existem vários relatos sobre o mecanismo de crescimento das nanoestruturas de carbono, onde também se destaca as temperaturas mínimas envolvidas nesses processos, que gira em torno de 600 °C [12,21,22,23]. Os catalisadores podem exercer um papel importante na formação de nanoestruturas, dissolvendo formas não grafíticas de carbono e precipitando carbono como grafite quando resfriados, ou como conseqüência da supersaturação. No caso o catalisador age como um meio de transporte [21]. Duas formas do mecanismo de crescimento de nanocebolas estão representadas esquematicamente na Figura 8, para este caso específico (nanocebolas) temos os mecanismos VS e VL. O mecanismo VS (Vapor-Sólido, Figura 8-a), no qual logo depois da formação da nanopartícula catalítica, por exemplo, de Ni, começa o suprimento de carbono. As camadas grafíticas são formadas devido à adsorção de átomos de carbono vaporizados na superfície da partícula catalítica. Finalmente a partícula de Ni é recoberta de camadas grafíticas e é obtida a nanocebola de carbono com a partícula de Ni encapsulada. Já no caso do mecanismo VL (Vapor-Líquido, Figura 8-b), depois da formação de uma nanopartícula de Ni pequena, começa o suprimento de carbono. As camadas grafíticas são formadas devido à adsorção de átomos de carbono na superfície da partícula catalítica em estado líquido. A partícula de Ni é completamente coberta por camadas grafíticas e se obtém uma nanocebola de carbono com Ni líquido encapsulado. Finalmente a partícula de Ni líquida é vaporizada através dos defeitos ficando vazio o interior da nanocebola [22].



Figura 8. Representação esquemática dos mecanismos de crescimento de materiais tipofulereno, nano-cebolas[22].

3.1.3 Preparação de Amostras

As amostras estudadas no presente trabalho foram preparadas no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Departamento de Física Aplicada do IFGW. As deposições foram realizadas em uma câmara de alto vácuo mediante o método baseado na pulverização catódica (*sputtering*) de um alvo de carbono podendo a deposição ser assistida ou não por um feixe de íons. O método e o sistema utilizados serão descritos a seguir.

O sistema de deposição é composto de uma câmara de alto vácuo (ver Figura 9) que possui duas fontes (canhões) de íons tipo Kaufman DC de 3 cm de diâmetro, um sistema porta-alvos giratório com capacidade de até quatro alvos, um porta-amostras dotado de um sistema de aquecimento com controle de temperatura (monitorada por um termopar e por um medidor de temperatura por infra-vermelho), e de posicionamento que permite escolher a posição e o ângulo para deposição (Para maiores detalhes ver referencia [15]). O sistema também conta com sete linhas de gás que podem ser admitidas na câmara por cinco entradas controladas por controladores de fluxo de massa (mass flow controller), isto permite ter feixes de diferentes espécies de íons e ainda criar atmosferas de deposição diferentes. Os gases utilizados para geração das espécies iônicas são injetados através dos próprios canhões. O canhão 1 aponta para um dos alvos e gera o desbaste (sputtering) do mesmo e consequentemente a deposição física a vapor. O canhão 2 está apontado para amostra e serve para assistir o crescimento das estruturas que esta sendo depositadas no substrato. Tanto a energia quanto a corrente dos feixes de íons pode ser ajustada livremente. Então, à presença de dois canhões de íons no sistema permite preparar amostras mediante a técnica de deposição assistida por feixes iônicos (IBAD, pelas suas siglas em inglês, Ion Beam Assisted Deposition). O sistema também possui um obturador (shutter), que permite proteger a amostra enquanto os parâmetros dos feixes de íons são otimizados. As condições de vácuo na câmara são mantidas por um sistema de bombas mecânicas e turbomoleculares. A pressão de base dessa câmara é $\sim 10^{-5}$ Pa, e a pressão de trabalho pode variar até alguns Pascais, depende das condições de deposição do experimento. A câmara de deposição se encontra anexada através de uma câmara de transferência a uma câmara de ultra alto vácuo onde as amostras são analisadas por espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios-X e ultravioleta (XPS/UPS). As duas técnicas são utilizadas para análise qualitativa e quantitativa da superfície das amostras. A câmara de transferência é mantida em uma pressão de $\sim 10^{-6}$ Pa, o que torna possível o estudo das amostras preparadas *in situ*, isto é, sem a necessidade de expor as amostras em atmosfera reativa. Além do mais, o sistema possui uma pré-câmara, anexada à câmara de transferência, para admissão e retirada de amostras e/ou substratos. No total foram preparadas três séries de amostras, os detalhes estão descritos nas próximas seções.



Figura 9. Representação esquemática do sistema de deposição de amostras IBAD. Um feixe de íons de Ar arranca átomos de carbono, os quais, em algum momento, alcançam o substrato aquecido, propiciando o crescimento dos filmes pode ou não ser assistido por um feixe de íons, como por exemplo, N_2^+ (adaptado de [15]).

3.1.3.1 Série CN

O controle das propriedades eletrônicas e estruturais de nanoestruturas de carbono dopadas com outros elementos é de grande importância tecnológica. Sendo a câmara de deposição do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas um sistema versátil que permite ter um controle apurado das condições de crescimento de nanoestruturas, foi escolhida para preparar esta série de amostras com o objetivo de estudar e entender a formação de nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio, em formato de domos, depositadas sobre ilhas de níquel. Ao mesmo tempo se pretendeu estudar a variação de nitrogênio incorporado variando a energia do feixe e as propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico. Esta série foi preparada usando a deposição assistida por feixes iônicos (IBAD). As amostras foram depositadas em substratos de silício $\langle 111 \rangle$ tipo n de 10mm×10mm polido. Previamente, com o objetivo de evitar a formação de silicetos (ligas de Si e Ni), foi crescida uma camada de ~100nm de SiO₂ sobre as lâminas de Si pelo método de oxidação úmida a 1150 °C. Então, o substrato de partida eram as lâminas de Si/SiO2, sobre estas lâminas foram depositadas ilhas de Ni. Deve-se deixar claro que antes de qualquer processo de preparação de amostras, os alvos utilizados eram previamente limpos, mediante o desbaste (sputtering) dos mesmos utilizando um feixe de íons de argônio durante 15 minutos. Primeiramente, a temperatura ambiente (~18°C), evaporou-se uma camada fina de Ni, de ~1nm a ~3 nm, pulverizando um alvo de Ni da Leybold Materials® de alta pureza (99.97%) com um feixe de íons de Ar de 1000 eV a uma pressão de 2×10⁻² Pa durante 1 minuto. Logo se submeteu o conjunto, substrato mais camada de Ni, a um tratamento térmico (annealing) a ~700 °C durante 30 minutos na câmara de deposição em vácuo ($\sim 5 \times 10^{-2}$ Pa). Depois do tratamento térmico, uma vez formadas as ilhas de Ni, iniciou-se o crescimento das estruturas de carbono-nitrogênio. Então, os substratos utilizados para depositar as nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio foi o conjunto Si+SiO₂+Ni. O carbono foi obtido desbastando um alvo de grafite ultra puro (99.9995% pureza) com um feixe de íons de argônio de 1450 eV com uma corrente de 90 mA. Ao mesmo tempo um feixe de íons de nitrogênio, de energia controlada, assistia o crescimento das estruturas. A energia deste último feixe foi variada entre 0 e 100 eV. A temperatura de deposição foi mantida a \sim 700±5 °C durante 90 min. Esse tempo de deposição foi escolhido porque durante a preparação da amostra CN001 (120min) o filme se descolou ainda dentro da câmara, provavelmente devido ao stress gerado pela excessiva tensão. Os detalhes das condições de deposição estão resumidos na Tabela 1, onde Ib(sput) é a corrente do feixe do canhão de *sputtering*; enquanto Ib(ass) a do canhão de assistência; analogamente Ub(sput) é a energia do feixe do canhão de *sputtering* e Ub(ass) a do canhão de assistência. Depois da deposição as amostras eram transferidas para análise por XPS. Os resultados e a análise completa estão detalhados no capítulo 4.

Amostra	Parâmetros de Deposição		
CN	Tempo (min)	Temp. (°C)	Ub (ass) (eV)
001	120	689	100
002	90	694	80
003	90	692	50
004	90	697	30
005	90	690	20
006	90	685	10
007	90	693	

Tabela 1. Parâmetros de deposição da série CN.

3.1.3.2 Série CN-H

Esta série foi projetada com o intuito de explorar as propriedades de *etching* atômico do hidrogênio, devido às evidências de que é um método efetivo quando se trata de modificar filmes e nanoestruturas de carbono, principalmente devido às mudanças nas ligações de carbono introduzidas durante a formação do grafite. Introduzindo íons de hidrogênio e controlando o fluxo destes sobre a superfície de carbono em crescimento, alguns sítios de carbono fracos na superfície podem ser corroídos quimicamente (*chemi-cally etched*) e os defeitos como as ligações terminais pendentes passivadas melhorando as características de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico [13,38,39]. Como na

série anterior, a síntese das amostras foi via IBAD. Como substratos, foram utilizadas lâminas de silício $\langle 111 \rangle$ de 10mm×10mm, dopadas com B e polidas em ambas as faces, com uma camada de ~250nm de SiO₂ previamente depositadas pelo método de oxidação úmida a 1150 °C. Esta camada age como barreira para evitar a formação de silicetos. Antes da deposição do CN_x:H durante 90 min a uma pressão de 4×10⁻² Pa, foram crescidas ilhas de Ni. Os detalhes sobre a deposição dessas ilhas estão relatados na seção anterior, neste caso, as nanoestrturas de carbono contendo nitrogênio foram crescidas sobre Si+SiO₂+Ni. O carbono foi obtido da mesma forma que na série anterior (ver Tabela 2). Neste caso o feixe de assistência era uma mistura de íons de nitrogênio e hidrogênio. Foram preparadas duas séries de amostras a temperatura constante de ~700±5 °C para duas energias distintas do feixe de assistência, 10 e 50 eV. A relação entre a mistura dos gases de assistência que alimentava a fonte de ións, $[\phi_N]/[\phi_N + \phi_H]$ foi de 0, 0.25, 0.50, 0.62 e 0.75. Os detalhes sobre os parâmetros de deposição utilizados estão descritos na Tabela 2. Os resultados e a análise completa estão detalhados no capítulo 4.

Amostra	Parâmetros de deposição		
	$\frac{[\phi_{\scriptscriptstyle N}]}{[\phi_{\scriptscriptstyle N}+\phi_{\scriptscriptstyle H}]}$	Temp. (°C)	Ub (ass) (eV)
CN007		693	
CNH01B	0.75	686	10
CNH07	0.62	694	10
CNH03	0.5	682	10
CNH05	0.25	699	10
CNH13	0.75	692	50
CNH09	0.5	689	50
CNH11	0.25	698	50

Tabela 2. Parâmetros de deposição da série CN-H.

3.1.3.3 Série TiCN

Com o objetivo de melhorar a condutividade elétrica tanto dos substratos utilizados para preparar as amostras das séries anteriores, assim como o contato com o material

nanoestruturado, e devido às evidências relatadas em artigos recentes que filmes de nitreto de titânio favorecem o crescimento de nanotubos [40], foram depositadas camadas de TiN sobre os substratos de Si. Cabe salientar que o filme de TiN age também como barreira, evitando a formação de silicetos de níquel [41]. A série TiCN é composta de duas séries de amostras. Ambas as séries foram preparadas em condições de temperatura de deposição constante em ~750 °C, e mantendo a pressão na câmara em 0.5 Pa. Essa pressão, relativamente alta em sistemas de deposição por feixes iônicos, foi aumentada propositalmente com o objetivo de diminuir o livre caminho médio, a taxa de deposição e promover um crescimento mais organizado. O primeiro conjunto foi preparado em atmosfera de nitrogênio, e o segundo em atmosfera com uma mistura de hélionitrogênio. O He foi escolhido devido a sua notável condutividade térmica, que explicaria os efeitos na produção de nanotubos e fulerenos [42], e explicaria também os efeitos no crescimento de nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio crescidas em atmosfera de He. Esta única característica do He, quando explorada, pode ser uma possível rota para melhorar a dopagem de carbono nanoestruturado com nitrogênio. Deve-se salientar que o uso de He na preparação deste tipo de estruturas é um fato novo. A pesar que há muitos trabalhos de síntese de carbono publicados, não existe um entendimento claro dos efeitos estruturais que a incorporação de nitrogênio produz nas estruturas de carbono e nas propriedades finais como a função trabalho eletrônica do material. Por tanto, há ainda muitas questões em aberto. A fim de estabelecer diferentes condições de deposição, a pressão parcial de nitrogênio, (p_{N_2}) , na câmara durante a deposição foi variada mantendo a pressão total, (p_{tot}) , da câmara em 0.5 Pa, sendo a pressão total a soma das pressões parciais dos gases presentes na câmara, dependendo do caso pode ser nitrogênio, $(p_{tot} = p_{Ar} + p_{N_2})$, ou argônio, nitrogênio e hélio, argônio e $(p_{tot} = p_{Ar} + p_{N_2} + p_{H_{\ell}})$. No caso da série preparada em atmosfera de hélio, a pressão parcial de He, (p_{He}) , foi mantida em 0.07 Pa. Os substratos utilizados foram lâminas de Si (100) de 20mm×10mm polidas em ambas as faces, com uma camada de ~2nm de ${\rm SiO}_2$ nativo. Depois de colocados estes substratos na câmara, foram aquecidos a 750 °C e se depositou uma camada de ~50nm de TiN pulverizando um alvo de Ti de alta pureza (99.97%) com um feixe de íons de Ar com energia de 1450 eV, em uma atmosfera de
nitrogênio, mantendo o sistema a 3×10^{-2} Pa. Imediatamente depois, foram crescidas ilhas de Ni (mantendo a temperatura do substrato em ~750 °C) sobre o conjunto Si/SiO₂/TiN pulverizando um alvo de Ni da Leybold Materials® de alta pureza (99.97%) com um feixe de íons de Ar de 1000 eV a uma pressão de 2×10^{-2} Pa, e um posterior tratamento térmico de 5 min em alto vácuo (~10⁻⁵ Pa). Logo após, mantendose a temperatura, iniciou-se o crescimento das nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio. Como nas séries anteriores, foi utilizado um feixe de íons de argônio para desbastar um alvo de grafite ultra puro (99.9995% pureza), neste caso de 600 eV e 50 mA (a menor energia menor taxa de deposição, consequentemente, condições de crescimento mais próximas da condição de "equilíbrio"). O tempo de deposição das amostras foi de 40 min. Para o primeiro conjunto de amostras a pressão parcial relativa de nitrogênio (PPRN₂), $p_{N_2}/(p_{Ar} + p_{N_2})$, na câmara foi variada entre 0 e 0.57, gerando amostras na faixa de concentração de nitrogênio entre 0 e 6.7 at.%. Os parâmetros de deposição desta série, TiCN, estão resumidos na Tabela 3. No caso do segundo conjunto (amostras preparadas em atmosfera da mistura hélio-nitrogênio), a pressão parcial relativa de nitrogênio, $p_{N_2}/(p_{Ar} + p_{N_2} + p_{H_\ell})$, foi variada entre 0 e 0.45, neste caso a concentração de nitrogênio variou na faixa de 0 a 7.1 at.%. Os parâmetros de deposição desta série, CN-He, estão resumidos na Tabela 4. Os resultados e a análise completa estão detalhados no capítulo 4.

