



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/04.26.14.05-TDI

MÉTODO PARA AVALIAR AS PROPRIEDADES DE EMIÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Alexandre Cândido de Paulo

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos
Drs. Victor Pellegrini Mammana, e Vladimir Jesus Trava Airoidi, aprovada em 28
de fevereiro de 2011

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39JDEEP>>

INPE
São José dos Campos
2011

PUBLICADO POR :

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE

Gabinete do Diretor (GB)

Serviço de Informação e Documentação (SID)

Caixa Postal 515 - CEP 12.245-970

São José dos Campos - SP - Brasil

Tel.:(012) 3208-6923/6921

Fax: (012) 3208-6919

E-mail: pubtc@sid.inpe.br

CONSELHO DE EDITORAÇÃO E PRESERVAÇÃO DA PRODUÇÃO INTELLECTUAL DO INPE (RE/DIR-204):

Presidente:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação Observação da Terra (OBT)

Membros:

Dr^a Inez Staciarini Batista - Coordenação Ciências Espaciais e Atmosféricas (CEA)

Dr^a Maria do Carmo de Andrade Nono - Conselho de Pós-Graduação

Dr^a Regina Célia dos Santos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Dr. Ralf Gielow - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

Dr. Wilson Yamaguti - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

Dr. Horácio Hideki Yanasse - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

BIBLIOTECA DIGITAL:

Dr. Gerald Jean Francis Banon - Coordenação de Observação da Terra (OBT)

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

REVISÃO E NORMALIZAÇÃO DOCUMENTÁRIA:

Marciana Leite Ribeiro - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Yolanda Ribeiro da Silva Souza - Serviço de Informação e Documentação (SID)

EDITORAÇÃO ELETRÔNICA:

Vivéca Sant´Ana Lemos - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
Ciência e Tecnologia



sid.inpe.br/mtc-m19/2011/04.26.14.05-TDI

MÉTODO PARA AVALIAR AS PROPRIEDADES DE EMIÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS

Alexandre Cândido de Paulo

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia
Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos
Drs. Victor Pellegrini Mammana, e Vladimir Jesus Trava Airoidi, aprovada em 28
de fevereiro de 2011

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/39JDEEP>>

INPE
São José dos Campos
2011

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Paulo, Alexandre Cândido de.

P283m Método para avaliar as propriedades de emissão de materiais nanoestruturados / Alexandre Cândido de Paulo. – São José dos Campos : INPE, 2011.

xxvi+118 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/04.26.14.05-TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais / Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011.

Orientadores : Drs. Victor Pellegrini Mammana, e Vladimir Jesus Trava Airolidi.

1. Emissão campo. 2. Caracterização de emissão. 3. Nanoestruturas. 4. Dispositivo de emissão de campo. I. Título.

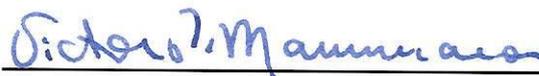
CDU 537.533-2

Copyright © 2011 do MCT/INPE. Nenhuma parte desta publicação pode ser reproduzida, armazenada em um sistema de recuperação, ou transmitida sob qualquer forma ou por qualquer meio, eletrônico, mecânico, fotográfico, reprográfico, de microfilmagem ou outros, sem a permissão escrita do INPE, com exceção de qualquer material fornecido especificamente com o propósito de ser entrado e executado num sistema computacional, para o uso exclusivo do leitor da obra.

Copyright © 2011 by MCT/INPE. No part of this publication may be reproduced, stored in a retrieval system, or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording, microfilming, or otherwise, without written permission from INPE, with the exception of any material supplied specifically for the purpose of being entered and executed on a computer system, for exclusive use of the reader of the work.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de Mestre em
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores

Dr. Victor Pellegrini Mammana



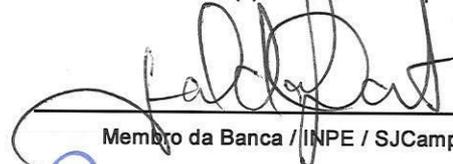
Presidente / Orientador(a) / CTI/RA / Campinas - SP

Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi



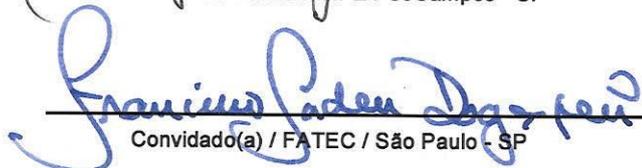
Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Evaldo José Corat



Membro da Banca / INPE / SJCampos - SP

Dr. Francisco Tadeu Degaspero



Convidado(a) / FATEC / São Paulo - SP

Aluno (a): Alexandre Cândido de Paulo

São José dos Campos, 28 de fevereiro de 2011

Dedico este trabalho aos colegas Victor Mammama, Thebano Santos, Vitor Hering, Suelene Mammama, Fernando Dall'Agnol, Alaide Mammama, e todos os outros que iniciaram e trabalharam intensamente nessa linha de pesquisa, criando as condições para a realização desta dissertação. Os resultados aqui apresentados são frutos dos esforços dessas pessoas.

AGRADECIMENTOS

Devo aos meus pais, João e Alice, os valores morais, éticos, e humanos que norteiam minhas escolhas e me trouxeram até aqui, após tantos erros e acertos. Agradeço a eles por todo o sacrifício, pelos exemplos e por seu amor e apoio incondicional.

A conclusão deste trabalho reflete uma orientação adequada, paciente e presente. Deixo um agradecimento ao Dr. Victor Pellegrini Mammana pelo incentivo, acompanhamento e pela confiança depositada na minha capacidade de realização. Deixo meu agradecimento também ao meu segundo orientador, Dr. Vladimir Jesus Trava Airoidi, pelas suas contribuições e orientações.

Agradeço aos membros da banca de avaliação, doutores Evaldo José Corat, Francisco Tadeu Degasperri e Antônio Fernando Beloto, pelo tempo que disponibilizaram para a avaliação deste trabalho e pelas valiosas contribuições para sua melhoria. Ao Dr. Beloto também agradeço pelo acompanhamento constante das minhas atividades e pela sua postura sempre colaborativa.

Deixo um agradecimento especial também à Sra. Yolanda Ribeiro, do SID/Biblioteca, pela revisão cuidadosa e pela disposição em ajudar.

Nenhum trabalho científico é possível sem a atuação das equipes de apoio. Agradeço às muitas pessoas que contribuíram direta ou indiretamente para a realização das atividades descritas nesta dissertação.

Agradeço aos colegas Thebano Santos e Fernando Dall'Agnol pelas discussões profícuas e pelo apoio teórico e experimental.

Agradeço ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais por acolher este trabalho. Agradeço em especial à Profa. Maria do Carmo de Andrade Nono, que me recebeu nesta casa com grande entusiasmo.

Da mesma forma, agradeço ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, pelo suporte dado à realização das atividades experimentais.

Tive o prazer de passar por este curso acompanhado de pessoas que me auxiliaram de muitas formas. Deixo meus agradecimentos e amizade aos colegas do LAS, Eduardo, Laura, Marina, Miguel, Rodrigo, Silvelene, e em especial ao Maxson e à Vânia, amigos que se mostraram presentes em momentos cruciais.

Agradeço à Profa. Alaide Pellegrini Mammana pela sua orientação, persistência, paciência e carinho. Minha admiração e respeito pelo seu trabalho e suas realizações crescem a cada dia.

Também agradeço aos amigos Prof. Carlos Mammana e Daniel den Engelsen, sempre presentes e prontos a me apoiar com descontração, bom humor e muita experiência.

Nesse momento de conquista é impossível não lembrar dos bons e velhos amigos: Andréa Queiroz, Cláudia Oliveira, Denise Criado, Elisete Couto, Kátia Franklin, Luana Leão, Marcelo Basile, Michel Dantas, Rafael Brandt, Vanessa Ramos, e muito outros... Obrigado pela amizade e presença de todos vocês.

Por fim, deixo um agradecimento especial a minha amada esposa Alessandra Greatti, que com muito amor, carinho e compreensão, me apoiou sem restrições e com infinita paciência durante os três anos em que me dediquei a este trabalho. Sem ela, essa jornada teria sido bem mais dura. Ela é a grande mulher por trás deste homem.

RESUMO

Há diversas aplicações que podem se beneficiar do fenômeno de emissão de elétrons. Entre elas estão os mostradores de informação, propulsores iônicos e fontes de micro-ondas. Neste trabalho é apresentado um método para caracterizar diferentes nanoestruturas quanto ao desempenho como emissores. Denominado como Método da Curva de Aproximação (MCA), essa técnica permite que as propriedades de emissão de um determinado material sejam avaliadas de forma não destrutiva e com reprodutibilidade, fornecendo melhores informações sobre como este material pode ser aplicado. O trabalho envolve o projeto e construção de um novo dispositivo de caracterização que permite implementar o MCA, avaliando seu desempenho através da caracterização de nanoestruturas de óxido de cobre e nanotubos de carbono depositadas por diferentes técnicas. Além disso, o trabalho avalia a técnica MCA em si, analisando seus limites de emprego e características.