	Parâmetros de deposição				
Amostra	Fluxo N (sccm)	PPRN ₂ (uni.arb.)	Temp. (°C)		
TICN07	0	0.00	749		
TICN17	0.5	0.03	742		
TICN13	1	0.05	759		
TICN08	2	0.12	763		
TICN10	4	0.30	757		
TICN12	6	0.39	752		
TICN12A	6	0.39	760		
TICN09	8	0.46	758		
TICN09A	8	0.46	763		
TICN16	10	0.57	760		

Tabela 3. Parâmetros de deposição da série TiCN.

	Parâmetros de deposição			
Amostra	Fluxo (sccm)		PPRN ₂	Temp.
	Ν	He	(uni.arb)	(°C)
TICN02	0	8	0.00	740
TICN18	0.5	8	0.02	755
TICN14	1	8	0.05	763
TICN03	2	8	0.11	748
TICN05	4	8	0.20	742
TICN11	6	8	0.30	762
TICN11A	6	8	0.30	762
TICN04	8	8	0.36	760
TICN15	10	8	0.45	763

Tabela 4. Parâmetros de deposição da série CN-He.

3.2 Técnicas de Caracterização

Neste trabalho foram utilizadas diversas técnicas de caracterização. Para o estudo das concentrações químicas relativas dos elementos presentes nas amostras e assim como para avaliar alguma mudança na forma como os átomos estão ligados e ainda verificar algum eventual contaminante nas amostras foi utilizada a espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios-X (XPS, abreviação de X-Ray Photoelectron Spectroscopy). Já para o estudo da microestrutura do material foi utilizada a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM, High Resolution Transmission Electron Microscopy), apesar de que se devem tomar cuidados especiais durante a preparação das amostras ou durante o processo de medição [43], é uma técnica versátil em termos de pesquisa microestrutural deste tipo de materiais. Para obter informação acerca da estrutura do material comumente é utilizada a espectroscopia Raman. A morfologia superficial é também um parâmetro importante das nanoestruturas, as propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico dependem, entre outras coisas, da forma geométrica. A técnica mais comum, utilizada para resolver as características topográficas, é a microscopia de força atômica (AFM, Atomic Force Microscopy). Finalmente, foram também investigadas as propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico. As técnicas antes mencionadas foram utilizadas neste trabalho de tese e se encontram descritas de maneira sucinta a seguir.

3.2.1 Espectroscopia de Elétrons Fotoemitidos por raios-X (XPS)

A espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios-X (XPS) foi desenvolvida em meados da década de 1960 por K. Siegbahn e seu grupo de pesquisa [44]. Em 1981 Siegbahn recebeu o Prémio Nobel de Física por seus trabalhos em XPS. O fenômeno está baseado no efeito fotoelétrico descrito por Einstein em 1905, onde o conceito de fóton foi utilizado para descrever a ejeção de elétrons de uma superfície quando um feixe de fótons incide nela. Em XPS estamos interessados em uma forma especial de fotoemissão, i.e., a ejeção de um elétron de um nível de caroço provocado por um fóton de energia hv. O processo de fotoemissão é descrito esquematicamente na Figura 10. Em 1914 Rutherford e sua equipe foram os pioneiros na análise da energia com que saem os fotoelétrons utilizando uma fonte de raios-X ao invés de luz [45]. Freqüentemente se usam fótons da linha K α do Al (1486.6 eV) ou da linha K α do Mg (1253.6 eV), mas também podem ser usadas outras linhas de raios-X de altas energias, por exemplo, a linha Ka do Ti (4510.9 eV), ou luz síncrotron [44,46,47]. Neste trabalho foi utilizada a linha Kα do Al de 1486.6 eV de energia e com a largura de linha de 0.85 eV, essa energia é suficiente para estudar os níveis de caroço 1s do carbono e do nitrogênio. A XPS é uma técnica específica de análise superficial devido a que os fotoelétrons excitados com estas energias características são de curto alcance no sólido (~5 nm).

O uso de raios-X permitiu Rutherford e sua equipe observarem uma distribuição de elétrons em níveis de energia do material, incluindo os níveis de caroço. A equação que descreve o processo é:

$$E_{\rm K} = b\nu - E_{\rm B} \tag{1}$$

onde E_{K} é a energia cinética do elétron depois de deixar a superfície e E_{B} a energia de ligação do elétron no material, relativo ao nível de Fermi, esta equação dispensa a função trabalho (ϕ) do material. Mas, deve-se lembrar que o processo de detecção envolve a coleta do elétron por um dispositivo que também possui função trabalho, neste caso para incorporar um elétron. Essa energia é sempre descontada aparecendo como um deslocamento em todas as energias observadas. Então, a equação que rege o sistema de detecção será:

$$E_{K} + \phi_{\text{detector}} = b\nu - E_{B} \tag{2}$$



Figura 10. Representação esquemática do processo de fotoemissão, o átomo é fotoionizado pela emissão de um elétron do nível de caroço (adaptado de [48]). Observa-se que não haverá fotoemissão quando $h\nu \prec \phi$; ou não haverá fotoemissão originada dos níveis com $E_B + \phi \succ h\nu$.

 ϕ é a função trabalho do detector, e é constante e igual para todas as amostras [49]. No equipamento utilizado a função trabalho foi determinada através da medida do nível de Fermi de uma amostra de prata e o valor determinado é aproximadamente 4.4 eV [50]. Portanto, o uso de raios-X permite o acesso a elétrons fortemente ligados ao núcleo. Sendo a energia da radiação constante, para cada estado eletrônico deve-se observar a emissão de elétrons com energia cinética dada pela equação 2. A intensidade deste sinal está relacionada, entre outros, com a quantidade de elétrons no estado e a respectiva seção de choque.

A energia dos fotoelétrons que saem da amostra é analisada por um espectrômetro de elétrons, pode ser um analisador hemisférico concêntrico VG CLAM2 (ver esquema na Figura 11), um setor esférico de 150° e 100 mm de raio. A quantidade experimental medida pelo espectrômetro é o número de elétrons fotoemitidos com uma determinada energia cinética (E_{κ}). A energia cinética é selecionada pelo analisador, e faz-se uma varredura através do retardo da energia dos elétrons emitidos antes de entrarem no campo eletrostático do analisador. O campo eletrostático esférico é estabelecido entre os dois hemisférios concêntricos aplicando diferenças de potencial positiva e negativa com relação ao potencial de retardo (ver Figura 11). Então, elétrons com velocidades relativamente altas colidem com o hemisfério externo, enquanto que elétrons de baixa energia



Figura 11. Representação esquemática de um analisador hemisférico (adaptado de [47]).

são mais facilmente defletidos e colidem com o hemisfério interno. As superfícies dos hemisférios estão revestidas de maneira que reduzem a emissão secundária, de forma que unicamente elétrons de energias cinéticas específicas passarão através do analisador ao detector [50]. O detector é composto por um multiplicador de elétrons em espiral, chamado *channeltron*, com ganho da ordem de 10⁸ vezes. A partir dos elétrons que entram no *channeltron* são geradas avalanches na superfície do resistor que cobre as paredes internas do espiral. As avalanches são contadas como um elétron com a energia selecionada que entrou no detector. O analisador utilizado tem uma resolução de cerca de 0.3 eV, de modo que a largura dos picos observados é causada principalmente pela fonte de luz utilizada [50]. As medidas são realizadas no modo de energia de passagem constante. Nesse modo as lentes que conduzem os elétrons até o detector ajustam a energia destes para que a energia de entrada seja sempre a mesma (para os elétrons da energia que está sendo varrida).

A energia de ligação do elétron (E_B) é o parâmetro que identifica especificamente o elétron, representa a intensidade da interação entre o elétron e a carga nuclear, e pode ser obtida a partir da equação 2:

$$E_{\rm B} = h \nu - E_{\rm K} - \phi \,. \tag{3}$$

O espectro de fotoelétrons reproduz a estrutura eletrônica de um elemento já que todos os elétrons com energia menor que a energia do fóton têm destaque no espectro. Os elétrons que abandonam a amostra dificilmente saem sem interagir, a distância característica de escape varia entre 0.3 e 5nm (livre caminho médio) [51]. Então, são observadas apenas as primeiras camadas atômicas (ver Figura 12). Os elétrons que sofrem espalhamento inelástico e perda de energia são contados como possuindo uma energia de ligação maior que a real, o que contribui para elevação do fundo (*background*) do espectro. A elevação do fundo é um problema para análise quantitativa do espectro, a remoção deve ser realizada com cuidado. Um dos métodos mais utilizados é o método de Shirley [52], consiste em selecionar uma região do espectro cujo começo e fim não apresente picos, os limites devem corresponder ao nível de fundo (mesmo que esteja a alturas diferentes), de forma iterativa é gerada uma curva proporcional, para cada valor de energia, à integral da região considerada. Finalmente o espectro medido é subtraído dessa curva sendo o fundo removido.

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas em condições de ultra alto vácuo ($\sim 10^{-7}$ Pa), baixas pressões ajudam a manter a superfície inalterada.



Figura 12. A chamada "curva universal" do livre caminho médio dos elétrons inelásticos vs a energia cinética, mostrando como exemplo o caso dos elétrons 1*s* do nitrogênio obtidos com a linha Kα do Al, 1486.6 eV (Adaptado de [51]).

3.2.1.1 Satélites Shake-up

Nos espectros de alta resolução aparecem umas bandas satélite próximos à banda principal associada ao elétron de caroço, isto é devido a que o fotoelétron de saída interage com os elétrons de valência podendo excitar um outro para um nível de energia superior (*shake-up*). Então, a energia do fotoelétron é levemente reduzida dando uma estrutura satélite a poucos eV abaixo da posição da energia cinética da banda do fotoelétron (para cima na escala de energia de ligação) [44]. Estas características aparecem comumente em átomos no nível 2*p* da banda d metálica e as transições ligação e antiligação do orbital molecular π (transição $\pi \rightarrow \pi^*$) produzido por elétrons C 1s em orgânicos aromáticos. Uma situação extrema do processo *shake-up* acontece quando o elétron de valência é ejetado do íon, este processo é conhecido como *shake-off*. Estes processos são raramente vistos como características discretas do espectro, mas sim como alargamento do pico do fotoelétron ou como contribuições ao fundo (*background*) inelástico.

3.2.2 Espectroscopia Raman

Quando a luz interage com a matéria, ocorrem vários fenômenos, entre eles o espalhamento. O processo é análogo ao processo de colisão entre a luz e os átomos, moléculas ou íons que constituem o meio material. Abordando o problema em termos de colisões, caberia esperar que algumas destas colisões fossem elásticas e que em outras haja transferência (absorção ou perda) de energia, ou seja, colisões inelásticas. Se este raciocínio é correto, ao observar a luz espalhada pelo meio, uma fração conservará a freqüência da luz incidente (espalhamento elástico ou Rayleigh, Figura 13a) e outra terá diferente freqüência (espalhamento Raman, inelástico), seja por ter cedido energia ao meio (espalhamento Stokes, Figura 13b) seja por ter absorvido energia do meio (espalhamento Anti-Stokes, Figura 13c) [53].

Ainda, para que a energia total seja conservada, os intercâmbios de energia com um meio material implicam necessariamente transições entre os distintos estados energéticos do meio. Por tanto, a luz espalhada inelasticamente terá modificado sua freqüência numa quantia que corresponderá exatamente às diferenças entre níveis de energia do meio (fônons). Em outras palavras, o espalhamento Raman fornece informação espectral do meio onde é produzido e sua análise constitui a espectroscopia Raman. Se a radiação incidente é ressonante com o meio, isto é, sua energia coincide com alguma diferença de energia entre níveis do meio, então o fenômeno de espalhamento é ressonante e denomina-se espectroscopia Raman ressonante.

No processo de absorção, a energia (freqüência) da radiação incidente deve coincidir com a diferença de energias entre dois níveis de energia do meio. A radiação que emerge do meio conserva a freqüência, mas diminui a amplitude (intensidade) devido a que parte da sua energia foi transferida para o meio. No caso do espalhamento Raman (inelástico), Stokes e Anti-Stokes, a freqüência (energia) da radiação incidente é tipicamente entre 5 e 25 vezes maior que a correspondente à transição entre os níveis vibracionais, p.e. $E_1 - E_0$, ver Figura 13. No processo Stokes o meio inicialmente no estado fundamental de energia E_0 passa para o estado de maior energia E_1 , absorvendo para isto a energia necessária ($\Delta E = E_1 - E_0$) de uma pequena parte da radiação incidente que passa da freqüência ω_i à ω_s sem alterar o resto da radiação incidente. O processo anti-Stokes é análogo, mas com transferência de energia do meio material à radiação, a energia perdida pelo meio é transferida para o fóton emitido que passa a ter uma energia $lnv + \Delta E$. Por último, no processo de dispersão Rayleigh, a amostra conserva seu estado, mas a trajetória da luz é alterada, ainda sem modificar a freqüência, é um processo similar a uma colisão elástica.



Figura 13. Espalhamentos Rayleigh (a), Raman Stokes (b) e Raman Anti-Stokes (c) [35].

O espectro Raman vibracional do carbono apresenta duas bandas características, a banda G (de grafite), que aparece entorno de 1580-1600 cm⁻¹ e a banda D (de desordem) entorno de 1350 cm⁻¹. A banda G está correlacionada ao modo de vibração *stretching* (estiramento assimétrico) da ligação química entre os átomos de carbono, com hibridização sp^2 , em domínios grafíticos presente no material e tem uma simetria E_{2g} (ver Figura 14) [54]. Já a banda D, que só aparece na presença de desordem, é um modo respiro (*breathing*) dos átomos de carbono de simetria A_{1g} (ver Figura 14), este modo é proibido para grafite perfeito [54]. A posição, a largura e a razão das intensidades dessas bandas podem ser associadas ao tamanho e ao numero dos domínios grafíticos [55].



Figura 14. Movimentação do carbono nos modos (a) G e (b) D (adaptado de [54]).

O grafite exibe também bandas de segunda ordem [56]. Os espectros de segunda ordem são determinados tanto pela conservação do momento e da energia, assim como pela densidade de estados dos fônons. Da conservação da energia:

$$\hbar\omega = \hbar\omega_0 + \hbar\omega_1,$$

onde ω e ω_i (i = 0,1) são, respectivamente, as freqüências do fóton incidente e dos fótons espalhados dos modos normais simultaneamente excitados. E da regra de seleção do momento do cristal:

$$\hbar \mathbf{k} = \hbar \mathbf{q}_0 + \hbar \mathbf{q}_1,$$

onde $\mathbf{k} \in \mathbf{q}_i$ (i = 0,1) são, respectivamente, os vetores de onda do fóton incidente e dos dois modos normais simultaneamente excitados. Como $\mathbf{k} \ll \mathbf{q}_B$, onde \mathbf{q}_B é um vetor de onda típico do contorno da zona de Brillouin, então $\mathbf{q}_0 \approx -\mathbf{q}_1$. Para um processo de segunda ordem, a intensidade do espalhamento Raman é proporcional a $|M(\omega)|^2 g_1(\omega)$, onde $g_1(\omega) = g_0(\omega_0) \cdot g_0(\omega_1)$ é a densidade de estados de dois fônons sujeita à condição $\mathbf{q}_0 = -\mathbf{q}_1$, e onde $g_0(\omega)$ é a densidade de estados de um fônon e $|M(\omega)|^2$ é o elemento de matriz efetivo de dois fônons. Em sólidos com ligação covalente, as características espectrais de segunda ordem são geralmente largas, em consistência com a forte dispersão (ou banda completamente larga) tanto das componentes óptica como acústica dos fônons.