METHOD TO EVALUATE THE EMISSION PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED MATERIALS

ABSTRACT

Several applications can benefit from field emission, including information displays, plasma thrusters and microwave sources. In this work we present a method for characterizing different types of nanostructures regarding its field emission performance. Known as Approach Curve Method (ACM), this technique allows the evaluation of emission performance in a non-destructive and reproductive way, providing better information about how to apply a given material in real applications. This work is also related to the project and construction of a new field emission characterization device, allowing the evaluation of the performance of ACM itself through the characterization of copper oxide and carbon nanostructures obtained by different methods.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.1 - Em (a) é mostrada um digrama esquemático da secção transversal de um tubo de raios catódicos e seus principais elementos. O feixe de elétrons é acelerado em direção a tela (ânodo), onde bombardeia uma camada de fósforo depositada sobre a superfície interna da tela. O fósforo, excitado pelos elétrons, emite luz. Para manter a imagem, o feixe deve varrer toda a área da tela dezenas de vezes por segundo. Como se tem um único grupo de feixes para realizar esta varredura, é necessário que eles sejam defletidos na direção horizontal e vertical, como mostrado em (b). A profundidade do tubo deve ser tal que permita o ângulo de abertura necessário para a deflexão do feixe.....2
- Figura 1.2 - Diagrama esquemático mostrando a configuração de um display de emissão de campo em modo tríodo com emissores do tipo spind-tip.....6
- Figura 1.3. - Ilustração do processo de emissão de campo na tecnologia SED. Dois contatos metálicos são gravados sobre uma camada isolante (a), e sobre eles é depositado óxido de paládio (b), que é submetido a um processo térmico para formar uma trinca com largura de poucos nanômetros, separando grade e cátodo (c). A corrente cátodo-grade (I_{c-g}), é muito maior que a corrente de emissão (I_{em}).....11
- Figura 1.4 - Protótipo de displays SED de 55 polegadas demonstrado em uma exposição, em 2006.....12
- Figura 1.5 - Diagrama esquemático da secção transversal de uma cápsula delgada com vácuo no seu interior. Em (a), a estrutura sustentada apenas pelas bordas se deforma sob a ação da pressão atmosférica, podendo colapsar. O uso de espaçadores internos (b) é uma solução para evitar esse colapso.....13
- Figura 1.6 - Diagrama esquemático mostrando a formação de campos espúrios junto aos espaçadores internos da cápsula de um dispositivo FED. Devido ao espalhamento do feixe e à distância entre ânodo e cátodo, parte dos elétrons atinge o espaçador (a), que por ser isolante se torna carregado. O campo resultante da presença dessas cargas altera a trajetória dos elétrons emitidos (b).....14
- Figura 1.7 - A linha do tempo mostra a evolução dos protótipos funcionais da membrana emissora. Em 2001 ocorreram as primeiras demonstrações com montagens simples envolvendo membranas de poliimida, em modo diodo e com nanotubos integrados, que comprovaram a funcionalidade do conceito dos poros de dupla função; em 2002 foi feita a primeira demonstração da membrana com duas camadas superpostas em uma amostra com área ativa de (2 x 2) cm; em 2004 uma demonstração em protótipo de 5 x 5 cm, já com uma membrana mais complexa, embora com pouca uniformidade; em 2005 temos a demons-

tração de uma membrana com excelente uniformidade de emissão; em 2006 a primeira demonstração de um protótipo em cores, e finalmente no mesmo ano protótipos com endereçamento de sinal.....	16
Figura 1.8 - Foto de uma membrana emissora de quatro camadas. As nanoestruturas são depositadas no cátodo, que é a camada mais externa, no topo da membrana. Adjacente ao cátodo vê-se uma camada de poliimida, com a função de isolar o cátodo da grade.....	18
Figura 1.9 - Diagrama esquemático da seção transversal de uma membrana porosa de quatro camadas, junto a um ânodo, compondo um dispositivo em modo triódo. Os emissores de elétrons são depositados sobre a camada superior de cobre (cátodo). As linhas pontilhadas vermelhas representam a trajetórias dos elétrons no interior do poro.....	19
Figura 1.10 - Exemplo de aplicação do fenômeno de emissão de campo em fontes de iluminação. Em (a) vê-se o diagrama esquemático de uma lâmpada, enquanto em (b) são apresentados protótipos funcionais.....	21
Figura 1.11 - Diagrama esquemática de uma coluna para geração e focalização de feixe de elétrons visando aplicação em litografia.....	23
Figura 1.12 - Diagrama esquemático mostrando o princípio de operação de um propulsor a plasma. Uma fonte de emissão de campo poderia ser utilizada na geração de elétrons para a neutralização de íons.....	24
Figura 1.13 - Ilustração mostrando um electronic tether ligado a um satélite. A ação do campo magnético sobre a corrente que passa pelo cabo pode gerar forças de arraste, empregadas na alteração dos parâmetros de órbita do artefato.....	26
Figura 1.14 - Diagrama esquemático de uma válvula de micro ondas.....	27
Figura 2.1 - Diagrama esquemático da barreira de potencial.....	30
Figura 3.1 - Ilustração de uma amostra sendo caracterizada com o uso de espaçadores para promover o afastamento entre ânodo e cátodo.....	39
Figura 3.2 - Diagrama geral do MCA. Para a cada distância entre o ânodo e o cátodo é obtida uma curva de emissão. Quanto maior a distância, maior é o valor da tensão de limiar (V_{lim}) necessária para se obter uma dada corrente de referência (I_{ref}). Os dados de tensão e distância são dispostos em um gráfico $V_{lim} \times d$, e o coeficiente angular da reta de ajuste corresponde ao valor do campo elétrico necessário para obter a corrente de emissão I_{ref}	41
Figura 3.3 - Mecanismo de rosca usado nas medições de emissão de campo. Em (a) é mostrada uma foto do mecanismo, e em (b) um diagrama esquemático em	

corte, mostrando detalhes construtivos e o posicionamento do mecanismo com relação à amostra.....	44
Figura 3.4 - Diagrama esquemático do módulo do mecanismo de deslocamento linear.	46
Figura 3.5 - Diagrama esquemático do sistema de alimentação elétrica e coleta de dados.....	48
Figura 3.6 - Diagrama do sistema de vácuo empregado nas medições.....	49
Figura 3.7 - Imagens das câmaras de vácuo usadas nas medições de emissão de campo. Em (a) é mostrada uma imagem da câmara usada nas medições das amostras de cobre, onde foi empregado o mecanismo de rosca. Em (b), vê-se uma foto da câmara usada nas medições dos nanotubos de carbono, onde empegou-se o mecanismo de deslocamento linear.....	50
Figura 4.1 - Exemplos de soluções construtivas adotadas no projeto para evitar vazamentos virtuais e condições pobres de condutância dos gases.....	53
Figura 4.2 - Ilustração das diferentes fases do ciclo de desenvolvimento do dispositivo de medição: (a) especificação e esboços primários, (b) projeto e detalhamento, (c) modelamento e (d) confecção e montagem.....	55
Figura 4.3 - Arranjo com relógio comparador para a caracterização do mecanismo de excursionamento.....	56
Figura 4.4 - Ilustração do princípio de operação do mecanismo de mola (a), e uma imagem do mesmo (b).....	57
Figura 4.5 - Bancada de medição de emissão de campo.....	58
Figura 4.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de seis amostras, identificadas pelo código no canto superior direito das imagens.....	63
Figura 4.7 - Imagem de microscopia de varredura da superfície da amostra CNT-ELT-07, onde os nanotubos foram depositados pela técnica de eletroforese. Nota-se a presença de material depositado em meio aos nanotubos de carbono.....	65
Figura 4.8 - Amostras de nanotubos de carbono.....	66
Figura 4.9 - Imagens das amostras posicionadas sobre a base, fixadas com grampos de inox (a) e cola condutora (b). Além de fixar, os elementos (a) e (b) também promovem contato elétrico com a superfície da amostra oposta à base.....	69
Figura 4.10 - Para ser recolocada no módulo, a base (a) deve ser acoplada aos eixos de sustentação (b). O uso de buchas e anilhas isolantes (c) na área de acoplamento	

garantem a isolamento elétrica da base em relação aos eixos e demais componentes do módulo. Após a fixação da base com porcas (d), o filamento do passador de tensão e corrente (e) deve ser preso a ela (f). Nessa figura também podem ser vistos em detalhe o ânodo (g) e a cerâmica isolante (h).....70

Figura 4.11 - O ânodo é posicionado de forma intuitiva, com o auxílio de uma fonte de luz. Espaçamentos na faixa de 50 μm a 150 μm são obtidos com esse procedimento.....71

Figura 4.12 - Tela do osciloscópio configurado no modo XY, mostrando os eixos de referência e a curva de emissão de uma amostra que estava sendo caracterizada no momento da captura da imagem. As retas de referência X1 e Y1 são utilizadas como eixos de referência (abscissas e coordenadas, respectivamente), enquanto as retas X2 e Y2 são posicionadas arbitrariamente para auxiliar na leitura dos valores sobre os eixos de referência.....75

Figura 4.13 - Reprodução da tela osciloscópio mostrando as curvas obtidas na caracterização da amostras de nanotubos de carbono CNT-ELT-18.....78

Figura 4.14 - Gráfico da tensão de limiar (V_{lim}) em função da distância nominal (d)....80

Figura 4.15 - É possível obter a distância inicial entre o ânodo e amostra através da extrapolação da reta de ajuste.....81

Figura 4.16 - Conhecendo a distância inicial entre cátodo e ânodo, é possível aplicar um fator de correção às distâncias, para obter o gráfico da tensão de limiar em função da distância absoluta.....81

Figura 4.17 - Gráfico da corrente de emissão em função da tensão no ânodo ($I_{em} \times V_{an}$) para todas as coletas de dados da amostra CNT-ELT-18.....82

Figura 4.18 - Gráfico da corrente de emissão em função do campo elétrico ($I_{em} \times E$) para todas as tomadas de dados da amostra CNT-ELT-18.....83

Figura 4.19 - Diagrama de Fowler-Nordheim obtido para a amostra CNT-ELT-18.....84

Figura 5.1 - Histograma das amostras que utilizam nanotubos de carbono como elementos emissores, mostrando a distribuição dos dois grupos de amostras analisados.....89

Figura 5.2 - Histograma das amostras que utilizam óxidos de cobre como elementos emissores, mostrando a distribuição dos quatro grupos de amostras analisados.....92

Figura 5.3 - Exemplo de curva $V \times d$ com dados experimentais da amostra CNT-ELT-16. Nota-se que os pontos acompanham satisfatoriamente a reta de ajuste, per-

mitindo que o valor do campo elétrico seja obtido através do coeficiente angular da reta de ajuste.....	97
Figura 5.4 - Exemplo de gráfico $V \times d$ construído com dados experimentais da amostra CNT-ELT-22. Nota-se claramente que os pontos não podem ser ajustados por uma reta. Essa amostra não foi incluída ao grupo analisado neste trabalho pela grande incerteza sobre o valor do campo de emissão.....	98
Figura 5.5 - Simulação de curvas $I \times V$ usando parâmetros típicos dos arranjos experimentais para a configuração esfera-plano. Gráfico elaborado por Fernando Dall'Agnol.....	100
Figura 5.6 - Gráfico $V \times d$ obtido a partir das curvas $I \times V$ simuladas, apresentadas na Figura 5.5, mostrando um comportamento muito próximo do linear. Gráfico elaborado por Fernando Dall'Agnol.....	101
Figura 5.7 - Gráfico $V \times d$ elaborado com dados experimentais, mostrando como o comportamento experimental, em alguns poucos casos, difere do esperado para um sistema capacitor plano teórico.....	102

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Principais características dos processos de síntese das amostras de óxido de cobre.....	62
Tabela 4.2. Sumário das amostras de nanotubos de carbono.....	66
Tabela 4.3 - Dados coletados durante a medição da amostra CNT-ELT-18.....	79
Tabela 5.1 - Síntese dos valores de campo de emissão obtidos para as amostras de nanotubos de carbono.....	87
Tabela 5.2 - Síntese dos valores de campo de emissão obtidos para as amostras de óxido de cobre.....	88
Tabela 7.1. Sumário dos componentes utilizados para a construção do dispositivo de medição.....	117

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CRT	Cathodic Ray Tube (tubo de raios catódicos)
DTY	Duty Cycle (razão cíclica)
FED	Field Emission Displays (display de emissão de campo)
GF	Gerador de função
LCD	Liquid Crystal Display (display de cristal líquido)
MCA	Método da Curva de Aproximação
MWCNT	Multi Wall Carbon Nanotubes
NCPM	Nanotubos de Carbono de Paredes Múltiplas
NCPS	Nanotubos de Carbono de Paredes Simples
OLED	Organic Light Emitting Diode (diodo orgânico emissor de luz)
SED	<i>Surface-Conduction Electron Emitter Display</i>
Sext.	sextavado
SWCNT	Single Wall Carbon Nanotubes

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 “A tentação dos FEDs” e o escopo deste trabalho.....	1
1.2 O Exercício do Método Científico neste trabalho.....	4
1.3 Motivação tecnológica para este trabalho.....	5
1.3.1 Mostradores de Informação do tipo FED.....	5
1.3.1.1 Desafios relacionados à tecnologia FED.....	7
1.3.1.1.1 Tensão de chaveamento dos pixels.....	8
1.3.1.1.2 Espaçadores na região da imagem e o acúmulo de cargas.....	12
1.3.1.1.3 Qualidade de vácuo.....	14
1.3.1.2 Oportunidades: Membranas porosas emissoras.....	17
1.3.2 Outras aplicações para a tecnologia de emissão de campo.....	20
1.3.2.1 Fontes de luz.....	20
1.3.2.2 Litografia paralela.....	22
1.3.2.3 Aplicações em tecnologia aero-espacial.....	23
1.3.2.3.1 Neutralizador de carga para sistemas de propulsão elétrica.....	23
1.3.2.3.2 Cabos eletrodinâmicos (Electronic tethers).....	25
1.3.2.4 Dispositivos de radiofrequência.....	26
1.4 A estrutura deste trabalho.....	28
2 REVISÃO DE CONCEITOS.....	29
2.1 Emissão de elétrons por efeito de campo elétrico.....	29
2.2 A equação de Fowler-Nordheim.....	30

2.3	<i>Diagramas de Fowler-Nordheim (F-N)</i>	32
2.4	<i>Considerações sobre o campo elétrico</i>	33
3	O MÉTODO DA CURVA DE APROXIMAÇÃO - MCA	37
3.1	<i>A avaliação de campo de emissão pelo método da curva de aproximação (MCA)</i>	37
3.2	<i>Características do MCA</i>	38
3.3	<i>O processo de medição no MCA</i>	40
3.4	<i>Arranjo experimental para medições de emissão de campo</i>	42
3.4.1	<i>Mecanismo de movimentação do ânodo</i>	42
3.4.1.1	<i>Mecanismo de rosca</i>	43
3.4.1.2	<i>Mecanismo de deslocamento linear</i>	45
3.4.2	<i>Sistema de medidas elétricas e de digitalização de dados</i>	47
3.4.3	<i>Sistema de vácuo</i>	48
4	MATERIAIS E MÉTODOS	51
4.1	<i>Projeto e construção do mecanismo de deslocamento linear</i>	51
4.1.1	<i>Construção da bancada de medição</i>	58
4.2	<i>Os materiais avaliados</i>	59
4.2.1	<i>Preparação das amostras de óxido de cobre</i>	60
4.2.1.1	<i>Síntese das nanoestruturas de óxido de cobre</i>	60
4.2.1.2	<i>Nanoestruturas de óxido de cobre sobre substratos</i>	61
4.2.2	<i>Preparação das amostras de nanotubos de carbono</i>	64
4.3	<i>Procedimento de medição</i>	66
4.3.1	<i>Procedimentos preliminares – limpeza e segurança</i>	67

4.3.2	Carregamento da amostra.....	69
4.3.3	Posicionamento do ânodo.....	71
4.3.4	Posicionamento do módulo na câmara de vácuo.....	72
4.3.5	Montagem do sistema de polarização do cátodo.....	72
4.3.6	Montagem do sistema de coleta de dados.....	73
4.3.7	Acionamento do sistema de vácuo.....	74
4.4	<i>Procedimento de medição.....</i>	74
4.4.1	Configuração do osciloscópio.....	74
4.4.2	Acionamento do sistema de polarização.....	75
4.4.3	Coleta dos dados.....	76
4.4.4	Tratamento dos dados coletados.....	78
4.4.4.1	Diagrama $V_{lim} \times d$	78
4.4.4.2	Diagrama $I \times V$	82
4.4.4.3	Diagrama $I \times E$	83
4.4.4.4	Diagrama de Fowler-Norheim (F-N).....	84
5	RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO.....	87
5.1	<i>Síntese dos resultados das medições.....</i>	87
5.2	<i>Resultados de emissão dos nanotubos de carbono.....</i>	88
5.3	<i>Resultados de emissão dos óxidos de cobre.....</i>	92
5.4	<i>Avaliação do método da curva de aproximação.....</i>	94
5.5	<i>Avaliação do mecanismo de deslocamento linear.....</i>	95
5.6	<i>Limite de validade do modelo subjacente ao MCA.....</i>	96
5.6.1	Simulação para ânodo e cátodo planos.....	98

5.6.2 Simulação para esfera-plano.....	99
5.6.3 Considerações sobre a concavidade negativa das curvas $V \times d$	102
6 CONCLUSÕES.....	105
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	107
ANEXO A.....	117

1 INTRODUÇÃO

Este trabalho de mestrado se insere no esforço de desenvolvimento de uma nova tecnologia para a emissão de elétrons a frio (*cold emission*), um processo também conhecido como emissão de campo (*field emission*). São várias as motivações para este esforço, havendo aplicações em áreas tão distintas quanto mostradores de informação, propulsores espaciais ou dispositivos de micro-ondas.

Em termos cronológicos, o esforço tem sua origem no desenvolvimento de uma nova tecnologia de *display* de emissão de campo, ou *Field Emission Display* (FED), quando a indústria mundial buscava uma alternativa aos mostradores de cristais líquidos (LCDs), num momento de grande incerteza sobre como seriam vencidas algumas das barreiras tecnológicas que limitavam a qualidade de imagem e tamanho dos LCDs (MAMMANA, 2000).

Nessa nova tecnologia FED, conhecida como membrana emissora, os elétrons são emitidos a partir de nanoestruturas depositadas sobre um cátodo configurado na forma de um arranjo de poros.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de um método para selecionar quais nanoestruturas, dentro de um conjunto de opções, são as mais adequadas para a integração ao dispositivo membrana emissora, em termos de seu desempenho de emissão.

1.1 “A tentação dos FEDs”¹ e o escopo deste trabalho

Um grande atrativo dos FEDs decorre de serem comparáveis aos tubos de raios catódicos (CRTs) na qualidade da imagem que podem exibir. Isto porque, assim como nos CRTs, o princípio de operação dos FEDs baseia-se na produção de luz pelo impacto de elétrons energéticos com um ânodo recoberto com fósforo. Nesse processo, tanto a emissão quanto a aceleração dos elétrons no vácuo é produzida por campos elétricos. Outro atrativo dos FEDs é serem econômicos no consumo de energia, uma vez que os

1 Termo cunhado por Engelsen (2008).

elétrons são emitidos por efeito de campo elétrico, em temperaturas baixas, diferentemente do que ocorre com os cátodos termoiônicos, que precisam ser levados à altas temperaturas. Além disso, como os emissores de elétrons têm dimensões da ordem de micrometros, um grande número deles pode ser produzido em pequenas áreas, viabilizando a fabricação de milhares de emissores para iluminar cada elemento de imagem (pixel) do *display*. Dispensam-se, assim, os complexos sistemas de deflexão do feixe de elétrons (Figura 1.1) - os canhões dos CRTs - e viabiliza-se a construção de FEDs planos e de pequena espessura (delgados).