No entanto, no grafite, em concordância com a interação fraca entre camadas, a dispersão dos fônons paralela ao eixo c (i.e. na direção de k.) é pequena. Também, existe uma pequena dispersão no plano das componentes óptica e acústica nas regiões próximas das bordas. Essa baixa dispersão aumenta a intensidade dos picos na densidade de estados de um fônon, $g_0(\omega)$. Então, são observadas bandas definidas e estreitas de segunda ordem no espectro Raman do grafite, que correspondem à combinação característica das freqüências $(\omega_0 + \omega_1)$ e ao harmônico (2ω) associados com regiões de baixa dispersão (alta densidade de estados de um fônon) na zona de Brillouin [56]. Por exemplo, a banda localizada em ~2706 cm-1 (denominada banda G') é um harmônico dos modos associados com o modo responsável pela banda D (observa-se que 2706 cm⁻¹ \approx $2 \times \Gamma_{\rm D}$ [55,56,57,58]. A banda localizada em ~2950 cm⁻¹, chamada de D", é uma combinação dos modos associados com os modos que correspondem às bandas D e G (2950 $\text{cm}^{-1} \approx \Gamma_{\text{D}} + \Gamma_{\text{G}}$ [55,56,57,58]. A banda localizada em ~3230 cm⁻¹ (denominada banda 2D') é associada a um harmônico da banda D' localizada em ~1620 cm⁻¹ [55,56,57,58]. Como no caso das bandas D e G, o alargamento das bandas G', D" e 2D' é interpretado como um aumento da desordem. Na Figura 15 se apresenta um espectro Raman característico de compostos de carbono nanoestruturado, pode-se observar as bandas características, D e G e as bandas de segunda ordem G', D" e 2D'.

Os espectros Raman foram obtidos usando um sistema micro-Raman Renishaw RM2000 à temperatura ambiente. Foi utilizada a linha de 488 nm do laser de Ar em uma geometria de retro-espalhamento. A resolução do sistema é de 1 cm⁻¹ e sua potência máxima chega a 2.6 mW em um feixe de 1µm de diâmetro, o que resulta em uma densidade de potência em torno de 330 kW/cm² sobre a superfície irradiada da amostra. As medidas dos espectros Raman foram realizadas no Instituto de Física da USP – São Carlos pela Dra. Cristina T. Monteiro Ribeiro.



Figura 15. Espectro Raman característico de uma amostra da série TiCN (0 at.% N), observa-se as bandas características, D e G e as bandas de segunda ordem.

3.2.3 Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica foi inventada em 1985 por Binning, Quate e Gerber [59]. A técnica se baseia na medida do deslocamento que experimenta uma microalavanca (*cantilever*) na qual se encontra fixada uma ponta (sensor de força microscópico) que ao se afastar ou aproximar de uma superfície pode sofrer forças atrativas ou repulsivas, tipicamente da ordem de 10⁻¹¹N a 10⁻⁶N. Essas forças dependem da natureza da amostra e da ponta, da distância entre a ponta e a superfície e da geometria da ponta. A constante elástica do *cantilever* em AFM é uma componente crítica. Procura-se uma máxima deflexão para uma força dada, isto requer que o *cantilever* seja o mais elástico possível. Ao mesmo tempo é necessário um *cantilever* o suficientemente rígido com alta freqüência de ressonância a fim de minimizar a sensibilidade ao ruído vibracional. Para conseguir uma resolução atômica a constante elástica do *cantilever* deve ser da ordem de 0.001 a 100 N/m e os movimentos devem variar desde alguns mícrons até ~0.1Å [60]. Na Figura 16 descreve-se de maneira esquemática o princípio de funcionamento do AFM. A ponta segue o contorno B, mantendo uma força constante entre a ponta e a amostra. Movimentado a amostra para os lados podemos obter uma imagem em 3D. No caso, a amostra é fixada em um sistema de movimentação tridimensional, cerâmica piezoelétrica, i.e., um escaneador *x*, *y*, *z*. Ao se aplicar uma tensão elétrica a cerâmica piezoelétrica sofre uma variação nas suas dimensões permitindo a varredura da amostra com a ponta.



Figura 16. Descrição do princípio de operação de um AFM [59].

As deflexões produzidas pelas forças de interação são registradas por um fotodetector sensível a posição, dividido em quatro setores. Um feixe de um diodo laser incide sobre a ponta do *cantilever* e é refletido em direção ao fotodetector. Pequenas mudanças na posição do *cantilever* provocam mudanças na posição onde o laser incide no fotodetector resultando em diferentes tensões. Utilizando um programa fornecido junto ao equipamento esses dados são convertidos em uma imagem baseada na posição do *cantilever* (ver Figura 17).



Figura 17. Esquema de detecção de deflexão do *cantilever* por meio de um laser (adaptado de [29]).

Como descrito anteriormente, o termo 'força' é utilizado para descrever a interação entre a ponta e a amostra. Ainda se o objetivo é obter unicamente informação topográfica, deve-se eleger um método analítico baseado nas características superficiais da amostra. O AFM pode operar em vários modos:

a) Modo contato, utiliza a força estérica repulsiva e a ponta se encontra muito próxima da superfície. A força repulsiva na ponta é da ordem de 10⁻⁹ N. O modo contato é útil para superfícies duras e é menos sensível para características específicas da amostra. No entanto, a ponta em contato com a superfície está sujeita a contaminação por material removível da superfície. Uma excessiva força neste modo pode danificar a superfície da amostra ou erodir a ponta. Em condições de pressão e temperatura ambiente, a superfície das amostras está coberta por uma camada (10-30 monocamadas) de gases adsorvidos constituída principalmente por vapor de água e nitrogênio. Quando a ponta toca esta camada contaminante, se forma um menisco e o *cantilever* é puxado em direção à superfície da amostra. A magnitude da força depende da geometria da ponta, mas é tipicamente da ordem de 10⁻⁷ N.

- b) Modo não contato, utilizado em situações nas que o modo contato pode alterar substancialmente a amostra. Neste caso são utilizadas forças de longo alcance (neste caso predominam as forças de atração, Van der Walls (~10⁻¹² N), eletrostática, capilar) e a detecção é via a mudança da freqüência de ressonância do *cantilever* devido ao gradiente da força, neste caso a distância entre a ponta e a superfície é maior que no modo contato (próximo de 1nm). Neste modo há menos probabilidade de deformar ou danificar a superfície. Mas infelizmente as forças de Van der Walls são substancialmente mais fracas que as forças envolvidas no modo contato. Isto torna o método mais sensível às vibrações do meio e às variações da umidade no filme.
- Modo tapping, neste caso se aplica uma força estérica repulsiva, como no c) modo contato. A ponta é encostada na superfície para providenciar uma imagem de alta resolução e logo é afastada para assim evitar arrastá-la na superfície. Em condições de pressão e temperatura ambiente, um cristal piezoelétrico faz oscilar o conjunto cantilever-ponta a uma freqüência próxima da freqüência de ressonância do cantilever. Quando a ponta não está em contato com a superfície o movimento do piezoelétrico causa uma oscilação de grande amplitude do cantilver (típicamente maior que 20nm). A ponta oscilante é movimentada em direção à superfície até tocá-la levemente. Durante o escaneamento, a ponta que oscila verticalmente toca de maneira alternada a superfície e se afasta, geralmente a uma freqüência de 75-300 kHz. Quando o cantilever oscilante começa a tocar de maneira intermitente a superfície, a oscilação do mesmo diminui devido à perda energética causada pelo contato da ponta com a superfície (ver Figura 18). A redução da amplitude de oscilação é utilizada para identificar e medir as características da superfície. No modo tapping, a amplitude de oscilação do cantilever é mantida constante por um loop de retroalimentação. Quando a ponta passa por um domo, o cantilever tem menos espaço para oscilar e diminui a amplitude de oscilação. Pelo contrário, quando a ponta passa por uma depressão, o cantilever tem mais espaço para oscilar.



Figura 18. Redução da amplitude de oscilação do cantilever no modo tapping.

As imagens de AFM foram obtidas no modo *tapping*. Foram realizadas medidas em regiões de 2µm×2µm, 1µm×1µm e 0.5µm×0.5µm. As medidas das amostras da série CN foram realizadas no Laboratório de Pesquisa em Dispositivos do DFA-IFGW-UNICAMP usando um microscópio MM-SPM da Digital Instruments. As amostras da série CN-H foram medidas no Laboratório de Nanoestruturas e Interfaces, também do DFA-IFGW-UNICAMP também com um microscópio MM-SPM da Digital Instruments. As medidas das amostras da série TiCN foram realizadas no Laboratório de Microscopia de Força Atômica e Tunelamento do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (MTA/LNLS) usando um microscópio DI Nanoscope IIIa.

3.2.4 Microscopia Eletrônica

Os microscópios, em geral, são nos dias de hoje uma ferramenta fundamental para pesquisa, principalmente quando se trata de estudar materiais nanoestruturados. Seu uso abrange diversas áreas da ciência como a biologia, medicina, ciência dos materiais, etc. Os microscópios e as técnicas microscópicas em si têm também evoluído, desde o microscópio óptico até os microscópios eletrônicos de alta resolução, microscópios que permitem obter imagens em 3D de superfícies ou moléculas biológicas, microscópios que permitem obter imagens a escala atômica.

O microscópio eletrônico de transmissão (TEM) opera com os mesmos princípios básicos do que o microscópio óptico, só que usa elétrons no lugar de luz. Então, a amostra é "iluminada" com um feixe de elétrons. Estes últimos ao interagirem com a amostra, podem ter suas trajetórias mudadas por transmissão, no caso a técnica de se obter imagens recebe o nome de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) [61,62]. Neste caso os elétrons que atravessam a amostra, passam por um sistema de lentes magnéticas e são projetados sobre um anteparo, gerando aí uma imagem ampliada da amostra. O contraste pode ser gerado pela diferença de absorção em pontos distintos da amostra devido às diferenças de densidade locais, ou por difração, caso a amostra seja um sólido cristalino. Nessa última situação, é possível observar detalhes da estrutura atômica da amostra pelo que a técnica é chamada de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM). Uma outra situação se apresenta quando os elétrons que interagem com a amostra mudam sua trajetória por reflexão, as imagens são formadas a partir dos elétrons retro-espalhados, isto constitui o que se chama de Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM, Scanning Electron Microscopy), recebe esse nome porque o feixe de elétrons percorre, em linhas paralelas, a região da amostra que se quer estudar [63]. Os elétrons espalhados em cada ponto são capturados por um detector fixo, sendo a informação armazenada na forma de imagem.

As imagens de HRTEM da série CN foram obtidas utilizando um microscópio Hitachi HNAR9000, 300 keV, do LPCM-IMN da Universidade de Nantes – França. As amostras foram preparadas raspando os filmes com uma ponta de diamante sobre grades de cobre (próprias para TEM) recobertas com um filme fino de carbono. Já no caso da série CNH, as imagens de HRTEM foram obtidas utilizando um microscópio Philips CM200 do Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla – Espanha no grupo do Prof. Dr. Juan Carlos Sánchez López. As amostras foram preparadas pelo método de corte transversal (*cross-section*). As medidas foram realizadas pela Dra. Christina Rojas. As medidas de TEM das amostras da série TiCN foram realizadas num microscópio da JEOL modelo JEM-3010 URP no Laboratório de Microscopia Eletrônica do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LME/LNLS), Campinas. O microscópio opera a uma energia de 300 keV. Previamente as amostras foram raspadas com uma ponta de diamante sobre grades de cobre (próprias para TEM) recobertas com um filme fino de carbono. Foram também realizadas medidas de SEM utilizando um microscópio de varredura da JEOL modelo JSM-6030F, para investigar a forma e distribuição das ilhas de Ni das séries CN e CN-H.

3.2.5 Emissão Eletrônica por Efeito de Campo Elétrico

A emissão eletrônica por efeito de campo elétrico (*Field emission*), também conhecida como tunelamento de Fowler-Nordheim [64], é uma forma de tunelamento quântico na qual os elétrons passam através de uma barreira de potencial na presença de um campo elétrico. Este efeito se dá ainda a temperatura ambiente e depende muito pouco da temperatura, assim, não é um processo que se ativa devido à temperatura. A emissão por efeito de campo pode facilmente ser obtida, basta ter uma ponta fina, com a curvatura da ponta da ordem de nanômetros. Isto acontece devido à convergência das linhas de campo elétrico na região da ponta. Neste caso a emissão pode ocorrer aplicando uma diferencia de potencial de só alguns Volts entre o anodo e a ponta. Assim, este fenômeno é altamente dependente tanto das propriedades do material como da forma particular do catodo.

A teoria da emissão de elétrons por campo elétrico a partir de metais foi explicada pela primeira vez por R.H. Fowler e L. Nordheim em 1928 [64], eles utilizaram a teoria quântica para os elétrons em metais. A teoria de Fowler-Nordheim relaciona a densidade de corrente elétrica emitida com o campo elétrico externo aplicado à superfície emissora de elétrons, e mostra a influência de outros fatores sobre a capacidade de emissão de um sólido, tais como a função trabalho, φ , do material e a geometria local da superfície. A função trabalho é a "altura" da barreira que os elétrons do nível de Fermi têm que superar para se tornar elétrons livres, isto é, é a energia mínima necessária para o elétron sair do metal (curva (a) da Figura 19). Por tanto, materiais com menor φ são desejáveis, já que se obterão maiores densidades de corrente aplicando campos menos intensos. Um outro fator desejável é a geometria local da superfície em forma de pontas, já que, como antes relatado, as pontas agem como amplificadores locais do campo elétrico aplicado.

Superfícies curvas cujos raios de curvatura são muito pequenos (da ordem de mícrons ou nanômetros) concentram as linhas de campo, intensificando-o e permitindo que os elétrons possam ser arrancados mais facilmente do sólido. Existem outras formas emissão envolvendo outros fenômenos. A emissão termiônica, onde os elétrons são excitados devido ao aumento da temperatura e a fotoemissão, onde os elétrons são excitados por fótons (o efeito fotoelétrico).



Figura 19. Diagrama da energia potencial dos elétrons da superfície de um metal e três mecanismos de emissão de elétrons. (a) Barreira de potencial sem a presença de um campo elétrico. (b) Barreira reduzida depois de se aplicar um campo elétrico [35,65].