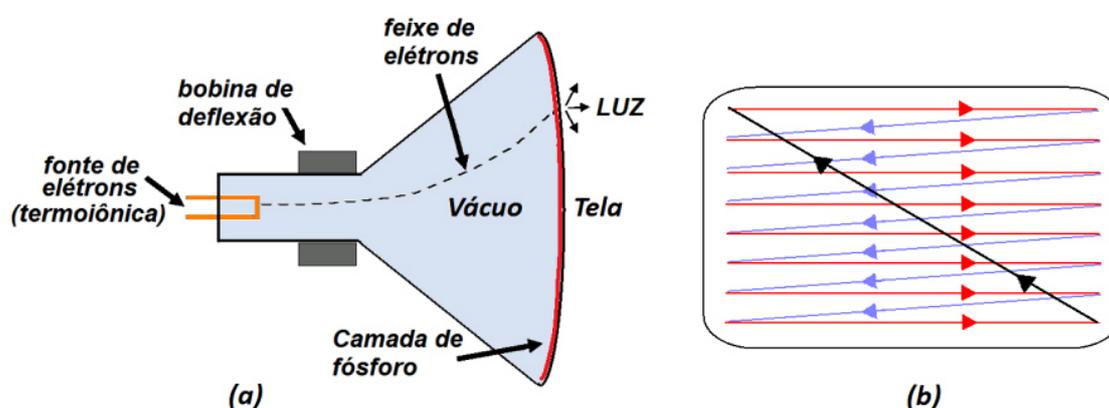


Figura 1.1 - Em (a) é mostrada um digrama esquemático da secção transversal de um tubo de raios catódicos e seus principais elementos. O feixe de elétrons é acelerado em direção a tela (ânodo), onde bombardeia uma camada de fósforo depositada sobre a superfície interna da tela. O fósforo, excitado pelos elétrons, emite luz. Para manter a imagem, o feixe deve varrer toda a área da tela dezenas de vezes por segundo. Como se tem um único grupo de feixes para realizar esta varredura, é necessário que eles sejam defletidos na direção horizontal e vertical, como mostrado em (b). A profundidade do tubo deve ser tal que permita o ângulo de abertura necessário para a deflexão do feixe.

Apesar das vantagens dos FEDs em relação às demais tecnologias de painéis planos (LCDs, plasma e OLEDs), sua entrada no mercado vêm enfrentando dificuldades. Mesmo com os fortes investimentos em seu desenvolvimento, ainda há desafios relacionados à arquitetura adotada para os dispositivos e aos materiais e métodos empregados

em sua obtenção, criando oportunidades para os que se anteciparem na conquista de soluções.

Um dos desafios encontra-se na busca por materiais e estruturas emissoras que tenham propriedades vantajosas na emissão de elétrons, tais como funções trabalho que viabilizem a extração dos elétrons com baixas tensões.

A busca por materiais com propriedades estruturais que permitam ampliar os efeitos do campo elétrico extrator (pontas, micro e nanoestruturas que favoreçam a emissão, etc.) também tem sido alvo de esforços de pesquisa. Comportamento dielétrico, estabilidade mecânica e química e comportamento no vácuo são exemplos de propriedades essenciais que têm sido buscadas para todos os materiais envolvidos na construção do dispositivo, como os espaçadores, os isolantes elétricos, etc. A concepção de novas estruturas para os dispositivos finais também requer o desenvolvimento de processos de baixo custo para sua fabricação ou montagem, um fator essencial para que a tecnologia seja competitiva em relação àquelas já consolidadas.

Os esforços de P&D referentes a este trabalho abrangeram todos estes aspectos, e foram norteados pela preocupação em buscar materiais, processos e sistemas que pudessem ser obtidos ou desenvolvidos no Brasil, que fossem escaláveis para uma produção em série, simples e de baixo custo para poder competir com as tecnologias concorrentes. Os resultados obtidos neste esforço são tanto de natureza científica como tecnológica. Consistem tanto de materiais, dispositivos, protótipos, processos desenvolvidos e caracterizados em relação ao seus desempenhos e reprodutibilidade, como de métodos de caracterização e tratamento de dados. Esses resultados foram amplamente descritos em relatórios técnicos, trabalhos publicados em reconhecidos periódicos científicos nacionais e internacionais, comunicações em congressos e publicações em seus anais (DALLAGNOL, 2010; MAMMANA, 2007a; ROCHA, 2008; SOARES, 2006).

Especificamente, o trabalho de mestrado aqui descrito compreende um conjunto de atividades que são parte do esforço de desenvolvimento desta nova tecnologia de

emissão de elétrons. Estas atividades abrangem:

- a) O desenvolvimento de um novo sistema para a caracterização das propriedades da emissão de elétrons de materiais nanoestruturados. O sistema foi projetado de forma a otimizar a aplicação do método das curvas de aproximação (MCA) através da adoção de uma geometria esfera-plano;
- b) Avaliação e escolha de materiais para emissão de elétrons utilizando este novo sistema de caracterização, visando uma posterior integração a um dispositivo emissor conhecido como membrana porosa emissora (MAMMANA, 2005).

Esta dissertação foi estruturada de modo a apresentar o trabalho desenvolvido em uma linguagem de fácil compreensão e com detalhes que facilitem a reprodução por aqueles que se interessarem em replicar os resultados. Para tanto, procurou-se produzir um texto didático, organizado em capítulos que testemunham a preocupação em atender os requisitos do método científico e das boas práticas de engenharia exercitados durante todo o desenvolvimento do trabalho. Espera-se assim que o documento não só facilite a análise crítica do trabalho realizada por parte dos especialistas na área, como que os estimule a contribuir com sugestões para sua melhoria e enriquecimento.

O esforço no desenvolvimento desta nova tecnologia de emissão de campo atraiu o apoio de agências de fomento e empresas, tais como a i) Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), na forma de um projeto Jovem Pesquisador, ii) a Hewlett Packard (HP Brazil), na forma de fomento privado, e iii) o Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), através da concessão de bolsas para a formação de recursos humanos. O autor deste trabalho participou ativamente dos esforços de P&D assim apoiados.

1.2 O Exercício do Método Científico neste trabalho

O trabalho de mestrado é o ponto de partida para a formação de um pesquisador. É

quando ele se permite exercitar o método científico, uma condição suficiente para obter o título de mestre, com um compromisso limitado no que se refere à geração de conhecimentos científicos novos, sendo esta uma condição necessária apenas para a realização de um doutorado. Estabelecido este limite para o mestrado, o que se espera é que o candidato produza conhecimentos que sejam racionais, objetivos, analíticos, claros, precisos, comunicáveis, verificáveis, produzidos por investigação metódica, sistemáticos, acumulativos, falíveis, gerais, explicativos, preditivos, abertos, úteis e factuais, nos termos do que é definido por Marconi e Lakatos (1992), obra na qual cada um destes conceitos é detalhado.

Em particular, o candidato deve exercitar a sua capacidade de comunicar estes conhecimentos, dado que ciência pode ser entendida como *“a compreensão que o outro constrói sobre o conhecimento de alguém”* (MAMMANA, 2010). Assim sendo, só existe ciência se houver compreensão do conhecimento, razão pela qual foi parte substancial deste exercício a comunicação clara e objetiva dos resultados por parte do autor.

1.3 Motivação tecnológica para este trabalho

Visando estabelecer o contexto do desenvolvimento da membrana emissora, esta parte do texto se dedica à descrição da aplicação da tecnologia de emissão de campo em mostradores de informação, apresentando os desafios tecnológicos e o cenário industrial do setor que motivaram este esforço de pesquisa.

Também serão apresentadas outras aplicações que podem se beneficiar desse desenvolvimento, abordando seus requisitos e a forma proposta para contemplá-los.

1.3.1 Mostradores de Informação do tipo FED

Os emissores de elétrons em um FED são configurados na forma de um tríodo, com a tela fazendo o papel do ânodo que coleta todos os elétrons emitidos dos cátodos “frios”. Este tríodo dispõe também de uma grade que, através da aplicação de uma tensão de controle, permite definir a quantidade de elétrons que são acelerados até o ânodo.

A Figura 1.2 mostra uma típica configuração de tríodo para FED conhecida como “*spindt tips*”, a qual foi proposta inicialmente por Spindt (1968). Este tipo de configuração é produzida por meio de um processo de evaporação de metal, em que duas fontes de material são utilizadas simultaneamente. Uma descrição detalhada do processo original de fabricação destas estruturas foi apresentada por Mammana (2000). Uma variante deste processo de produção, que permite reduzir substancialmente o tamanho dos pequenos cátodos, foi apresentada por Bernhardt et al. (2000).

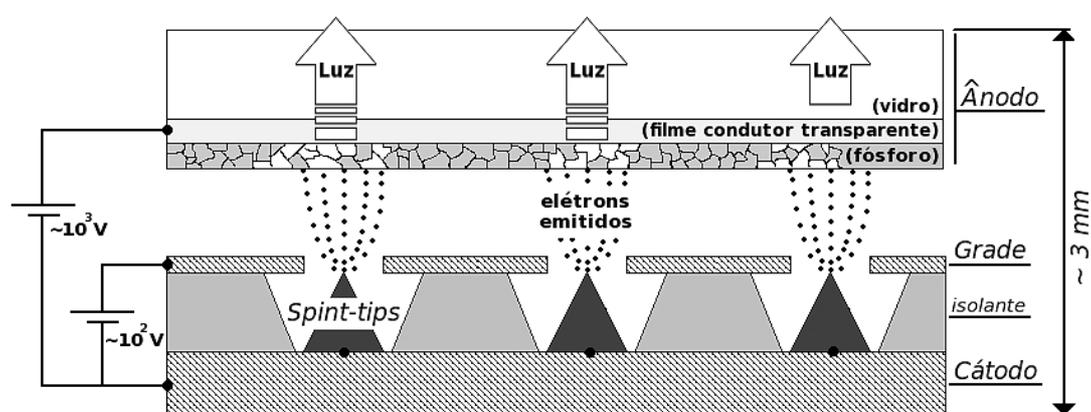


Figura 1.2 - Diagrama esquemático mostrando a configuração de um *display* de emissão de campo em modo tríodo com emissores do tipo spind-tip.

Em geral a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo é substancialmente maior do que entre a grade e o cátodo (Figura 1.2). Isto porque a eficiência de produção de luz pelo fósforo depende fortemente da energia do elétron incidente, requerendo uma tensão de ânodo alta. O potencial da grade, por outro lado, pode ser menor porque ela está muito mais próxima do cátodo, permitindo a produção de um campo intenso o suficiente para promover a extração de elétrons. Os parâmetros geométricos do tríodo (distâncias entre eletrodos e formato do cátodo) precisam ser ajustados para que a emissão de elétrons do cátodo seja interrompida quando a diferença de potencial entre a grade e o cátodo for reduzida a zero.

Como já dito, dado que não há a necessidade de deflexão lateral do feixe, a matriz de

fontes de elétrons pode estar bem próxima da tela (ânodo), possibilitando que todos os elementos envolvidos na formação da imagem sejam acomodados em uma estrutura delgada, com poucos milímetros de espessura (Figura 1.2).

Não obstante as evidentes vantagens do conceito do FED com relação ao CRT, o fato é que a implementação deste tipo de dispositivo não é tão simples quanto parece, impondo uma série de desafios para que seja colocado em prática, como discutido a seguir.

1.3.1.1 Desafios relacionados à tecnologia FED

Os principais desafios para viabilizar o conceito dos FEDs do ponto de vista tecnológico e industrial são analisados por Mammana (2000, 2005), sendo os principais:

- a) A redução da tensão de chaveamento dos pixels;
- b) A focalização do feixe de elétrons sobre o pixel;
- c) A inserção de espaçadores para evitar o colapso do dispositivo;
- d) O acúmulo de cargas nas superfícies isolantes;
- e) A uniformidade de emissão;
- f) A qualidade de vácuo;
- g) O bombardeamento iônico;
- h) Os fósforos especiais;

Estes desafios são de caráter amplo, envolvendo praticamente todos os aspectos da tecnologia de FED. Como já comentado, este trabalho enfoca

a avaliação e escolha de materiais para emissão de elétrons utilizando um novo dispositivo de caracterização, trazendo uma contribuição para o desafio referente ao item (a). A seguir é feita uma discussão sobre os itens (a), (c), (d) e (f), entendidos como os

desafios mais importantes entre os aqueles listados.

1.3.1.1.1 Tensão de chaveamento dos pixels

Como dito anteriormente, o acionamento do pixel é feito através do controle da corrente de emissão do cátodo, que fornece os elétrons que serão acelerados para o ânodo. Esta corrente é controlada pela tensão aplicada à grade. O conjunto grade-cátodo têm uma capacitância característica e por isso armazena energia em uma quantidade proporcional ao quadrado da tensão (PURCELL, 1973). A energia armazenada (E) é então expressa por

$$E = \frac{1}{2} C V_{cg}^2 \quad (1.1)$$

Nessa expressão C é a capacitância entre cátodo e grade e V_{cg} é a tensão aplicada na grade. Como a imagem dinâmica é formada através do chaveamento dos pixels, esta tensão precisa ser variada no tempo de forma cíclica, exigindo que esta energia armazenada no capacitor seja dissipada a cada ciclo através de uma resistência externa. Isto implica que a potência de dissipação é proporcional à frequência de chaveamento (MAMMANA, 2000), e é dada por

$$P \simeq E \cdot f \quad (1.2)$$

onde f é a frequência de chaveamento. Pelo exposto, a redução da tensão de chaveamento é muito importante para garantir a redução do consumo de um FED. Além desta questão relacionada ao consumo, é desejável que a tensão cátodo-grade seja baixa porque os circuitos de chaveamento em tensão alta são, em geral, mais complexos e de custo mais elevado.

As principais abordagens para se conseguir esta redução da tensão de chaveamento são:

- a) escolha de materiais para o cátodo com função trabalho menor, o que fa-

cilita a extração dos elétrons;

b) redução das dimensões da extremidade do cátodo, o que implica no aumento do campo elétrico naquela região para uma mesma tensão de acionamento;

c) redução da distância entre a grade e o cátodo;

Uma grande quantidade de esforços foi direcionada pela indústria e pela comunidade acadêmica na direção destas três abordagens.

Na linha da abordagem (a), durante muitos anos a comunidade científica buscou, por exemplo, explorar a dita “eletroafinidade negativa” da face 111 do diamante (HIMPSEL, 1979), como forma de obter cátodos mais promissores do ponto de vista tecnológico. Os trabalhos publicados por Choi et al (1996) e Dimitrijevic et al (1999) são exemplos de como a comunidade científica tentou explorar este aspecto, através da produção de junções metal/semicondutor/vácuo, sendo o semicondutor, neste caso, o diamante policristalino. Variantes destas iniciativas foram investigadas, havendo farta literatura sobre configurações envolvendo pontas de silício recobertas com diamante (GIVARGIZOV, 1996a, b, 1997; KU, 1996; LIU, 1995; ZHIRNOV, 1997a) e junções envolvendo diamante amorfo (AMARATUNGA, 1996; CHOI, 1998; FENG, 1995; FORREST, 1998; GRÖNING, 1997; KANG, 1999; KARABUTOV, 1998; LEE, 1998; LIN, 1999; MYERS, 1996; SHIN, 1999; TALIN, 1996; YAVAS, 1999). Passados muitos anos dessa busca por materiais emissores de baixa função trabalho, a verdade é que estes resultados precisam ser revistos e Zhirnov et al. (2001) oferece uma interessante discussão sobre o tema.

Na linha da abordagem (b), inaugurada pelo trabalho de Spindt (1968), uma grande quantidade de esforços foi colocada na direção de produção de cátodos cada vez mais afiados por meio de processos *top-down*², como litografia. O processo de Spindt envolve a formação de estruturas adicionando-se material por meio de evaporação, mas

2 O termo *top-down* refere-se a processos utilizados para obter estruturas ou padrões de dimensões micro ou nanométricas a partir de materiais em escalas convencionais, submetendo-os a processos como litografia, corrosão, pulverização catódica, entre outros.

existem também aqueles voltados para a produção de pontas por meio de processos corrosivos, os quais, no caso de pontas de silício, podem ser seguidos por um processo de afilamento baseado em oxidação e corrosão. Apesar desses esforços, o rumo da pesquisa na área indica que a forma mais bem sucedida de perseguir a abordagem (b) é a utilização de nanoestruturas obtidas por processos *bottom-up*³ de síntese, como é o caso dos nanotubos de carbono (IIJIMA; 1991, 1993). Walt de Heer et al. (1995) obteve uma das primeiras evidências de que nanotubos de carbono são bons emissores de elétrons. Muitos outros resultados vieram depois, os quais foram sumarizados por Bernard et al. (2001).

O melhor exemplo de busca pela abordagem (c) é o esforço de redução das dimensões dos “*spindt-tips*”, apresentado por Bernhardt et al. (2000), onde é mostrada uma variante do processo em que a litografia convencional é substituída pela incidência de partículas de alta energia. Não cabe aqui descrever este processo em detalhes, mas é importante mencionar que esta foi a abordagem de prototipagem de FEDs baseados em emissores *spindt* mais bem sucedida de que se tem notícia, uma iniciativa conduzida pela empresa americana Candescend, hoje dissolvida.

Uma outra forma de buscar a redução da distância entre cátodo e grade foi explorada pelas empresas Canon e Toshiba, através de seu dispositivo SED (*Surface-Conduction Electron Emitter Display*). Essa tecnologia se baseia na emissão de elétrons produzida em uma nanotrínca (SAKAI, 1996; YAMAMOTO, 2005) com largura próxima de 10 nm, obtida em uma estrutura de óxido de paládio (PdO) através de estresse térmico. Nessa configuração, a corrente de emissão (cátodo-grade) ocorre numa direção paralela à face do ânodo (Figura 1.3) e apenas uma pequena parte dos elétrons dessa corrente é de fato conduzida ao ânodo (SAKAI, 1996). A potência perdida através desta corrente parasítica cátodo-grade, que não contribui no processo de formação da imagem, é relativamente baixa, dado que em função da proximidade cátodo-grade o potencial aplicado para provocar a emissão é baixo.

3 O termo *bottom-up* refere-se a processos utilizados para sintetizar as nano ou microestruturas a partir da auto-organização dos átomos ou moléculas que irão compô-la.

O dispositivo SED é uma das abordagens FED mais promissoras e maduras do ponto de vista industrial, com protótipos de grande área já demonstrados em 2006 (Figura 1.4). O esforço da Canon-Toshiba foi suspenso em 2007, dada a ocorrência de uma contenda judicial envolvendo o licenciamento das patentes, a qual levou a Toshiba a se retirar do esforço de desenvolvimento (PHOTONICS, 2007). A Canon, que oficialmente conduziu esse devolvimento desde então, declarou recentemente que está reduzindo seu investimento nessa tecnologia, que será orientada a segmentos comerciais de menor volume (REUTERS, 2010) que requerem altíssima qualidade de imagem. O confinamento desta tecnologia a segmentos “*high-end*”⁴ tem como principal motivação o fato de que ainda não se atingiu um custo de produção que viabilize sua concorrência com as TVs de LCD e Plasma.