A curva (b) na Figura 19 [35,65] representa a barreira de potencial de altura reduzida e mais estreita depois de se aplicar um campo elétrico. A redução da altura e o "estreitamento" da barreira estão relacionados com o campo elétrico aplicado por [66]:

$$\Delta \varphi = \left(\frac{e^3 E}{4\pi\varepsilon_0}\right)^{1/2} = \beta_s E^{1/2} \tag{1}$$

onde *E* é o valor do campo elétrico, *e* a carga elementar, ε_0 a permissividade elétrica do vácuo e $\beta_s = (e^3 / 4\pi\varepsilon_0)^{1/2}$ é o coeficiente de Schottky. A ação do campo elétrico torna a

barreira mais "estreita" (a largura se torna finita) permitindo que os elétrons contidos no sólido passem através da mesma. A reta inclinada, tangente à curva (b) (Figura 19) é descrita por $\varphi_{e}(x) = -exE$, a energia potencial adicional que os elétrons experimentam depois da aplicação do campo elétrico. Portanto, conhecendo a forma da barreira de potencial pode-se calcular a probabilidade de um elétron passar, "tunelar", através da mesma, com certa energia e momentum perpendicular. Daí a densidade de corrente pode obter-se integrando a 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, conhecida na mecânica quântica como coeficiente de transmissão de um elétron por uma barreira de potencial finita, pode ser obtida resolvendo a equação de Schrödinger com condições de contorno apropriadas, utilizando a aproximação semi-clássica [ver detalhes em 67]. 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 numa caixa. O resultado desse tratamento matemático permite obter a densidade de corrente de elétrons emitidos, J, em função do campo elétrico aplicado, E, a equação de Fowler-Nordheim [68,69]:

$$J(E) = \frac{e^3 E^2}{8\pi h \varphi t^2(y)} \exp\left[\frac{-8\pi \sqrt{2m} \varphi^{3/2}}{3heE} v(y)\right],$$
(2)

onde $y = \Delta \varphi / \varphi$, com $\Delta \varphi$ dado pela equação (1), *h* é a constante de Planck, *e* e *m* são a carga e a massa do elétron, *t*(*y*) e *v*(*y*) são denominadas funções elípticas de Nordheim [68,70]. Os valores se encontram tabelados, mas com boa aproximação pode-se escrever [70]:

$$t^{2}(y) = 1.1 \text{ e } v(y) = 0.95 - (3.79 \times 10^{-4})^{2}.$$
 (3)

Donde se obtém:

$$J(E) \simeq 1.42 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi} \exp\left[\frac{-6.44 \times 10^7 \varphi^{3/2}}{E}\right] \exp\left[\frac{10.4}{\varphi^{1/2}}\right],$$
 (4)

onde J é dado em A/cm², E em V/cm e φ em eV.

3.2.5.1 Aproximação da equação de Fowler-Nordheim

A equação (4) foi deduzida realizando algumas suposições e/ou aproximações [64,70,71]:

- 1. o sólido em questão é um metal;
- o metal tem uma estrutura de banda formada por elétrons de condução em estados estendidos;
- esses elétrons estão em equilíbrio termodinâmico e obedecem a estatística de Fermi-Dirac;
- 4. o metal está a temperatura de 0 K;
- 5. a superfície do metal é totalmente plana e lisa;
- a função trabalho do metal é uniforme ao longo de toda a superfície emissora e independe do campo elétrico externo;
- 7. o campo elétrico externo é uniforme ao longo da superfície de emissão;
- a interação de troca-e-correlação entre o elétron emitido e a superfície do metal pode ser representada pelo efeito clássico do potencial de carga imagem (o que gera o arredondamento da barreira de potencial, ver Figura 20).

Esta última suposição não foi levada em conta por Fowler-Nordheim [64], ou seja o efeito da carga espelho foi desprezada, resultando em uma barreira de potencial triangular (Figura 20). Isto faz com que a equação (4) perca o segundo termo exponencial e deve-se introduzir uma pequena correção das constantes, resultando a equação simplificada:

$$J(E) \simeq 1.54 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi} \exp\left[\frac{-6.83 \times 10^7 \varphi^{3/2}}{E}\right].$$
 (5)

Esta equação é conhecida como a equação de Fowler-Nordheim elementar [71].



Figura 20. Esquema da barreira de potencial triangular utilizada na dedução da equação de Fowler-Nordheim simplificada em que o efeito de carga espelho é desprezado em primeira aproximação [35,65].

Como descrito anteriormente, uma condição de validade da equação de Fowler-Nordheim de extrema importância prática está relacionada à geometria da superfície emissora. No caso das equações (4) e (5), a condição é que a superfície emissora seja perfeitamente plana. No entanto, na prática isso não acontece. Normalmente as superfícies são irregulares, mas isto não é um problema, pelo contrário, especialmente as formas pontiagudas são passíveis de serem aproveitadas por induzir a concentração das linhas de campo na região das pontas e provocar campos intensos localizados, responsáveis pelo processo de emissão de elétrons do sólido. O campo local pode ser descrito por:

$$E = \beta E_0 \tag{6}$$

onde E é o valor de campo efetivo na superfície do sólido, E_0 é o campo elétrico macroscópico dado pela razão entre a tensão V aplicada entre as placas de um capacitor plano e a distância d que as separa, $E_0 = V/d$, e β é o chamado fator de amplificação de campo (*field enhancement*). Este último é um parâmetro utilizado para avaliar a capacidade de emissão de uma amostra eletroemissora. A rigor, a substituição da equação (6) em (5), para o caso de emissores pontiagudos, não pode ser feita, sob pena de se obter valores de densidade de corrente menores que as observadas experimentalmente [72], no entanto essa aproximação será utilizada no presente estudo. A equação que será utilizada para o estudo da emissão de campo das nano-estruturas de carbono contendo nitrogênio é:

$$J(E) \simeq 1.54 \times 10^{-6} \frac{\beta^2 E_0^2}{\varphi} \exp\left[\frac{-6.83 \times 10^7 \varphi^{3/2}}{\beta E_0}\right]$$
(7)

3.2.5.2 Sistema de Medidas Experimental

Na prática, o processo de caracterização da emissão de elétrons por um material sob a ação de um campo elétrico é efetuado medindo a corrente gerada em um circuito pelos elétrons emitidos ao se aplicar uma diferença de potencial entre dois eletrodos, no caso a amostra (catodo) e a ponta (anodo), numa configuração preferencialmente do tipo capacitor de placas paralelas. Então, as medidas da corrente de emissão em função da tensão aplicada geram curvas $I \times V$, a partir das quais são obtidas as curvas de densidade de corrente vs. campo elétrico. Para evitar a colisão dos elétrons ejetados do material com moléculas de gás durante o trajeto catodo-anodo deve-se realizar as medidas em vácuo. Além disso, o vácuo também ajuda a evitar a degradação da amostra provocada por eventuais descargas elétricas devido a gases presentes na câmara, assim como diminui a quantidade de gás adsorvido na superfície emissora, que poderia alterar o valor da função trabalho real da amostra em estudo [69].

O sistema em que foram realizados os experimentos de emissão foi projetado e construído no próprio Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (Figura 21). O sistema é composto de uma câmara de vácuo de forma cilíndrica de 25 cm de diâmetro e 17 cm de altura. As amostras são admitidas e/ou retiradas através de uma tampa de vidro com anel de vedação de Viton na parte superior. O sistema de vácuo é composto por uma bomba turbomolecular e uma bomba mecânica. No caso os experimentos foram realizados a uma pressão de ~10⁻⁵ Pa. O vácuo no interior da câmara é monitorado por um medidor tipo *penning*. O sistema também possui três manipuladores com parafuso micrométrico



Figura 21. Sistema de medidas de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico.

para posicionamento das amostras nos eixos x,y,z (sendo o eixo z exclusivo para posicionamento do anodo, ver Figura 22). Como fonte de tensão DC e medidor de corrente foi utilizado um eletrômetro Keithley modelo 6517A. A faixa de tensão fornecida pela fonte varia entre 0V e 1000V, e as correntes medidas oscilam na faixa de pA até próximo dos μ A. A corrente máxima que o equipamento pode medir está limitada por um sistema de proteção do mesmo. Para evitar que possíveis vibrações mecânicas perturbem as medidas, a câmara está montada sobre uma câmara de ar. O ruído e possíveis interferências elétricas foram minimizados aterrando devidamente o sistema. O processo de aquisição dos dados foi realizado mediante uma interface entre o eletrômetro e um microcomputador, trata-se de uma placa da National Instruments controlada por um programa desenvolvido em Lab View. O programa aplica uma rampa de tensão e para cada valor de tensão mede quatro valores de corrente registrando o valor médio.



Figura 22. Vista do interior da câmara de vácuo do sistema de medidas de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico. Observa-se: **a** e **b** parafusos micrométricos para posicionamento; **c**, suporte do anodo; **d**, amostra a ser estudada.

Para cada amostra foram realizados duas séries de medidas, uma limitando a corrente em 5×10^{-10} A e a outra em 5×10^{-8} A (em média 10 experimentos por amostra), para cada série as distâncias oscilaram entre os limites de distância mínima onde que ocorreu a emissão em torno da tensão aplicada de 200V e máxima onde ocorreu a emissão em torno de 800V. Para cada série de medidas calcula-se a distância real anodo-catodo, da seguinte forma: se colocam numa figura só as curvas obtidas para o mesmo limite de corrente (ver Figura 23) e se traça uma linha para uma corrente qualquer e se projeta o respectivo cruzamento com cada curva I×V para o eixo da tensão. Então se obtêm pontos coordenados formados pela tensão e a distância dada pela leitura no micrômetro. Estes pontos são plotados e se realiza um ajuste linear (ver Figura 24). O coeficiente linear representa a distância zero entre o anodo e a amostra (catodo). Finalmente, subtraindo do coeficiente linear as distâncias dadas pela leitura do micrômetro se obtêm as distâncias anodo-amostra reais. Na Figura 25 estão representadas as distâncias anodo-catodo em função da tensão aplicada. Estas distâncias são utilizadas para calcular as intensidades do



Figura 23. Curvas I×V em função da tensão para o caso de uma amostra da série TiCN contendo 2.4 at.% N.



Figura 24. Leituras no micrômetro em função da tensão para o caso de uma amostra da série TiCN contendo 2.4 at.% N. A linha continua representa a regressão linear feita por mínimos quadrados dos pontos experimentais.

campo elétrico. Cabe salientar que, para determinar se as características de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico são essencialmente devido às nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio e não das ilhas de Ni, foram também realizadas medidas de emissão de amostras contendo só ilhas de Ni. Em todos os casos, os resultados (não apresentados neste trabalho) mostraram que a emissão das ilhas não supera o fundo (*background*), com isto se descarta qualquer contribuição das ilhas para emissão. Outros aspectos importantes que devem ser mencionados são o fato que não foi realizado nenhum tratamento prévio (como tratamento térmico ou limpeza superficial) antes da realização das medidas de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico, e que todas as medidas foram realizadas após de mais de ~12 horas de serem colocadas na câmara de vácuo.



Figura 25. Distâncias anodo-catodo em função da tensão aplicada para o caso de uma amostra da série TiCN contendo 2.4 at.% N.

4 ANÁLISE DAS NANOESTRUTURAS

4.1 Série CN

Esta série foi projetada visando entender os mecanismos de formação e crescimento de nanoestruturas de carbono, assim como a incorporação de nitrogênio nessas nanoestruturas, preparadas mediante a técnica de deposição assistida por feixes iônicos (IBAD). No feixe de íons de assistência, durante as deposições, foram empregados íons de nitrogênio. Detalhes sobre os parâmetros de preparação das amostras estão descritos na Tabela 1 na seção 3.1.3.1. A variação da concentração atômica de Nitrogênio nas amostras está diretamente relacionada à variação da energia do feixe. O feixe de assistência controla a cinética do material em crescimento, podendo fazer *etching* dos átomos de carbono com ligações fracas e, dependendo da energia, ser subimplantado no material. Nas seções a seguir se discute a caracterização desta série.

4.1.1 Distribuição das ilhas de Ni

As ilhas de níquel sobre a qual foram crescidas as nanoestruturas de carbono foram analisadas utilizando microscopia de varredura. A imagem de microscopia de varredura (SEM), Figura 26, mostra a formação de dois grupos de partículas nanométricas de Ni (áreas claras na imagem), com diâmetros médios de $\sim 100\pm15$ nm e $\sim 40\pm6$ nm, respectivamente. Pode-se imaginar que as ilhas com ~ 100 nm tenham surgido pela coalescência de 2 ilhas com diâmetros em torno de ~ 50 nm. Sobre estas ilhas, foram depositadas as nanoestruturas de Carbono e a suas características foram analisadas com o auxilio de diversas técnicas (ver próximas seções).



Figura 26. Imagem de microscopia eletrônica de varredura (SEM) do substrato contendo as ilhas de Ni (áreas claras).

4.1.2 Composição

A composição das amostras, estudada por XPS, revela a presença de unicamente dois elementos: carbono e nitrogênio. E como pode ser visto no espectro mostrado na Figura 27, dentro dos limites da técnica, não há vestígios de O, Ni ou Si, isto indica que



Figura 27. XPS característico do composto de carbono-nitrogênio contendo 3.6 at.% N.

contaminantes, como por exemplo, oxigênio residual na câmara de deposição. A concentração de nitrogênio incorporado destas amostras, calculada a partir da relação entre as intensidades dos espectros de alta resolução correspondentes aos picos C1*s* e N1*s*, varia entre 0 e 10.1 ± 0.3 at.% N. O efeito da incorporação de nitrogênio nos espectros C1*s* é ilustrado na Figura 28. A formação de diversos tipos de ligações C-N induz um alargamento significativo dos picos, bem como um deslocamento para altas energias de ligação (*chemical shifting*). O efeito de *chemical shifting* resulta da redução na densidade eletrônica em volta dos átomos de carbono devido a maior eletronegatividade do nitrogênio [44].



Figura 28. Espectros de caroço (C1s) obtidos por XPS das nanoestruturas preparadas com diferentes concentrações de nitrogênio.

Os espectros N1*s* correspondentes às amostras desta série são apresentados na Figura 29. O pico duplo observado em todos os espectros é característico de compostos CN_x [73]. Esse pico duplo resulta da contribuição de átomos de nitrogênio em diferentes configurações [73]. Observa-se também um pequeno efeito na distância entre os dois picos da estrutura do dubleto, aumenta com a concentração e com a energia do feixe de assistência. Uma análise mais apurada dos espectros C1s e N1s são mostradas nas seções 4.2 e 4.3.



Figura 29. Espectros de caroço (N1s) obtidos por XPS das nanoestruturas preparadas com diferentes concentrações de nitrogênio.

Ao se aumentar a energia do feixe de íons de assistência, aumenta-se a energia com que esses íons alcançam o filme em crescimento, com isto aumenta também a probabilidade de incorporação do nitrogênio no filme. Porem, se essa energia fosse muito elevada poderia se produzir um *etching* do material que está sendo depositado. Na Figura 30 observa-se que a concentração de nitrogênio nas amostras aumenta com a energia do feixe de íons de assistência.



Figura 30. Energia do feixe de íons de assistência em função da concentração de nitrogênio.

4.1.3 Análise Estrutural

4.1.3.1 Espectroscopia Raman

Os resultados de XPS podem ser complementados mediante o estudo dos espectros vibracionais obtidos através da espectroscopia de espalhamento Raman. Na Figura 31 são mostrados alguns espectros Raman típicos desta série de amostras para diferentes energias do feixe de íons de assistência. Observa-se que a amostra preparada sem a presença do feixe de íons de assistência (0 eV) apresenta maior ordem estrutural, isto se traduz na presença de bandas D e G definidas e estreitas no espectro. Na medida em que aumenta a energia do feixe de íons de assistência, assim como a concentração de nitrogênio nas amostras, essa ordem estrutural diminui. Ainda na amostra contendo 3.6 at.% N, as bandas D e G são definidas e estreitas, mas as amostras produzidas com energias maiores que 10 eV apresentam espectros Raman sem bandas definidas. Também, observa-se que para concentrações de nitrogênio maiores que 3.6 at.% N, as bandas D e G se



Figura 31. Espectros Raman típicos da série CN. Observa-se a concentração de nitrogênio das amostras e as bandas de primeira ordem (D e G).

misturam, formando uma banda larga, isto indica que a presença do nitrogênio aumenta a desordem nas estruturas, isto pode ser melhor observado na Figura 32 onde está representada a razão das intensidades das bandas D e G dos espectros Raman (I_D/I_G). Observa-se também que a desordem aumenta com a energia do feixe de íons que assiste o crescimento das nanoestruturas. As intensidades das bandas D e G foram obtidas ajustando os espectros Raman, após a remoção do *background* linear, usando duas Gaussianas, que correspondem às bandas D e G (ver seção 3.2.2).