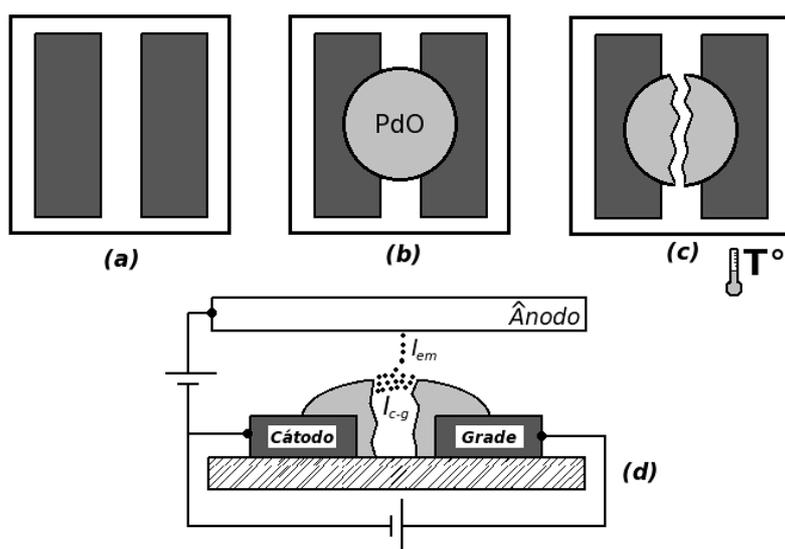


Figura 1.3. - Ilustração do processo de emissão de campo na tecnologia SED. Dois contatos metálicos são gravados sobre uma camada isolante (a), e sobre eles é depositado óxido de paládio (b), que é submetido a um processo térmico para formar uma trinca com largura de poucos nanômetros, separando grade e cátodo (c). A corrente cátodo-grade (I_{c-g}), é muito maior que a corrente de emissão (I_{em}).

Fonte: Adaptação de Mammana (2006).

4 Segmentos *high-end* são aqueles que buscam produtos que ofereçam uma experiência de alta qualidade ou realismo ao usuário, o que não necessariamente é obtido somente com tecnologias de ponta, contam também a qualidade dos materiais empregados e o cuidado no processo de fabricação.



Figura 1.4 - Protótipo de displays SED de 55 polegadas demonstrado em uma exposição, em 2006.

Fonte: About-Electronics (2006).

1.3.1.1.2 Espaçadores na região da imagem e o acúmulo de cargas

O *display* de emissão de campo é uma estrutura delgada, delimitada por placas planas, posicionadas paralelamente e estruturas laterais de selagem e suporte. Esse conjunto forma uma cápsula fechada que garante a manutenção do vácuo em seu interior. Com essa configuração estrutural, é razoável esperar que a pressão atmosférica externa produza uma força no sentido de colapsar as duas placas, reduzindo o espaço entre elas (Figura 1.5). Assim, os FEDs necessitam de estruturas mecânicas internas suficientemente resistentes para conter este colapso. Dada a geometria delgada, essas estruturas precisam ser posicionadas na região da imagem e, portanto, devem ser suficientemente pequenas para que não sejam visíveis. Além disso, em um dispositivo do tipo *spind-tip*, estas estruturas se apoiam no ânodo e na grade, entre os quais existe uma grande diferença de potencial. Isto obriga que estes espaçadores sejam feitos de material isolante. De outra forma, uma corrente de fuga passaria entre o ânodo e a grade, produzindo aquecimento e perda de eficiência.

Justamente por serem isolantes e por estarem na região da imagem, estes espaçadores acabam sendo atingidos por elétrons emitidos na direção do ânodo, como mostrado na Figura 1.6. O acúmulo de cargas nestes espaçadores geram campos elétricos espúrios que interferem na trajetória dos elétrons, que são defletidos, prejudicando a qualidade da imagem. Muitos esforços da indústria envolvida com o desenvolvimento de FEDs foram direcionados para tentar resolver este problema, entre eles:

- a) o uso de espaçadores com alta resistência elétrica para permitir a drenagem das cargas espúrias, ao custo de mais consumo de energia;
- b) o chaveamento da tensão do ânodo, ao custo de mais complexidade nos circuitos e também da perda de eficiência;
- c) o uso de grades de focalização, também com aumento de complexidade.

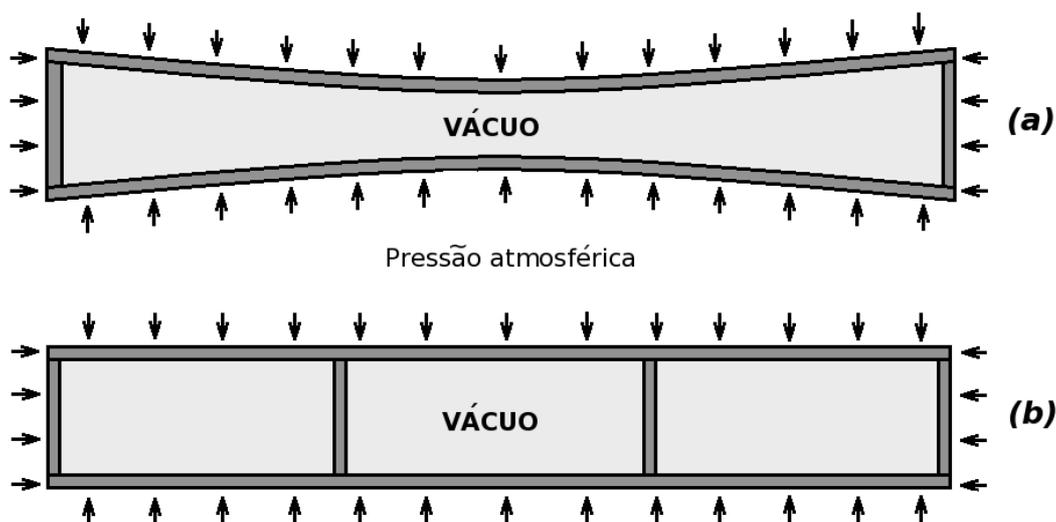


Figura 1.5 - Diagrama esquemático da seção transversal de uma cápsula delgada com vácuo no seu interior. Em (a), a estrutura sustentada apenas pelas bordas se deforma sob a ação da pressão atmosférica, podendo colapsar. O uso de espaçadores internos (b) é uma solução para evitar esse colapso.

Fonte: Adaptação de Mammana (2005).

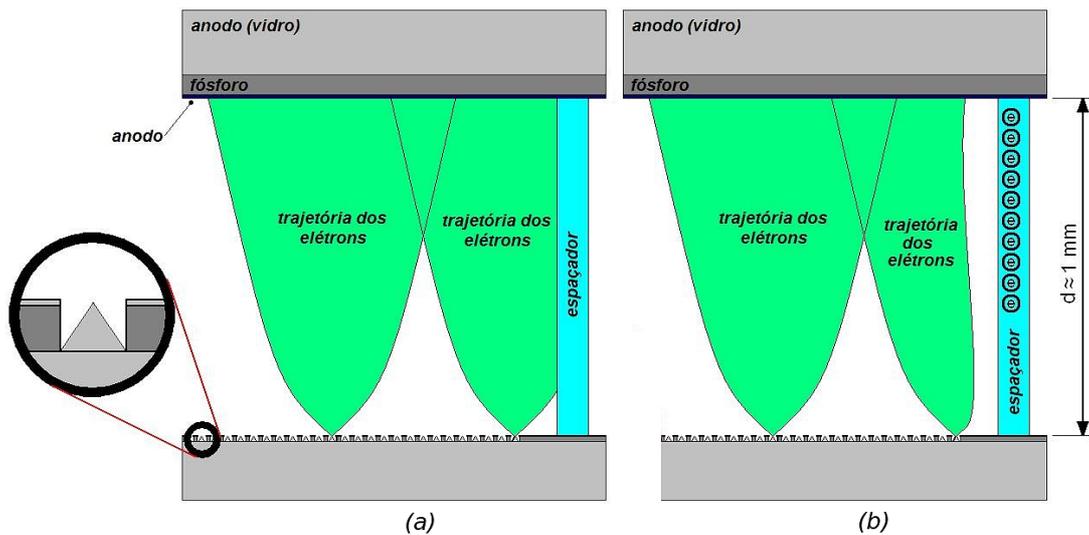


Figura 1.6 - Diagrama esquemático mostrando a formação de campos espúrios junto aos espaçadores internos da cápsula de um dispositivo FED. Devido ao espalhamento do feixe e à distância entre ânodo e cátodo, parte dos elétrons atinge o espaçador (a), que por ser isolante se torna carregado. O campo resultante da presença dessas cargas altera a trajetória dos elétrons emitidos (b).

Fonte: Adaptação de Mammana (2005).

1.3.1.1.3 Qualidade de vácuo

A emissão de elétrons é um fenômeno fortemente influenciado pelas condições da superfície. A presença de gases adsorvidos na superfície do material emissor resulta na mudança da função trabalho, alterando as propriedades de emissão. Outra consequência da presença de gases residuais está no aumento da probabilidade de ocorrência de descargas. Além disso, a presença de vapor de água e de oxigênio pode, por exemplo, produzir alterações químicas na superfície dos emissores e do fósforo, alterando definitivamente as propriedades de emissão dos primeiros e reduzindo a durabilidade destes últimos.

Por este motivo, é muito importante manter a pressão residual em valores baixos, bem como mantê-la uniforme ao longo da direção longitudinal do dispositivo. No caso de CRTs isto é conseguido pelo emprego de *getters*, uma tecnologia de bombeamento conhecida há várias décadas e capaz de manter uma qualidade de vácuo excelente por

vários anos. *Getters* também poderiam ser utilizados em FEDs, principalmente na forma de folhas ou pastilhas, no entanto a sua eficiência está limitada pela condutância de vácuo neste novo tipo de dispositivo, dado que a razão de aspecto da secção transversal é desfavorável ao bombeamento, assim com a razão área interna/volume. A distância entre o ânodo (placa anterior) e o conjunto grade-cátodo (placa posterior) deve ser pequena (da ordem de 1mm), tanto pelo objetivo de se produzir um *display* delgado, quanto para garantir uma boa focalização do feixe de elétrons. Assim, em protótipos de *displays* demonstrados pelas empresas Motorola, Canon e Samsung, nos quais os *getters* estão nas laterais das cápsulas, o bombeamento de gases é feito através do pequeno espaço entre a placa posterior e anterior, numa direção longitudinal. Como consequência, a condutância de vácuo é baixa e a pressão final fica fortemente dependente do tamanho da diagonal do display, aparecendo um gradiente de pressão significativo ao longo da longitudinal, sendo esta pressão maior no centro do que nas bordas nas quais estão localizados os *getters*, conforme a determinação do campo de pressão apresentada por Degasperi et al. (2001). Mesmo utilizando os *getters* na forma de filmes finos, neste caso depositados por evaporação, seria difícil obter a deposição sobre uma grande área em função da geometria delgada. Novos complicadores também seriam criados, como a necessidade de introduzir barreiras para evitar a deposição sobre áreas indesejadas.

A principal vantagem do cátodo poroso é a possibilidade do bombeamento ocorrer na direção transversal, situação na qual a pressão final dentro da cápsula depende principalmente da velocidade de bombeamento do *getter*, do tamanho e do espaçamento entre os poros (MAMMANA, 2000). Por esta razão, a situação de baixa condutância de vácuo presente nos protótipos da Samsung, da Motorola e da Candescent, por exemplo, não está presente num dispositivo baseado em cátodo poroso. Nestes dispositivos a condutância dos gases até o *getter* é muito alta porque, apesar do diâmetro do poro ser micrométrico, sua profundidade é da mesma ordem de grandeza deste diâmetro, garantindo uma razão de aspecto favorável ao bombeamento. Além disso, estes poros são distribuídos uniformemente e em grande quantidade ao longo do plano do cátodo,

razão pela qual a condutância de vácuo cresce proporcionalmente à área do *display*, garantindo uniformidade e tornando a pressão final independente do tamanho do mostrador.

Por se apresentar como uma solução para a difícil questão da pressão interna da cápsula, a tecnologia do poro de dupla função atraiu interesse internacional, passando por diferentes estágios de desenvolvimento ao longo dos últimos 10 anos. A evolução desta tecnologia é apresentada de forma sintética na Figura 1.7. Uma descrição detalhada desse desenvolvimento foi apresentada por Mammana (2005).

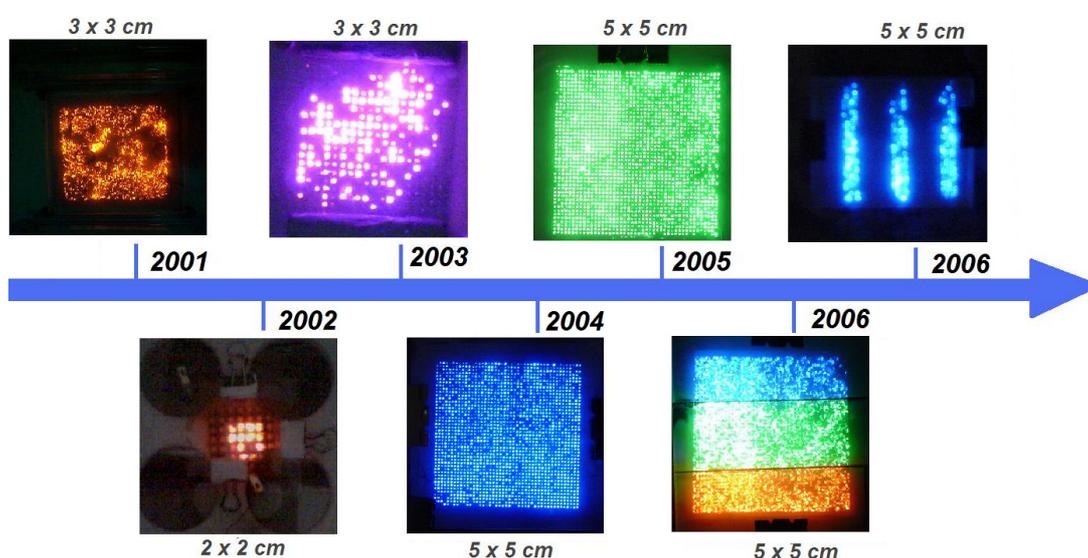


Figura 1.7 - A linha do tempo mostra a evolução dos protótipos funcionais da membrana emissora. Em 2001 ocorreram as primeiras demonstrações com montagens simples envolvendo membranas de poliimida, em modo diodo e com nanotubos integrados, que comprovaram a funcionalidade do conceito dos poros de dupla função; em 2002 foi feita a primeira demonstração da membrana com duas camadas superpostas em uma amostra com área ativa de (2 x 2) cm; em 2004 uma demonstração em protótipo de 5 x 5 cm, já com uma membrana mais complexa, embora com pouca uniformidade; em 2005 temos a demonstração de uma membrana com excelente uniformidade de emissão; em 2006 a primeira demonstração de um protótipo em cores, e finalmente no mesmo ano protótipos com endereçamento de sinal.

Fonte: Mammana (2008).

Paralelamente ao desenvolvimento tecnológico citado, houve um amadurecimento no entendimento dos aspectos de mercado e das estratégias industriais na área de mostradores. Isso direcionou os esforços de desenvolvimento à uma abordagem de menor custo e baseada em processos produtivos consolidados. Com base nessas diretrizes foram criadas as **membranas porosas emissoras**, que são o elemento central da tecnologia FED relacionada a este trabalho. A descrição dessa tecnologia é tema do próximo item.

1.3.1.2 Oportunidades: Membranas porosas emissoras

A membrana porosa emissora representa o mais recente estágio de desenvolvimento da abordagem do poro de dupla função. Comparada às primeiras configurações, discutidas acima, a membrana porosa inova nos seguintes aspectos:

- É bastante robusta do ponto de vista estrutural;
- Agrupa, em um único elemento, o cátodo, a grade e os emissores de elétrons;
- a sua confecção é baseada em processos já consolidados e dominados pela indústria eletro-eletrônica, e não contém etapas tecnologicamente complexas, como litografia ou deposição de materiais em vácuo, que elevam o custo de produção;
- permite a produção de *displays* de grande área.

Na Figura 1.8 são mostradas algumas imagens da membrana. Trata-se de uma estrutura composta por camadas de cobre intercaladas com camadas dielétricas (poliimida). Em sua confecção são empregadas etapas de laminação, de furação e de gravação de padrões no cobre, de forma que ao final obtêm-se uma estrutura multicamadas compacta, com espessura aproximada de 400 micrometros. O processo de confecção da membrana, que contou com a colaboração dos colegas Thebano Emílio Santos e Vitor Renaux Hering, foi apresentado com detalhes por Mammana (2008).

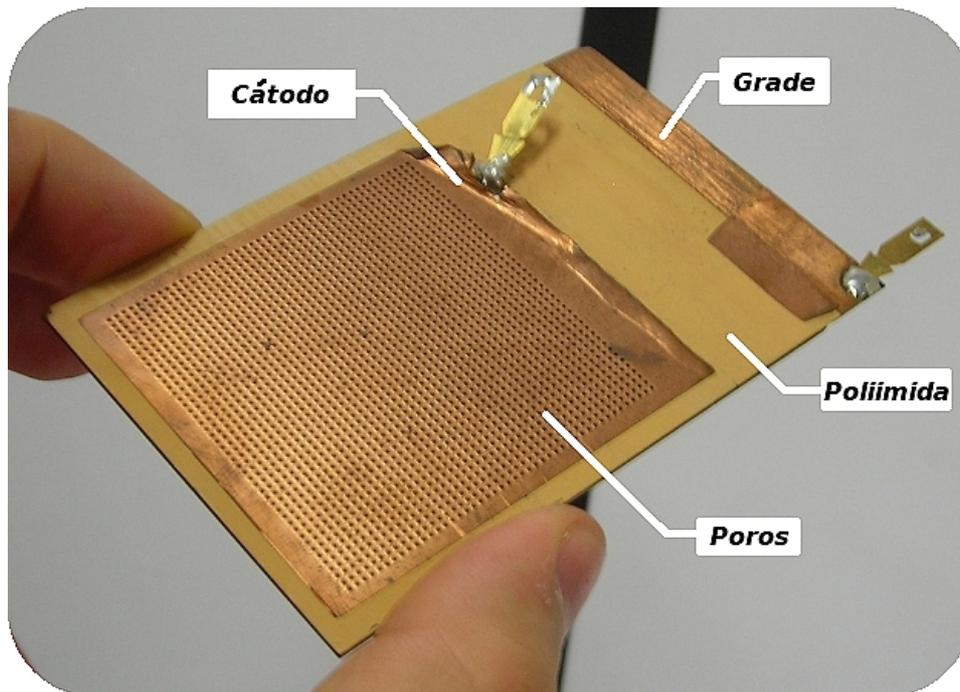


Figura 1.8 - Foto de uma membrana emissora de quatro camadas. As nanoestruturas são depositadas no cátodo, que é a camada mais externa, no topo da membrana. Adjacente ao cátodo vê-se uma camada de poliimida, com a função de isolar o cátodo da grade.

O número de camadas que compõem a membrana é um parâmetro que pode ser variado. Na Figura 1.9 é mostrada a estrutura mais simples, composta de 4 camadas: i) cátodo, ii) isolante delgado entre o cátodo e a grade, iii) grade e iv) isolante espesso entre a grade e o ânodo. Os elementos emissores são depositados na superfície do cátodo, inclusive nas paredes internas dos poros dessa camada. A deposição se dá por um processo seletivo, que minimiza a presença destes emissores em outras áreas do poro, ou seja, nas paredes formadas pelas demais camadas da membrana, sejam elas condutoras ou isolantes. Essa técnica de deposição será abordada no capítulo de Materiais e Métodos (pág. 37).

O dispositivo em modo trípode é obtido ao integrar a membrana porosa a um ânodo, que em geral, é uma placa de vidro com filme transparente de SnO_2 , sobre o qual há

uma camada de fósforo depositado por processo de eletroforese. A emissão dos elétrons é provocada pelo potencial aplicado entre cátodo e grade (da ordem de 100 V no caso do dispositivo da Figura 1.9). A aceleração dos elétrons pelo interior do poro em direção ao fósforo ocorre em função do campo presente na região entre a cátodo e ânodo, conforme esquematizado na Figura 1.9. Esse segundo potencial é da ordem de alguns quilovolts no caso dos dispositivos testados. É razoável esperar que as superfícies isolantes expostas no interior do poro sejam bombardeadas por elétrons emitidos do cátodo, ou mesmo por elétrons secundários produzidos no ânodo. Assim sendo, é natural a ocorrência de carregamento elétrico espúrio nas camadas isolantes das membranas. Este assunto foi bastante explorado pela equipe envolvida no desenvolvimento da tecnologia de membranas porosas, em particular em trabalho publicado por Soares et al. (2006), no qual o autor contribuiu.