Figure 32. Razão das intensidades $I_{\rm D}/I_{\rm G}$ das bandas D e G em função do conteúdo de nitrogênio.

Como descrito no capítulo 2, quando o nitrogênio é incorporado em sistemas aromáticos, substituindo dois átomos de carbono da estrutura hexagonal por um de nitrogênio, formando pentágonos, a estrutura resultante é uma estrutura curvada. A curvatura da estrutura é causada pelo estresse devido à tensão introduzida na rede ao se substituir um hexágono por um pentágono. A espectroscopia Raman permite investigar o estresse residual em nanoestruturas de carbono preparadas em condições similares a través do deslocamento da banda G [74]. O aumento do estresse, devido à tensão, provocado pela incorporação de nitrogênio causa o deslocamento da banda G para menores números de onda (ver Figura 33).



Figure 33. Deslocamento da banda G em função da concentração de nitrogênio.

4.1.3.2 Distribuição dos domos

A topografia das nanoestruturas de Carbono foi analisada com o auxilio da microscopia de força atômica (AFM). Os domos apresentam um diâmetro médio de ~130 \pm 20 nm e uma altura média de 25 \pm 4 nm. A periodicidade espacial de ~180 \pm 30 nm foi determinada mediante uma análise de densidade espectral de potência de Fourier, isto é, as amostras apresentam ~3×10⁹ domos/cm² (ver Figuras 34, 35 e 36). Este valor é da ordem da distância média entre as ilhas de Ni, ~165 \pm 25 nm (ver Figura 26). Isto confirma que as nanoestruturas de carbono-nitrogênio crescem acima das ilhas de Ni. A altura dos domos provavelmente está limitada pela tensão mecânica do filme, a deposição por longos períodos de tempo pode destruir o filme por acumulação de tensão interna. Finalmente, a amostra preparada sem nitrogênio (Figura 34) apresenta domos com alturas maiores (~30%) em comparação às preparadas na presença de nitrogênio, isto sugere que o feixe de íons de nitrogênio pode estar fazendo *etching* dos domos (ver Figuras 35 e 36).


Figura 34. Imagem de AFM da amostra contendo 0 at. % de nitrogênio.



Figura 35. Imagem de AFM da amostra contendo 10.1 at. % de nitrogênio.



Figura 36. Imagem de AFM da amostra contendo 10.1 at. % de nitrogênio mostrando detalhes das estruturas tipo domo.

4.1.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

A presença de material nanoestruturado nos domos pode ser verificada via microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM). De fato, como se observa na Figura 37 à esquerda, HRTEM da amostra contendo 3.5 at.% N, as partículas de Ni (área escura da foto), se encontram recobertas por camadas grafíticas organizadas, formando estruturas fechadas de carbono, contendo nitrogênio, de parede múltipla (estruturas tipo fulereno). Na imagem à direita pode-se observar detalhes de aproximadamente 20 planos grafíticos recobrindo a partícula de Ni. O entortamento e/ou amorfização dos planos mais externos pode ser devido provavelmente à presença do nitrogênio incorporado nas nanoestruturas de carbono. Por outro lado, a forma curva dos planos mais internos (acompanhando a partícula de Ni) pode ser devido à presença do nitrogênio, que tem a propriedade de curvar e entortar estruturas grafíticas (ver capítulo 2), permitindo a cobertura uniforme da partícula de Ni em conjunção com o efeito catalisador do níquel que também serve de suporte para a nanoestrutura, mas depois de formar algumas camadas aparentemente se perde a "memória" ou o efeito catalisador e começa a formação de estruturas menos organizadas [10,17,75,76,77].



Figura 37. Imagem típica de HRTEM de uma partícula de Ni (área escura) recoberta pelo CN nanoestruturado contendo 3.6 at.% N. À direita: detalhe dos planos grafíticos.

4.1.4 Emissão Eletrônica por Efeito de Campo Elétrico

Na Figura 38 estão representadas as curvas típicas de densidade de corrente vs. campo elétrico aplicado. As linhas contínuas representam o ajuste segundo o modelo de Fowler-Nordheim, a boa aproximação dos resultados experimentais com o modelo indica que a emissão é predominantemente por tunelamento quântico e segue o modelo previsto.



Figura 38. Densidade de corrente vs campo elétrico das amostras da série CN.

4.2 Série CNH

Como descrito no capítulo 3, foram preparadas duas séries de amostras a temperatura constante de 700 °C empregando diferentes energias no feixe de assistência, (10 eV e 50 eV). As ilhas de Ni, onde foram crescidas as nanoestruturas de carbono, foram preparadas de maneira análoga as da série anterior. Diferentes amostras foram produzidas variando a relação entre a mistura dos gases que alimentava a fonte de íons do canhão de assistência ($[\phi_N]/[\phi_N + \phi_H]$), no caso as relações utilizadas foram 0, 0.25, 0.50, 0.62 e 0.75. Os detalhes sobre os parâmetros de preparação das amostras estão descritos na Tabela 2 (seção 3.1.3.2).

4.2.1 Composição

Como no caso da série anterior, a composição das amostras, estudada por XPS, mostra a presença de unicamente dois elementos: carbono e nitrogênio. E como pode ser visto no espectro mostrado na Figura 39 não há vestígios de O, Ni ou Si, isto indica que as amostras foram totalmente recobertas com o filme de CN_x -H depositado e que não há contaminantes, como por exemplo, oxigênio residual na câmara de deposição. Logo de realizadas medidas de XPS em alta resolução do C 1*s* e N 1*s*, foram calculadas as concentrações de cada amostra.



Figura 39. XPS característico do composto de carbono-nitrogênio hidrogenado contendo 7.3 at.% N.

O efeito da incorporação de nitrogênio nos espectros C 1*s* para as amostras preparadas a 10 eV e 50 eV é ilustrado nas Figuras 40 e 41, respectivamente. A formação de diversos tipos de ligações nos compostos de carbono-nitrogênio hidrogenados induz um alargamento significativo dos picos, bem como um deslocamento para altas energias de ligação (*chemical shifting*). O efeito do *chemical shifting* resulta da redução na densidade eletrônica em volta dos átomos de C devido à maior eletronegatividade do N [44]. O fato de que os picos de C 1*s* serem largos e sem sub-estruturas aparentes torna a identificação das diferentes contribuições bastante complicada. Mais informação pode ser obtida da análise dos picos do N 1*s* a ser descrito a seguir.



Figura 40. Espectros dos elétrons de nível de caroço C 1s das amostras da série preparada a 10 eV.

Os espectros N 1*s* das duas séries preparadas estão representados nas Figuras 42 e 43. Na Figura 42 são mostrados os espectros para série preparada com 10 eV e na Figura 43 os da série com 50 eV. O pico duplo observado em todos os espectros é característi co de compostos de carbono contendo nitrogênio [73]. Ele resulta da contribuição de átomos de N em diferentes configurações. O efeito do aumento do N na mistura gasosa



Figura 41. Espectros dos elétrons de nível de caroço C 1s das amostras da série preparada a 50 eV.

que alimentava o canhão de íons e o efeito da energia são evidenciados nas Figuras 42 e 43 para ambas as séries. Observa-se que o principal efeito tanto do aumento da energia como do aumento do N na mistura é o aumento da banda de menor energia.



Figura 42. Espectros dos elétrons de nível de caroço N 1s das amostras da série preparada a 10 eV.



Figura 43. Espectros dos elétrons de nível de caroço N 1*s* das amostras da série preparada a 50 eV.

Os picos dos elétrons de nível de caroço N1*s* foram deconvoluídos usando curvas com a forma de uma somatória de gaussiana-Lorentziana em uma razão de 50%-50% após a remoção do fundo pelo método Shirley [52]. As componentes foram localizadas em 398.2 ± 0.1 eV (P₁), 399.0 ± 0.1 eV (P_H), 400.9 ± 0.1 eV (P₂), 402.9 ± 0.1 eV (P₃), respectivamente (ver Figura 44) [78]. A largura a meia altura, FWHM (pelas suas siglas em inglês: *full width at half maximum*) utilizada para todas as componentes foi 1.9 ± 0.1 eV.



Figura 44. Espectro característico do N1s de uma amostra da série preparada com 50eV. Observam-se os picos utilizados na deconvulução.

Aqui, deve-se chamar a atenção que existem duas formas de atribuição dos picos, uma específica e outra mais geral [18,20,73,79,80,81]. A forma específica atribui o pico P_1 a ligações N-C p^2 , N-C p^3 em estruturas não aromáticas ou nas bordas de estruturas aromáticas; enquanto que a forma mais geral o atribui a configurações onde os elétrons *lone-pair* do N se encontram localizados. O pico P_2 é associado a N contido em *clusters*

aromáticos; ou corresponde a átomos de N que tiveram seus elétrons *lone-pair* delocalizados quando incorporados a estruturas aromáticas estendidas. O pico P_H seria devido a ligações N-H₂. Finalmente P₃ foi designado a moléculas N₂ aprisionadas [73,78,81]. A região em detalhes dos elétrons do nível de caroço C 1*s* foi deconvoluída utilizando três picos localizados em 284.5±0.1 (C₁), 285.4±0.1 (C₂) e 286.4±0.1 (C₃) eV, respectivamente. Em todos os casos foi utilizada uma FWHM constante de 1.5±0.1 eV (ver Figura 45). O pico C₁ é associado a ligações C-C e C-H [80]. O pico C₂ é atribuído a ligações C-N em estruturas aromáticas, e C₃ é associado a ligações C=N e C-N em estruturas não aromáticas [81].



Figura 45. Espectro característico do C1*s* de uma amostra da série preparada com 50eV. Observam-se os picos utilizados na deconvulução.

Na Figura 46 observam-se as concentrações de nitrogênio medidas por XPS das duas séries preparadas em função da razão do fluxo de gases de alimentação do canhão de íons. A série preparada com energia do feixe de íons em 50 eV, incorpora maior quantidade de nitrogênio comparando com a série preparada com energia de 10 eV. No caso da série preparada a 50 eV a concentração das amostras varia entre 0 e ~16 at. % N. Já na série preparada a 10 eV, as concentrações variam entre 0 e ~7.3 at. % N.



Figura 46. Concentração de nitrogênio medidas por XPS das duas séries preparadas em função da razão do fluxo de gases que alimentava o canhão de íons.

Uma análise complementar pode observar-se na Figura 47. Para o caso das amostras preparadas com a energia do feixe de assistência de 10eV, na medida em que aumenta a quantidade de H na mistura gasosa que alimenta o canhão de íons de assistência, os picos XPS P_H e P_2 aumentam, enquanto que o pico P_1 diminui. A evolução de P_1 e P_2 sugere que os átomos de N mudam de ligações não aromáticas para aromáticas, respectivamente [80]. O aumento da intensidade do pico P_H é provavelmente devido a que o conteúdo

de hidrogênio aumenta no material. Este comportamento se repete também para série de 50eV.



Figura 47. Evolução da área integrada dos picos P_1 , P_H , e P_2 em função do fluxo de hidrogênio, para o caso das amostras preparadas com a energia do feixe de assistência de 10eV.

4.2.2 Análise Estrutural

4.2.2.1 Espectroscopia Raman

Os resultados de XPS podem ser complementados pelos espectros vibracionais obtidos a través da espectroscopia de espalhamento Raman. Na Figura 48 são apresentados os espectros Raman correspondentes às amostras da série 10 eV, e na Figura 49 os espectros da série preparada a 50 eV. Os espectros de ambas as séries foram deconvoluídos utilizando curvas com uma mistura Gaussiana-Lorentziana (50%-50%) denominadas bandas D (~1370 cm⁻¹) e G (~1592cm⁻¹) associadas com a desordem estrutural (modo A_{1g}) e o grafite (modo E_{2g}), respectivamente [54,82]. Na Figura 51 é mostrada a razão das intensidades (I_D/I_G) para as bandas D e G em função da concentração de nitrogênio das amostras.

As bandas D e G, definidas e estreitas (ver Figura 48), indicam a presença de material relativamente bem ordenado. A banda G indica a presença de átomos de carbono com hibridização p^2 (camadas grafíticas). A banda D é devido a desordem estrutural causado pelo N ou pela presença de C amorfo. As bandas D e G dos espectros Raman desta série (CNH) são melhor definidos e estreitos comparado com as da série anterior (CN, descrito na seção 4.1). Na Figura 50 observa-se o deslocamento da banda G para menores números de onde, indicando o aumento do estresse devido à tensão, provocado pela incorporação de nitrogênio [74]. A razão das intensidades I_D/I_G em função do conteúdo de nitrogênio (Figura 51) indica que a ordem estrutural, no caso da série preparada a 50



Figura 48. Espectros Raman das amostras da série preparada a 10eV. À direita se mostra a concentração de N (em at.%) incorporada nas amostras e à esquerda a razão dos gases que alimentavam a fonte de íons.



Figura 49. Espectros Raman das amostras da série preparada a 50eV. À esquerda se mostra a concentração de N (em at.%) incorporada nas amostras e à direita a razão dos gases que alimentavam a fonte de íons.



Figura 50. Deslocamento da banda G em função da concentração de nitrogênio.



Figura 51. Razão das intensidades $I_{\rm D}/I_{G}$ para as séries preparadas a 50eV e 10eV vs. a concentração de N.

eV diminui com o aumento da concentração de nitrogênio. Já a série preparada a 10 eV apresentaria um máximo, mas isto deve ser tomado com cuidado, pois há apenas um ponto indicando a tendência de queda da curva. Qualquer afirmação poderá ser feita só depois de explorar regiões com concentrações superiores a 4 at.% de nitrogênio. Por outro lado, a Figura 51 mostra que o aumento da energia do feixe de assistência aumenta a desordem (sem levar em conta o ponto que corresponde à amostra com ~8 at.% N da série de 10 V), isto é, aumenta a razão I_D/I_G . Isto pode ser devido a que íons com energias maiores criam mais defeitos nas nanoestruturas em crescimento.

4.2.2.2 Morfologia Superficial

A formação dos domos é confirmada utilizando AFM, como pode ser apreciado nas Figuras 52 e 53 (imagens típicas das amostras desta série). Em ambos os casos as nanoestruturas apresentam largura e altura média de \sim 170±25 nm e \sim 22±3 nm, respectivamente. A densidade estimada dos domos é $\sim 1.4 \times 10^9$ domos/cm². Os detalhes sobre as estruturas dos domos serão mostrados na próxima seção.



Figura 52. Imagem característica de AFM de uma amostra preparada a 10 eV contendo ${\sim}7.3$ at. % N.



Figura 53. Imagem característica de AFM de uma amostra preparada a 10 eV contendo 1.5 at. % N.

4.2.2.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM)

Na Figura 54 se pode apreciar a espessura da camada de SiO₂ depositada, da ordem de 250 nm, assim como algumas ilhas de Ni sobre a camada de óxido de silício. A imagem corresponde a amostra com ~15.9 at. % N. Na Figura 55, imagem da mesma amostra, se pode ver mais detalhes da estrutura dos domos. A imagem superior, de menor amplificação, mostra o corte transversal de três partículas de Ni incrustadas. Deve-se notar que não há vestígios de difusão de Ni para o SiO₂, portanto a camada de óxido cumpriu seu propósito, agir como barreira. As alturas das ilhas observadas oscilam entre ~25nm e ~40nm, mas não necessariamente refletem as alturas mínima e máxima, já que não sabemos por onde passa exatamente o corte. Na micrografia inferior, observa-se detalhes da partícula de Ni recoberta por camadas de CN_x:H organizadas que se estendem até 8nm. Além deste limite, o material se torna amorfo. Isto pode ser devido a que o Ni perde seu efeito catalítico. A presença de Ni pode estar induzindo a formação das nanoestruturas [83]. Levando em conta os resultados de Raman podemos confirmar que esta última técnica "enxerga" tanto a parte nanoestruturada como a amorfa (presença das bandas G e D nos espectros Raman).



Figura 54. Imagem de HRTEM da amostra contendo ~15.9 at. % N mostrando a espessura da camada de SiO_2 (~250nm).



Figura 55. Imagem HRTEM da amostra contendo ~15.9 at. % N. Na parte superior se observam em detalhe as ilhas de Ni.. Na imagem inferior: detalhes de um domo, camadas de CN_s :H recobrindo uma partícula de Ni.

4.2.3 Emissão Eletrônica por Efeito de Campo Elétrico

As propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico são mostradas na Figura 56. As curvas de densidade de corrente vs. campo elétrico podem ser bem representadas pelo modelo de Fowler-Nordheim, isto indica que a emissão é um fenômeno predominantemente quântico [71,84]. Para caracterização das nanoestruturas foi utilizado o campo elétrico de turn-on, definido como o campo aplicado para uma corrente de emissão de 10μ A/m² [39]. Este parâmetro, em função da mistura gasosa que alimenta a fonte de íons e em função da concentração de nitrogênio, é mostrado na Figura 57, para as amostras preparadas a 10eV. Nesta figura pode-se observar um valor mínimo para uma concentração de nitrogênio de ~4 at.%, o ponto fora da curva representa a amostra preparada sem nitrogênio. Esse valor mínimo em torno de 4 at.% N sugere que existe uma dopagem ótima, e estaria em torno de 4 at.% N. A presença de mínimos neste tipo de curvas, para materiais contendo ligas de CN_x com baixa concentração de nitrogênio (<1 at.% N), já foi relatado por outros pesquisadores [85,86].



Figura 56. Densidade de corrente vs campo elétrico para amostras da série preparada com 10 eV variando $[\phi_N]/[\phi_N + \phi_H]$, a composição do feixe de íons.

Um fato importante que merece ser discutido é a dificuldade de separar os efeitos do H e do N nas propriedades de emissão eletrônica. O nitrogênio provavelmente modifica a condutividade e a estrutura do material [16,18]. Por outro lado, o hidrogênio produz um forte *etching* das ligações defeituosas [39] e passiva as ligações pendentes [87], provavelmente isto contribui para melhorar a qualidade do filme, tanto estruturalmente como nas propriedades eletrônicas. Resumindo, uma corrosão apropriada com hidrogênio e uma dopagem adequada com nitrogênio poderiam promover ótimos resultados desde o ponto de vista da emissão. Finalmente, os resultados experimentais indicam que a inclusão de N e utilizando H no feixe de íons que assiste a deposição faz diminuir primeiro o campo de *turn-on* e depois faz aumenta-lo novamente (ver Figura 57). Isto indicaria que o nitrogênio inicialmente melhora as propriedades de emissão e depois a passa a piorá-la devido a que pode criar defeitos e aumentar a desordem [10].



Figura 57. Campo elétrico de *turn-on* vs a mistura gasosa que alimentava a fonte de íons. A energia de assistência e a densidade de corrente estão indicadas.

4.3 Série TiCN

Como relatado no capítulo 3, neste experimento foram preparadas duas séries de amostras, uma em atmosfera de nitrogênio e a outra em atmosfera de hélio-nitrogênio.

Detalhes sobre os parâmetros de preparação das amostras estão descritos nas Tabelas 3 e 4 na seção 3.1.3.3 As duas séries estão representadas de maneira resumida na Figura 58, a concentração de nitrogênio em função da pressão parcial em que foram depositadas. Observa-se que no caso da série preparada em atmosfera de hélio-nitrogênio as amostras incorporaram mais nitrogênio (até ~30%) que no caso da série preparada em atmosfera de nitrogênio só. Neste caso o He pode estar exercendo um papel de "facilitador" na incorporação de nitrogênio, provavelmente devido as suas excelentes propriedades de condutividade térmica. Nesta serie, diferentemente das duas anteriores, não se empregou o feixe de assistência (íons acelerados), a admissão ou entrada de nitrogênio e/ou hélio-nitrogênio na câmara se deu em forma de gás. Deve-se destacar também que foi utilizada uma pressão de deposição maior (um ordem de grandeza) do que para as series preparadas anteriormente (relatadas nas seções 4.1 e 4.2), passando de 0.05 Pa para



Figura 58. Concentração de nitrogênio em função da pressão parcial relativa de nitrogênio utilizada na deposição para ambas as séries.

0.5 Pa. A pressão foi aumentada por dois motivos. Primeiro, o fato de saber que, a uma pressão de ~0.5 Pa, o livre caminho médio das moléculas é da ordem de 2 cm [88], então no percurso entre o canhão e o alvo (aproximadamente 18 cm) os íons sofrem espalhamento múltiplo e perda de energia, ao mesmo tempo os átomos arrancados do alvo sofrem também espalhamento e perda de energia no percurso entre o alvo e o substrato (também ~18 cm). Segundo, devido a um rápido estudo realizado. Foram preparadas amostras variando a pressão de deposição e a energia de *sputtering* do alvo de grafite, e se fez um estudo por espectroscopia Raman destas amostras. O aumento da pressão e a diminuição da energia de vaporização ocasionam a redução na taxa de deposição, i.e. obtêm-se condições de crescimento próximas da condição de "equilíbrio". Os resultados de Raman indicaram uma melhora do ponto de vista estrutural, para as amostras preparadas a pressões da ordem de 0.5 Pa. As bandas D e G se tornaram mais estreitas e a razão entre as intensidades de D e G também diminuiu (esses resultados não estão mostrados na tese).

4.3.1 Distribuição e Topografia das Ilhas de Ni

Na Figura 59 mostra a topografia típica dos substratos obtida por microscopia de força atômica (AFM). Observam-se as ilhas de Ni (estruturas do tipo domo) previa a deposição do material de CN_x nanoestruturado. As ilhas apresentam uma altura média de $\sim 10\pm 2$ nm e uma largura média (a meia altura) de $\sim 27\pm 4$ nm. A densidade de ilhas estimada é de $\sim 5.7 \times 10^{10}$ domos/cm². Todas as amostras desta série foram preparadas em substratos contendo ilhas de Ni com as mesmas características de tamanho e distribuição, pelo que as propriedades finais do material nanoestruturado dependerá unicamente do material depositado acima das ilhas de Ni..



Figure 59. Imagem de AFM das ilhas de Ni, observa-se os domos que servem de substrato para os crescimento das nanoestruturas de CN.

4.3.2 Composição

O estudo da concentração química das amostras foi realizado por XPS. Na Figura 60 pode-se observar um espectro típico de compostos de carbono nitrogênio, na figura se indica também os picos correspondentes ao C e ao N. Como se pode apreciar, nos limites da técnica, não há vestígios de O, Ti, Ni ou Si, isto indica que as amostras foram totalmente recobertas com o filme de CN depositado e que não há oxigênio residual na câmara.

Como nos casos anteriores, para os cálculos das concentrações, foram realizadas medidas de XPS em alta resolução do C 1*s* e N 1*s*. Nas Figuras 61 e 62 são mostrados os espectros XPS associados com os elétrons de caroço C 1*s* para as séries CN-He e CN, respectivamente. Observa-se também a banda principal do C (~284.5 eV) e os satélites *shake-up* (transição $\pi \rightarrow \pi^*$) em torno de 290 eV. As Figuras 61 e 62 mostram também o alargamento das bandas do carbono com o aumento da concentração de nitrogênio, isto devido à formação de diversos tipos de ligações CN. Nas Figuras 63 e 64 são mostrados os espectros associados com os elétrons de caroço N 1*s* para as séries CN-He e CN. Observa-se o pico duplo, característico de compostos CN_x [73].



Figura 60. XPS característico do composto CN contendo 4.8 at.% N.



Figura 61. Espectros XPS associados com os elétrons de caroço C 1*s* para série CN-He. Observa-se a banda principal do C (~284.5 eV) e os satélites *shake-up* (transição $\pi \rightarrow \pi^*$) em torno de 290 eV.



Figura 62. Espectros XPS associados com os elétrons de caroço C 1*s* para série CN. Observa-se a banda principal do C (~284.5 eV) e os satélites *shake-up* (transição $\pi \rightarrow \pi^*$) em torno de 290 eV.



Figura 63. Espectros XPS associados com os elétrons de caroço N 1*s* para série CN-He. Observa-se o pico duplo, característico de compostos CN_x.



Figura 64. Espectros XPS associados com os elétrons de caroço N 1*s* para série CN. Observa-se o pico duplo, característico de compostos CN_x.

Antes do processo de ajuste, o fundo (*background*) de espalhamento inelástico dos elétrons de nível de caroço C 1*s* e N 1*s* dos espectros foram subtraídos utilizando o método de Shirley [52]. Os espectros foram deconvoluídos mediante o procedimento padrão de ajuste com uma mistura de 50%–50% Gaussiana-Lorentziana [78]. Tendo como base trabalhos anteriores [15,73,80,81], a banda associada com o nível de caroço do elétron N 1*s* do espectro de ligas CN_x pode ser deconvoluído em duas componentes bem resolvidas localizadas em 398.3 ±0.1 eV (P₁), 400.9±0.1 eV (P₂), e duas componentes menores localizadas em 402.8±0.1 eV (P₃), 404.8 ±0.1 eV (P₄), respectivamente (Figura 65) [78]. O pico P₁ é atribuído a configurações onde os elétrons *lone-pair* do N se encontram localizados. Estas podem incluir ligações N–C *sp*² e N–C *sp*³ em estruturas não aromáticas; P₂ corresponde a átomos de N que tiveram seus elétrons *lone-pair* delocalizados, quando incorporados a estruturas aromáticas estendidas; P₃ é devido a moléculas N₂ aprisionadas; e P₄ seria devido aos satélites *shake-up* (transições π→π*) [73,80,81,89,90]. A largura a meia altura (FWHM), para as três primeiras componentes é 1.9±0.1 eV. Para a componente P_4 resulta em uma FWHM mais larga, 2.2±0.1 eV, devido ao procedimento de ajuste. Para as séries estudadas, como mostrado na Figura 58, o conteúdo de nitrogênio nas amostras aumenta com o aumento da pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição.

Nas Figuras 66-69 se apresenta a posição dos picos P_1 e P_2 em função da concentração de nitrogênio para ambas as séries. Na Figura 66 a posição do pico P_1 é bastante dispersa, este comportamento pode ser associado a uma pequena mudança estrutural, já que o pico P_1 é devido a soma de diferentes configurações (N–C sp^2 e N–C sp^3 em estruturas não aromáticas). A Figura 67 mostra que a posição do pico P_2 não depende da concentração de N. Isto pode indicar que as dimensões das estruturas aromáticas estendidas se conservam, e os elétrons *lone-pair* mantêm sua delocalização [20]. Na Figura 68 a posição do pico P_1 é menos dispersa, e apresenta um mínimo entre 3-4 at.% N. O comportamento observado pode ser explicado por uma pequena mudança estrutural, já que o pico P_1 é devido a soma de diferentes configurações (N–C sp^2 e N–C sp^3 em estruturas não aromáticas). A Figura 69 mostra que a posição do pico P_2 dependente menos da concentração de N. Isto pode indicar que as dimensões (N–C sp^2 e N–C sp^3 em estruturas não aromáticas). A Figura 69 mostra que a posição do pico P_2 dependente menos da concentração de N. Isto pode indicar que as dimensões das estruturas aromáticas estendidas praticamente se conservam, e os elétrons *lone-pair* mantêm sua delocalização [20].



Figura 65. Espectro característico do N 1*s* de uma amostra da série CN-He mostrando os picos utilizados para o ajuste do mesmo.



Figura 66. Dependência da posição do pico P_1 em função da concentração de nitrogênio para série CN-He.



Figura 67. Dependência da posição do pico P_2 em função da concentração de nitrogênio para série CN-He.



Figura 68. Dependência da posição do pico P_1 em função da concentração de nitrogênio para série CN.



Figura 69. Dependência da posição do pico P_2 em função da concentração de nitrogênio para série CN.

O espectro XPS associado com os elétrons de caroço C 1*s* foram deconvoluídos usando quatro bandas localizadas em 284.5±0.1 eV (C₁), 285.4±0.1 eV (C₂), 286.5±0.1 eV (C₃) e 290.4±0.1 eV (C₄) (Figura 70). Para componente C₁, os espectros foram ajustados utilizando uma FWHM constante, 1.25±0.1 eV, esta componente está associada com as ligações C-C [15]. A banda C₂ é atribuída a ligações aromáticas C-N. Para esta banda foi utilizada uma largura FWHM constante de 1.5±0.1 eV no processo de deconvolução.



Figura 70. Espectro característico do C 1*s* de uma amostra da série CN-He mostrando os picos utilizados para o ajuste do mesmo. Observa-se o pico C-C (~284.5 eV) e os satélites *shake-up* (transição $\pi \rightarrow \pi^*$) em torno de 290 eV.

 C_3 é associado ao nitrilo C≡N e N em ligações C−N não aromáticas (FWHM de 2.4 ±0.1eV) [81]. O aumento das áreas relativas abaixo das bandas C_2 e C_3 para misturas gasosas ricas em nitrogênio é um sintoma do incremento da desordem. A banda C_4 é associada com os satélites *shake-up*, i.e., transições $\pi \rightarrow \pi^*$ em sistemas aromáticos [44]. O processo de ajuste desta banda foi realizado utilizando uma FWHM variando de 4.1 ±0.1eV a 4.6 ±0.1eV [15,44,73,81,80,89,90]. De acordo com resultados já relatados, os satélites *shake-up* em sistemas poliméricos são encontrados tipicamente a energias cinéticas menores, ou energias de ligação maiores, ($\sim 6-7$ eV) da banda principal [44]. De fato, os espectros das amostras estudadas apresentam os satélites *shake-up* localizados em torno de 6 eV superior à localização da banda C 1*s* (ver Figura 70).

Nas Figuras 71 e 72 se observa que não há deslocamento do pico C_1 (*chemical shifting*), o que indica que não há redução considerável da densidade eletrônica em volta dos átomos de carbono induzida pela maior eletronegatividade do nitrogênio [44].



Figura 71. Dependência da posição do pico C_1 em função da concentração de nitrogênio para série CN-He.

Na Figura 73 se mostra a razão entre as intensidades do shake-up e a área total da banda correspondente ao C 1*s* em função da concentração de nitrogênio para as duas series estudadas, que apresentam quase o mesmo comportamento. A razão pode dar uma idéia do percentual de átomos de carbono que estão contidos em anéis aromáticos. Na Figura 73 se observa também que a razão diminui levemente quando comparada com as amostras sem nitrogênio. Para concentrações acima de ~2-3 at.% N a razão é praticamente constante, isto provavelmente devido a que a "destruição" dos anéis aromáticos causado pela incorporação de nitrogênio, na faixa de concentraçõe estudada, satura.



Figura 72. Dependência da posição do pico C_1 em função da concentração de nitrogênio para série CN.



Figura 73. Razão entre as áreas do shake-up e a total do C 1*s* em função da concentração de nitrogênio para ambas as séries.

4.3.3 Análise Estrutural

4.3.3.1 Espectroscopia Raman

Os resultados de XPS podem ser complementados pelos espectros vibracionais obtidos através da espectroscopia de espalhamento Raman. As Figuras 74 e 75 mostram o espectro Raman das séries CN-He e CN, respectivamente. São observadas duas bandas definidas entre 1300 e 1600 cm⁻¹ e as correspondentes bandas de segundo ordem. O fato de que as bandas D e G sejam definidas e estreitas indica a presença de material relativamente ordenado. Além disso, a banda G indica que os átomos de C apresentam hibridização sp^2 (camadas grafíticas), associados com os modos de vibração E_{2g} [54,55,82,91].



Figure 74. Espectros Raman da série CN-He. Observa-se a concentração de nitrogênio de cada amostra e os picos de primeira e segunda ordem.

Todos os espectros foram normalizados e deconvoluídos (ver Figura 76) usando dois picos da mistura Gaussiana-Lorentziana (50%-50%), ou seja as bandas denominadas D



Figure 75. Espectros Raman da série CN. Observa-se a concentração de nitrogênio de cada amostra e os picos de primeira e segunda ordem.



Figure 76. Deconvulução do espectro Raman de uma amostra da série CN contendo 0 at. % N.

(localizada entre $\Gamma_D \sim 1355-1375 \text{ cm}^{-1}$) e G ($\Gamma_G \sim 1593 \text{ cm}^{-1}$). O pico D é associado com o modo respiro A_{1g} relacionado aos sítios p^2 exclusivamente em anéis aromáticos [55]. Este modo é proibido pelas regras de seleção em grafite perfeitamente cristalino, se torna ativo devido à desordem [55,92,93]. A FWHM da banda D (ω_D) de ambas as séries estudadas aumenta de ~50 cm⁻¹ até ~240 cm⁻¹ (ver Figura 77). Este incremento é atribído à desordem introduzida pela incorporação de nitrogênio nas camadas grafíticas. Deve-se salientar, também, que as bandas observadas em torno de 1600 cm⁻¹ em compostos CN_x são atribuídas a materiais do tipo fulereno e/ou grafite nanocristalino [31,54]. A FWHM da banda G de ambas as séries, aumenta abruptamente de ~80 cm⁻¹, para as amostras sem e com baixo conteúdo de nitrogênio (< 2 at.% N), até ~100 cm⁻¹ para as amostras com alta concentração de nitrogênio, i. e., > 2 at.% N (Figura 78). Nas Figuras 74 e 75 também pode-se observar três picos de menor intensidade de segunda ordem. Como discutido em 3.2.2, esses picos aparecem nos espectros Raman do grafite e esperase observar também em compostos de carbono que apresentem ordem estrutural como os nanotubos e fulerenos [56], ou em carbono nano-estruturado contendo nitrogê-



Figura 77. FWHM da banda D de ambas as séries estudadas em função da concentração de nitrogênio.

nio. A banda localizada em ~2706 cm⁻¹ (denominada banda G') é um harmônico dos modos associados com o modo responsável pela banda D (observa-se que 2706 cm⁻¹ $\approx 2 \times \Gamma_D$) [55,56,57,58]. A banda localizada em ~2950 cm⁻¹, chamada de D", é uma combinação dos modos associados com os modos que correspondem às bandas D e G (2950 cm⁻¹ $\approx \Gamma_D + \Gamma_G$) [55,56,57,58]. A banda localizada em ~3230 cm⁻¹ (denominada banda 2D') é associada a um harmônico D' localizado em ~1620 cm⁻¹ [55,56,57,58]. Pode-se observar que as bandas G', D" e 2D' se alargam também devido à desordem. Finalmente, pode-se observar que a presença de picos definidos de segunda ordem confirma a presença de estruturas grafíticas organizadas, como discutido antes.



Figura 78. FWHM da banda G de ambas as séries estudadas em função da concentração de nitrogênio.

Na Figura 79 observa-se o deslocamento da banda G, até concentrações de ~3 at.% N a banda se desloca linearmente para menores números de onde, indicando o aumento do estresse devido à tensão, provocado pela incorporação de nitrogênio [74]. Para concentrações maiores que ~3 at.% N a banda estabiliza em torno de ~1593 cm⁻¹. A Figura 80 mostra a razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) em função da concen-


Figure 79. Deslocamento da banda G em função da concentração de nitrogênio.



Figure 80. Razão das intensidades I_D/I_G das bandas D e G em função do conteúdo de nitrogênio para as séries CN e CN-He.

tração de nitrogênio. Como mencionado antes, o gráfico confirma a diminuição da ordem estrutural com o incremento do conteúdo de nitrogênio, i.e., acima de ~ 3% as estruturas começam a ficar mais desorganizadas. O aumento da razão pode ser devido ao aumento relativo da área da banda D, ou devido à redução e/ou alargamento da banda G causado pela incorporação de nitrogênio nas nanoestruturas.

4.3.3.2 Morfologia Superficial

As Figuras e 81 e 82 mostram a morfologia típica das amostras obtida utilizando AFM, pode-se observar as estruturas do tipo domo depositadas sobre as ilhas de Ni. A morfologia das amostras de ambas as séries são bastante semelhantes, isto indica que as nanoestruturas formadas seguem basicamente o padrão estabelecido pelas ilhas de Ni. As imagens de AFM revelam que as nanoestruturas apresentam uma altura média (a meia altura) de ~30±5 nm e uma altura média de ~15±2nm. A densidade estimada das estruturas das series estudadas é ~5.3×10¹⁰ domos/cm², esta densidade é próxima da densidade obtida para as ilhas de Ni, de ~5.7×10¹⁰ domos/cm², confirmando que os domos seguem basicamente o padrão estabelecido pelas ilhas de Ni.



Figure 81. Imagem de AFM de uma amostra da série TiCN contendo 5.9 at. % N com nanoestruturas crescidas acima das ilhas de Ni.



Figure 82. Imagem de AFM de uma amostra da série CN-He contendo 2.4 at. % N com nanoestruturas crescidas acima das ilhas de Ni.

4.3.3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão e de Alta Resolução (TEM / HRTEM)

Nas Figura 83-86 são mostradas imagens típicas de HRTEM das amostras das series estudadas. As Figuras 83a, 83b e 84 correspondem a amostras da série CN-He. A Figura 83a, mostra detalhes dos planos grafíticos organizados da amostra contendo 0 at % N. Como pode-se observar, as camadas grafíticas organizadas se estendem até ~20nm. Além deste limite, o material começa a se tornar amorfo. Na Figura 83b pode-se apreciar uma partícula de Ni recoberta de multicamadas de CN_x (até ~15nm), esta imagem corresponde a amostra com 2.4 at.% N. A Figura 84 corresponde a uma amostra com 6.0 at.% N. As Figuras 85-86 correspondem a amostras da serie CN, estas figuras mostram uma nanopartícula de Ni totalmente recoberta por camadas de CN_x organizadas. As imagens de HRTEM sugerem que a série preparada em atmosfera Hélio-Nitrogênio apresenta nanoestruturas melhor organizadas, quando comparada com a série preparada em atmosfera de nitrogênio, embora que os resultados de Raman não mostram uma diferencia substancial entre as amostras das séries preparadas. Mas como veremos na próxima seção, desde o ponto de vista da emissão eletrônica por efeito de campo elétrico, ambas as séries apresentam diferenças.



Figura 83. Imagens típicas de HRTEM das amostras da série CN-He: (a) amostra contendo 0 at.% N; (b) 2.4 at.% N.



Figura 84. Imagem típica de HRTEM da amostra da série CN-He contendo 6.0 at.% N.



Figura 85. Imagem típica de HRTEM da amostra da série CN contendo0at.% N.



Figura 86. Imagem típica de HRTEM da amostra da série CN contendo 2.4 at.% N.

Como já relatado anteriormente (ver capítulo 3) o Ni desempenha um papel importante na formação de nanoestruturas de carbono como as observadas nas Figuras 83-86. O padrão de difração de elétrons mostrado na Figura 87 revela a presença de compostos NiC_x. O espaçamento d para os planos (111) obtidos para este padrão é ~3.080 Å, que é próximo do valor 3.035 Å reportado por Zhao et al. [94] para compostos Ni-C. Além disso, o espaçamento d para os planos (114) e (205) são ~2.429 Å e ~2.105 Å, respectivamente, que também estão de acordo com os valores reportados por estes pesquisadores, 2.479 Å para o plano (114) e 2.089 Å para o plano (205). A formação de compostos NiC_x sugere que primeiramente o carbono alcança as partículas de Ni por difusão até a saturação do metal. Então, ocorre a precipitação que conduz a formação das nanoestruturas de CN_x [11,22,83].



Figura 87. Padrão de difração de elétrons da amostra da série CN-He com 2.4 at.% N.

4.3.4 Emissão Eletrônica por Efeito de Campo Elétrico

Os resultados das medidas de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico de ambas as séries estudadas estão representados nas Figuras 88 e 89. Na Figura 88 são mostradas as curvas correspondentes às amostras da série CN, e na Figura 89 às da série CN-He, as linhas continuas nos gráficos representam as curvas ajustadas utilizando o modelo de Fowler-Nordheim [7,39,71,84,95]. Para analisar o comportamento das estruturas em termos de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico aplicado, utilizamos o parâmetro campo de início da emissão (turn-on electric field), definido como o campo elétrico aplicado a uma densidade de corrente de emissão de 10µA/m². Na Figura 90 observa-se o campo de início de emissão vs a concentração de nitrogênio para ambas as séries estudadas, ambas as séries apresentam um mínimo de campo de início da emissão. A presença de mínimos neste tipo de curvas em compostos de CN_x já foi relatado em trabalhos anteriores [85,86,87]. A Figura 90 mostra também que as amostras preparadas na presença de He, apresentam um campo de início de emissão 30% menor, na região do mínimo, que os da série preparada em atmosfera de nitrogênio, isto pode estar associado ao fato de que estas estruturas apresentam maior ordem como mostrado nas imagens de HRTEM. O mínimo observado na Figura 90 sugere que a função trabalho do material diminui com a incorporação de nitrogênio até uma concentração de ~3%. De fato, o efeito de dopagem observado em estruturas CN_x indica que o nível de Fermi se desloca com a incorporação de nitrogênio [15]. A Figura 91 confirma a hipótese de que a função trabalho diminui com o aumento da concentração de nitrogênio até 3 at.%. Ambas as séries apresentam um mínimo em torno de 3 at.% de nitrogênio. Finalmente, pode-se observar que a série preparada em atmosfera de hélio-nitrogênio apresenta uma função trabalho, na região do mínimo, menor que a série preparada em atmosfera de nitrogênio.



Figura 88. Densidade de corrente vs campo elétrico das amostras da série CN.



Figura 89. Densidade de corrente vs campo elétrico das amostras da série CN-He.



Figura 90. Campo elétrico de *turn-on* vs. a concentração de nitrogênio. À esquerda, série CN, e à direita CN-He, respectivamente.



Figura 91. Função trabalho em função da concentração de nitrogênio. À esquerda, série CN, e à direita CN-He, respectivamente.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O presente estudo mostra que é possível controlar a incorporação de nitrogênio em nanoestruturas de carbono, preparadas por pulverização catódica (sputtering) de um alvo de grafite assistida, ou não, por feixes iônicos. A técnica permite atuar sobre os parâmetros de deposição para induzir mudanças nas propriedades estruturais, eletrônicas e de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico. O papel do hélio na formação de nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio foi também explorado, mostrando que o gás nobre promove maior incorporação de nitrogênio. Isto é provavelmente devido à relativa alta condutividade térmica que apresenta o hélio, propriedade que modifica radicalmente a cinética do crescimento das nanoestruturas. O estudo realizado permitiu entender o mecanismo de formação das nanoestruturas, mostrando que primeiramente o carbono alcança as partículas de Ni por difusão até a saturação do metal, iniciando a formação das camadas grafíticas sobre a partícula de Ni. Conclui-se, também, que os parâmetros importantes que controlam a incorporação de nitrogênio no material são a pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição assim como a energia e a corrente de íons assistindo a deposição. O primeiro modifica a oferta de átomos de nitrogênio disponíveis para a reação superficial e o segundo, sendo relativamente energéticos, produzem defeitos, e provavelmente sputtering, modificando a formação do filme. O estudo revela também que existe uma dependência entre a quantidade de nitrogênio incorporado e as propriedades de emissão eletrônica por efeito de campo elétrico das nanoestruturas, sendo necessário um campo de início da emissão menor para determinadas quantidades de nitrogênio incorporado.

A análise elemental utilizando a espectroscopia de elétrons fotoemitidos por raios-X (XPS) permitiu estimar a quantidade de nitrogênio incorporado nas amostras, assim como a presença de estruturas aromáticas contendo nitrogênio.

A microscopia de força atômica (AFM) permitiu provar que as relativas altas temperaturas (~700°C) do substrato favorecem a formação das ilhas de níquel utilizadas como precursores, resultado atribuído ao aumento da mobilidade dos precursores no substrato durante o crescimento do filme. Ainda mais, o tempo de tratamento térmico (*annealing*) é fundamental no controle nanométrico das ilhas. De fato, o tempo de tratamento térmico a altas temperaturas induz a coalescência das ilhas de níquel, basicamente devido a fenômenos de tensões superficiais, sendo, portanto, um parâmetro fundamental no controle do substrato. As distribuições de domos determinada por AFM, indicam que a forma final dos domos, e a distribuição em si, seguem basicamente o padrão estabelecido pelas ilhas de Ni. Nossos resultados mostraram, também, que a diferença na altura dos domos observada, está correlacionada com os parâmetros utilizados no feixe de íons, tais como a densidade de corrente. Este resultado não é surpreendente, uma vez que, o bombardeamento, como foi comentado acima, produz efeitos de *sputtering* e provavelmente *etching* químico.

As medidas de HRTEM, além de permitir "ver" as nanoestruturas, confirmam os resultados obtidos mediante a espectroscopia de espalhamento Raman. Temos que a incorporação de nitrogênio reduz a ordem estrutural, i.e. a maior concentração de nitrogênio menor ordem estrutural. Um fato novo que deve ser destacado, no caso de amostras preparadas em atmosfera contendo He, é a maior ordem estrutural destas amostras quando comparado às amostras preparadas sem a presença do He. Isto pode ser atribuído ao papel exercido pelo gás nobre, auxiliando, como descrito acima, na maior incorporação de nitrogênio afetando menos a ordem estrutural. Este achado poderá seguir sendo explorado para tentar controlar o crescimento das nanoestruturas de carbono contendo nitrogênio de maneira mais apurada.

O estudo da emissão eletrônica por efeito de campo elétrico mostrou relativamente boa emissão de elétrons assim como sua dependência com o conteúdo de nitrogênio. Os resultados confirmam que a densidade de corrente vs. campo elétrico segue o modelo de Fowler-Nordheim indicando que a emissão é predominantemente quântica (efeito túnel). Sendo, portanto, a aproximação da equação de Fowler-Nordheim utilizada satisfatória. Daí que essa aproximação pode ser utilizada para descrever a emissão de campo de sistemas de CN_x nanoestruturados em formato de domos ou para sólidos metálicos formando emissores pontiagudos. Ainda, as propriedades de emissão das amostras parecem estar diretamente relacionadas com a ordem estrutural e a concentração de nitrogênio. Em todos os casos, foi observado um mínimo nas curvas de emissão em função da concentração. Isto sugere que existem concentrações ótimas, que provocam, como observado, a diminuição da função trabalho, e conseqüentemente um campo de início (turnon) da emissão menor. Este resultado é interessante, pois a procura de menores tensões de abertura da emissão eletrônica diminui a probabilidade de ruptura por campo elétrico dos dispositivos. Com efeito, é importante salientar que as amostras preparadas em atmosfera de hélio apresentaram um campo de início da emissão até 30% menor que no caso das amostras preparadas sem a presença do hélio. Isto pode ser correlacionado tanto com a maior ordem estrutural quanto com a variação da função trabalho, observados nas amostras preparadas na presença do hélio, abrindo uma linha interessante de pesquisas futuras visando melhorar os dispositivos emissores de elétrons. Também, aproveitando o domínio das técnicas de preparação de substratos sugere-se partir para preparação de nanotubos em substratos condutores, verticalmente alinhados e homogeneamente distribuídos na superfície, voltado a aplicações tecnológicas. Finalmente, as técnicas e métodos de preparação de amostras (em um processo integrado) desenvolvidas na presente tese podem vir a contribuir para o desenvolvimento de displays de emissão de campo. Deve-se levar em conta que a produção em processos integrados são de grande interesse da industria devido a que apresentam menores custos.

6 APÊNDICE

- 6.1 Artigos publicados
 - Oriented carbon nanostructures containing nitrogen obtained by ion beam assisted deposition. <u>P. Paredez</u>, C.A. Figueroa, L.F Zagonel, F.R Reichert, C.R.M. Ribeiro, S. Point, C. Godon, T.M. Minea, and F. Alvarez. J. of Nanoscience and Nanotechnology 2005; 5:188-91. Artigo com destaque na capa da revista,



- Carbon nano-structures containing nitrogen and hydrogen prepared by ion beam assisted deposition. <u>P. Paredez</u>, M.C. Marchi, M.E.H Maia da Costa, C.A. Figueroa, M.U. Kleinke, C.T.M. Ribeiro, J.C. Sánchez-López, T.C. Rojas, and F. Alvarez. J. Non-Crystalline Solids 2006; 352:1303-6.
- 3. Growth of nitrogenated fullerene-like carbon on Ni islands by ion beam sputtering. <u>P. Paredez</u>, M.E.H. Maia da Costa, L.F. Zagonel, C.T.M. Ribeiro, and F. Alvarez. Carbon 2007; 45:2678-84.
- Oxygen plasma etching of carbon nano-structures containing nitrogen. J.J.S Acuña, C.A. Figueroa, M.E.H. Maia da Costa, <u>P. Paredez</u>, C.T.M Ribeiro, F. Alvarez. J. Non-Crystalline Solids 2006; 352:1314-8.
- Single and few walled carbon nanotubes grown at temperatures as low as 450 °C: electrical and field emission characterization. A. Gohier, M.A. Djouadi, M. Dubosc, A. Granier, T.M. Minea, L. Sirghi, F. Rossi, <u>P. Paredez</u>, and F. Alvarez. J. of Nanoscience and Nanotechnology 2007; 7:3350-3.

7 **R**EFERÊNCIAS

- [1] D.R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2007, (87th Edition), <http://www.hbcpnetbase.com>, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2007.
- [2] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley, Nature 318 (1985) 162.
- [3] S. Iijima, Nature 354 (1991) 56.
- [4] D. Ugarte, Nature 359 (1992) 707.
- [5] Y. Saito, S. Uemura, Carbon 38 (2000) 169.
- [6] E.J. Lerner, The Industrial Physicist, December (1999) 22.
- [7] J-M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, L.O. Nilsson. Solid-State Electronics 2001; 45:893-914.
- [8] P. Paredez, C.A. Figueroa, L.F. Zagonel, F.R. Reichert, C.R.M. Ribeiro, S. Point, C. Godon, T.M. Minea, and F. Alvarez J. of Nanoscience and Nanotechnology, 5 188 (2005).
- [9] W.A. de Heer, A. Châtelain, D. Ugarte, Science, 270 (5239) (1995) 1179.
- [10] R. Droppa Jr, C.T.M. Ribeiro, A.R. Zanatta, M.C. dos Santos, and F. Alavarez, Phys. Rev. B 69 (4) (2004) 045405.
- [11] Y. Saito, Carbon 33 (1995) 979.
- [12] H. Dai, Nanotube Growth and Characterization. Carbon Nanotubes, Springer: Berlin, 2001; pp29-53.
- [13] P. Paredez, M.C. Marchi, M.E.H. Maia da Costa, C.A. Figueroa, M.U. Kleinke, C.T.M. Ribeiro, J.C. Sánchez-López, T.C. Rojas, F. Alvarez, J. Non-Crystalline Solids 352 (2006) 1303.
- [14] J.J.S. Acuña, C.A. Figueroa, M.E.H. Maia da Costa, P. Paredez, C.T.M. Ribeiro, F. Alvarez, J. Non-Crystalline Solids 352 (2006) 1314.
- [15] P. Hammer, N.M. Victoria, and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 16 (5) (1998) 2941.
- [16] F. Alvarez, M.C. dos Santos, P. Hammer. Appl. Phys. Lett. 1998; 73(24):3521-3.
- [17] D. Schultz, R. Droppa Jr., F. Alvarez, and M.C. dos Santos, Phys. Rev. Lett. 90 (1) (2003) 015501.
- [18] S. Souto, M. Pickholz, M.C. dos Santos, and F. Alvarez, Phys. Rev. B, 57 (4) (1997) 2536.
- [19] L. Hultman, J. Neidhardt, N. Helgren, H. Sjöström, and J.-E. Sundgren, MRS Bulletin, March (2003) 194.
- [20] H. Sjöström, S. Stafström, M Boman, and J.-E. Sundgren, Phys. Rev. Lett. 75 (7) (1995) 1336.
- [21] C. Ducati, I. Alexandrou, M. Chhowalla, J. Robertson, and G. A. J. Amarantunga, J. Appl. Phys. 95 (11) (2004) 6387.
- [22] C. He, N. Zhao, C. Shi, X. Du, J. Li, Materials Chemistry and Physics 97 (2006) 109.

- [23] N. Sano, T. Kikuchi, H. Wang, M. Chhowalla, G. A. J. Amaratunga, Carbon 42 (2004) 95.
- [24] E. Czerwosz, P. Dluzewski. Diam. Relat. Mat. 9 (2000) 901.
- [25] http://www.sussex.ac.uk/Users/kroto/FullereneCentre/banner1.html
- [26] S. Weber, Crystallography Picture Book 02, Nanotubes & Nanocones. http://www.jcrystal.com/steffenweber/pb/swpb1.pdf
- [27] A. Dowling ed. *Nanoscience and nanotechnologies: opportunities and uncertainties.* London: The Royal Society & The Royal Academy of Engineering, 2004.
- [28] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P.C. Eklund, Science of Fullerenes and Nanotubes, Academic Press, San Diego, 1996, 965p.
- [29] M.E.H. Maia da Costa. Propriedades Estruturais, Mecânicas, Tribológicas e Estabilidade Térmica de Filmes de Carbono Amorfo Fluorado depositados por PECVD. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, 2005, 93p.
- [30] A.Y. Liu and M.L. Cohen, Science, 245 (1989) 841.
- [31] J. Neidhardt. Fullerene-like carbon nitride thin solid films. Linköping Sweden, Linköping University. PhD thesis, 2004, Dissertation No. 877.
- [32] L. Hultman, S. Stafström, Z. Czigány, J. Neidhardt, N. Hellgren, I.F. Brunell, K. Suenaga, and C. Colliex, Phys. Rev. Lett. 87 (22) (2001) 225503.
- [33] R. Droppa Jr., P. Hammer, A.C.M. Carvalho, M.C. dos Santos, F. Alvarez, J. Non-Crystalline Solids 299-302 (2002) 874.
- [34] S. Trasobares-Llorente. Synthesis and characterization of new carbon nitrogen structures: thin films and nanotubes. These de Douteur en Sciences, No. ordre 6592 (2001). Université PARIS XI ORSAY, France.
- [35] R. Droppa Jr. Síntese e caracterização de nanotubos e fulerenos nitrogenados gerados por arco elétrico. Tese de doutorado. T/UNICAMP/D837s. (2004) 143p.
- [36] J. Robertson, Mat. Sci. and Eng. R 37 (2002) 129.
- [37] H.R. Kaufman, R.S. Robinson, Vacuum 39 (1989) 1175.
- [38] J. Xu, J. Mei, X. H. Huang, X. Li, Z. Li, W. Li, K. Chen. Appl. Phys. A 80 (2005) 123.
- [39] J. Xu, X. Li, J. Mei, X. Huang, Z. Li, W. Li, K. Chen. Solid State Comm. 129 (2004) 497.
- [40] T. De los Arcos, M. G. Garnier, J. W. Seo, P. Oelhafen, V. Tomen, and D. Mathys, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 7728.
- [41] A.M. Rao, D. Jacques, R.C. Haddon, et al, App. Phys. Lett. 76 (2000) 25, 3813.
- [42] P.J.F. Harris. Carbon 2007; 45:229-39.
- [43] Zs. Czigany, J. Neidhardt, I.F. Brunell, L. Hultman. Ultramicroscopy 2003; 94:163-73.
- [44] D. Briggs, M.P. Seah. Practical Surface Analysis, V.1–Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy. John Wiley & Sons: Chichester, Second Edition. 1996: 658.
- [45] E. Rutherford. Phil. Mag. 28 (1914) 305.
- [46] G. Beamson, S. R. Haines, N. Moslemzadeh, P. Tsakiropoulos, P. Weightman, and J. F. Watts, Surf. Interface Anal. 36 (2004) 275.

- [47] http://www.uksaf.org/tech/xps.html
- [48] J.F. Watts and J. Wolstenholme, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. John Willey & Sons, Sussex, 2003, 212p.
- [49] S. Hüfner, Photoelectron Spectroscopy: principles and applications. Springer-Verlag, Berlin, 1996, Seg. Ed.
- [50] Vacuum Generators, Combined Lens and Analyzer Module 2, manual do usuário.
- [51] M.P. Seah, W.A. Dench. Surf. Interface Anal. 1 (1979) 2.
- [52] D.A. Shirley. Phys. Rev. B 1972; 5(12):4709-14.
- [53] D. Bermejo, Introducción a la Espectroscopia Raman. OEA, Washington, 1998, 78p.
- [54] A.C. Ferrari and J. Robertson- Phys. Rev. B 61 (20) (2000) 14095.
- [55] F. Tuinstra, J.L. Koenig. J. Chem. Phys. 1970; 53(3):1126-30.
- [56] P.C. Eklund, J.M. Holden, R.A. Jishi. Carbon 33 (7) (1995) 959.
- [57] Y-J. Lee. J. Nuc. Mat. 2004; 325:174-9.
- [58] Y. Hishiyama, H. Irumano, Y. Kaburagi, Y. Soneda. Phys. Rev. B 2003; 63(24):245406-1-11.
- [59] G. Binning, C. F. Quate and Ch. Gerber, Phys. Rev. Lett. 56 (9) (1986) 930.
- [60] T.R. Albrecht, S. Akamine, T.E. Carver, and C.F. Quate. J. Vac. Sci. Technol. A 8 (4) (1990) 3386.
- [61] Reimer L. Transmission Electron Microscopy Physics of image formation and microanalysis. Springer: Berlin, Fourth edition. 1997: 575.
- [62] D.B. Williams, C.B. Carter. Transmission Electron Microscopy. Plenum Press: New York. 1996: 720.
- [63] L. Reimer. Scanning Electron Microscopy Physics of image formation and microanalysis. Springer: Berlin. 1985: 450.
- [64] R.H. Fowler, F.R.S., L. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London A 119 (1928) 173.
- [65] G.N. Fursey. Applied Surface Science 215 (2003) 113.
- [66] S.M. Sze, Physics of Semiconductor Devices. Wiley, New York, 1981, 868p.
- [67] J.W. Gadzuk, E. W. Plummer. Rev. Mod. Phys. 45 (1973) 487.
- [68] L.W. Nordheim. Proc. Roy. Soc. London A 121 (1928) 626.
- [69] D. Temple. Mat. Sci. Eng. R24 (1999) 185.
- [70] I. Brodie, and P. R. Schwoebel. Proc. of the IEEE, 82 (1994) 7, 1006.
- [71] R.G. Forbes. Ultramicroscopy, 79 (1999) 11.
- [72] J. He, P.H. Cutler, N.M. Miskovsky, T.E. Feuchtwang, T.E. Sullivan, M. Chung. Surf. Sci. 246 (1991) 348.
- [73] S. Souto, F. Alvarez. Appl. Phys. Lett. 1997; 70(12):1539-41.
- [74] C.A. Taylor, M.F. Wayne, W.K.S. Chiu. Thin Solid Films 429 (2003) 190.
- [75] M.C. dos Santos and F. Alvarez, Phys. Rev. B 58, 13918 (1998);
- [76] J.C. Hummelen, C. Bellavia-Lund , F. Wudl, Top. Curr. Chem. 199, 93 (1999).
- [77] T. Belz, A. Bauer, J. Find, M. Günter, D. Herein, H. Möckel, N. Pfänder, H. Sauer, G. Schulz, J. Schütze, O. Timpe, U. Wild, and R. Schlögl, Carbon 36, 731 (1998).

- [78] P. Hammer, R.G. Lacerda, R. Droppa Jr., and F. Alvarez, Diamond Relat. Mater. 9 (2000) 577.
- [79] S. Muhl, M. Mendez. Diam. Rel. mat. 8 (1999) 1809.
- [80] P. Hammer, N.M. Victoria, and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (5) (2000) 2277.
- [81] J.C. Sánchez-López, C. Donnet, F. Lefèbvre, C. Fernández-Ramos, A. Fernández. J. Appl. Phys. 2001; 90(2):675-81.
- [82] R.O. Dillon and J.A. Woollam, Phys. Rev. B 29 (6) (1984) 3482.
- [83] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, J. Crystal Growth 32 (1976) 335-349.
- [84] V.V. Zhirnov, C. Lizzul-Rinne, G.J. Wojak, R.C. Sanwald, and J.J. Hren, J. Vac. Sci. Technol. B 19 (1) (2001) 87.
- [85] B.S Satyanarayana, A. Hart, W.I. Milne, and J. Robertson, Appl. Phys. Lett. 71 (10) (1997) 1430.
- [86] W.I. Milne, App. Surf. Sci. 146 (1999) 262.
- [87] A. Ilie, A. Hart, A.J. Flewitt, J. Robertson, W.I. Milne, J. Appl. Phys. 88 (2000) 6002.
- [88] A. Chambers, R.K. Fitch, B.S. Halliday. Basic Vacuum Technology. Adam Hilger: Bristol. 1991: 165.
- [89] J. Lahaye, G. Nansé, A. Bagreev, V. Strelko. Carbon 1999; 37:585-90.
- [90] S. Maldonado, S. Morin, K.J. Stevenson. Carbon 2006; 44:1429-37.
- [91] R.P. Vidano, D.B. Fischbach, L.J. Willis, T.M. Loehr. Solid State Commun. 1981; 39:341-4.
- [92] S-H. Hong, J. Winter. J. Appl. Phys. 2005; 98(12):124304-1-12.
- [93] S.S.M. Chan, M.D. Whitfield, R.B. Jackman, G. Arthur, F. Goodall, RA. Lawes. Sci. Technol. 2003; 18:S47-58.
- [94] Y-X. Zhao, C.W. Bowers, I.L. Spain. Carbon 1988; 26(3):291-3.
- [95] J. Robertson. J. Vac. Sci. Technol. B 1999; 17(2):659-65.