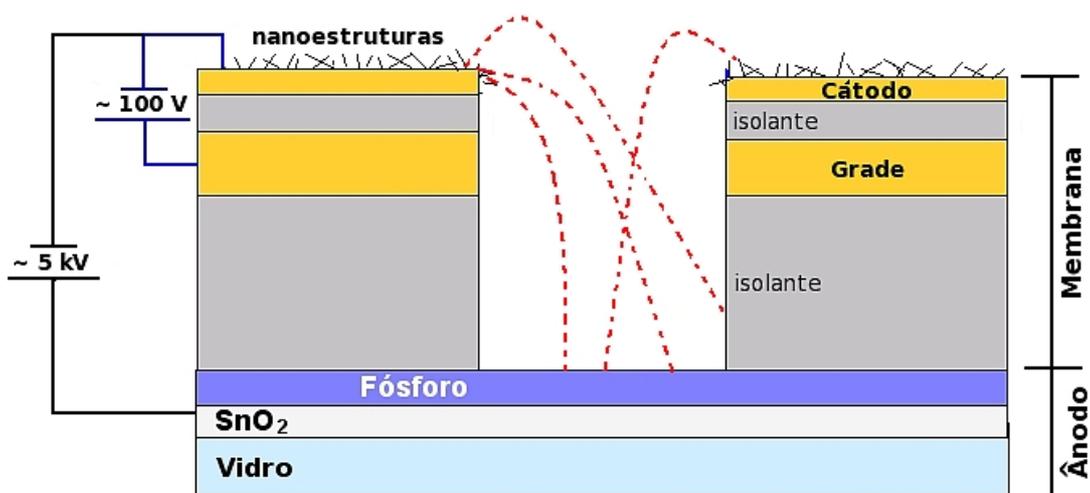


Figura 1.9 - Diagrama esquemático da seção transversal de uma membrana porosa de quatro camadas, junto a um ânodo, compondo um dispositivo em modo triodo. Os emissores de elétrons são depositados sobre a camada superior de cobre (cátodo). As linhas pontilhadas vermelhas representam a trajetórias dos elétrons no interior do poro.

Para evitar este tipo de carregamento é necessário confeccionar estruturas mais complexas, substituindo o dielétrico espesso entre a grade e o ânodo por um conjunto de

camadas mais finas intercaladas com cobre. As membranas mais recentes confeccionadas pela equipe contém 17 camadas (MAMMANA, 2007a), sendo nove de cobre e oito dielétricas. Além de permitir o escoamento das cargas elétricas espúrias resultantes do carregamento dos isolantes (MAMMANA, 2008), esta quantidade maior de camadas condutoras permite explorar configurações de campo mais complexas, que podem melhorar o controle da trajetória dos elétrons, minimizando o carregamento dos isolantes. Tal controle é muito importante não apenas para garantir uma boa imagem no ânodo, mas principalmente para garantir a rigidez dielétrica da camada, evitando a ocorrência de descargas e curtos entre os diversos eletrodos.

1.3.2 Outras aplicações para a tecnologia de emissão de campo

Não obstante ter sido a aplicação que marcou a trajetória de desenvolvimento da tecnologia da membrana porosa, os mostradores de emissão de campo não são a única forma de aplicar tecnologicamente o fenômeno de emissão a frio. As condições para o emprego de emissão de elétrons em outras aplicações vêm melhorando constantemente. Os ganhos possíveis em termos de consumo de energia, volume ocupado pelo dispositivo, peso e tempo de vida útil, são elementos que vêm atraindo há muitos anos a atenção de desenvolvedores de novas tecnologias envolvendo feixes de elétrons.

Essas potenciais aplicações alternativas estão distribuídas por diferentes setores, como o da indústria aero-espacial, de equipamentos de processo, de comunicações e de iluminação. Sem a pretensão de compor um minucioso levantamento bibliográfico, a seguir são apresentados alguns exemplos das aplicações nas áreas citadas.

1.3.2.1 Fontes de luz

A obtenção de um dispositivo de iluminação baseado no efeito de emissão de campo deriva diretamente da tecnologia de mostradores; a luz é obtida através da incidência de elétrons em uma camada de fósforo. Os desafios tecnológicos para a construção de um dispositivo de iluminação são menores do que os envolvidos na construção de um

mostrador de informação, o que faz com que essa aplicação seja mais acessível e, portanto, um excelente ponto de partida para o desenvolvimento neste campo do conhecimento.

Exemplos de protótipos de fontes de luz baseadas em emissão de campo são mostrados por Yumura et al. (1999), Saito e Uemura (2000) e Chen et al. (2003). Essas referências apresentam abordagens baseadas em geometrias cilíndricas. Em alguns casos, a fonte de elétrons posicionada em uma das extremidades é usada para bombardear uma camada de fósforo presente na extremidade oposta (Figura 1.10). Em outros, um filamento frio posicionado no eixo de simetria do cilindro é usado para emitir elétrons radialmente na direção da superfície interna do cilindro, que é recoberta com fósforo. Em todos os casos citados, nanotubos de carbono são usados como elemento emissor, tanto em configurações em modo diodo quanto triodo.

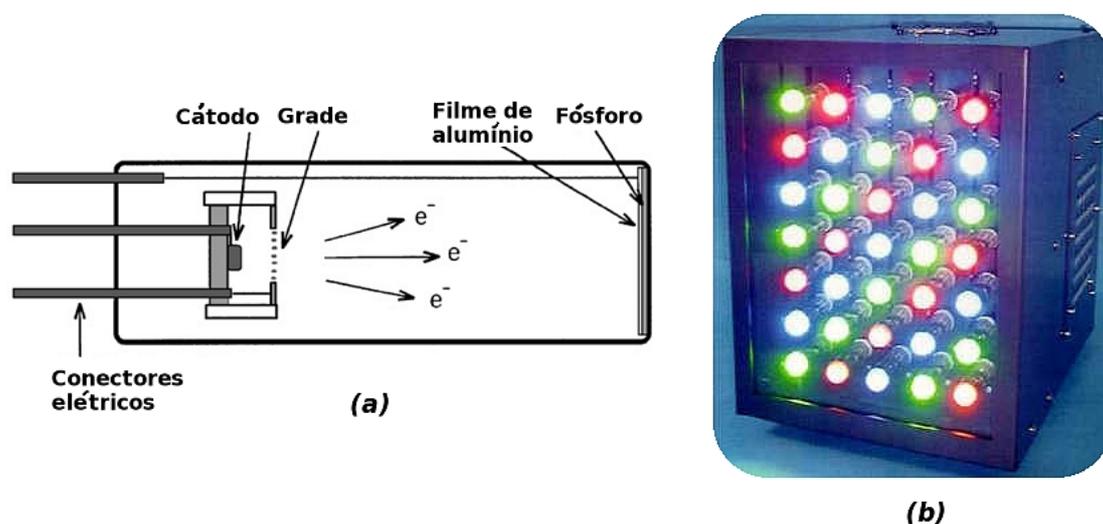


Figura 1.10 - Exemplo de aplicação do fenômeno de emissão de campo em fontes de iluminação. Em (a) vê-se o diagrama esquemático de uma lâmpada, enquanto em (b) são apresentados protótipos funcionais.

Fonte: Adaptação de Chen et al. (2003) e Nanonet (2004).

Uma fonte de luz baseada em emissão de campo pode ser aplicada tanto na iluminação ambiente quando em painéis matriciais para composição de mostradores de gran-

de área. No primeiro exemplo, seriam uma opção economicamente viável às atuais “lâmpadas frias”, que utilizam mercúrio, um insumo condenado para esse tipo de aplicação pelo seu nível de toxicidade. No segundo caso seriam uma opção ao uso dos LEDs, é uma tecnologia que depende de elementos químicos escassos, como o gálio e o índio.

Uma das propostas de aplicação para a tecnologia da membrana porosa na forma de lâmpadas é seu uso como fonte de luz de *displays* delgados (conhecidas como *back-light unit*), em substituição às lâmpadas fluorescentes, as quais recentemente começaram também a ser substituídas por LEDs.

1.3.2.2 Litografia paralela

A miniaturização de circuitos integrados se beneficiou muito da tecnologia de litografia por feixe de elétrons para a produção de máscaras de resolução submicrométrica. Apesar de produzir máscaras de altíssima resolução, esta técnica tem um rendimento relativamente baixo, dado que a varredura da máscara é lenta. Portanto, o uso de escrita direta por feixe de elétrons em microeletrônica em geral é uma técnica inviável industrialmente em função da velocidade do processo, que é lenta (XU, 2005; WIELAND, 2001). Naturalmente, dado o custo de aquisição, de manutenção e a complexidade desses equipamentos, é impraticável tentar compensar essa limitação de velocidade de processo com o aumento no número de máquinas.

Uma alternativa para suplantando essa barreira é trazida por Chang et al. (1996), que apresenta um dispositivo de gravação por feixe de elétrons na forma de micro colunas, com dimensões da ordem de milímetros (Figura 1.11).

Nessas colunas, um feixe com energia de 1 keV é gerado por uma fonte de emissão de campo e focalizado sobre o alvo por um conjunto de lentes na forma de membranas. Nesse caso, o uso de uma fonte de emissão de campo não é um requisito apenas por suas dimensões; ela também permite, em tese, obter um feixe mais estável.

Portanto, a configuração de membrana porosa emissora mencionada aqui parece uma escolha natural para este tipo de aplicação, embora muito desenvolvimento ainda seja necessário para conseguir uma demonstração prática desta alternativa.

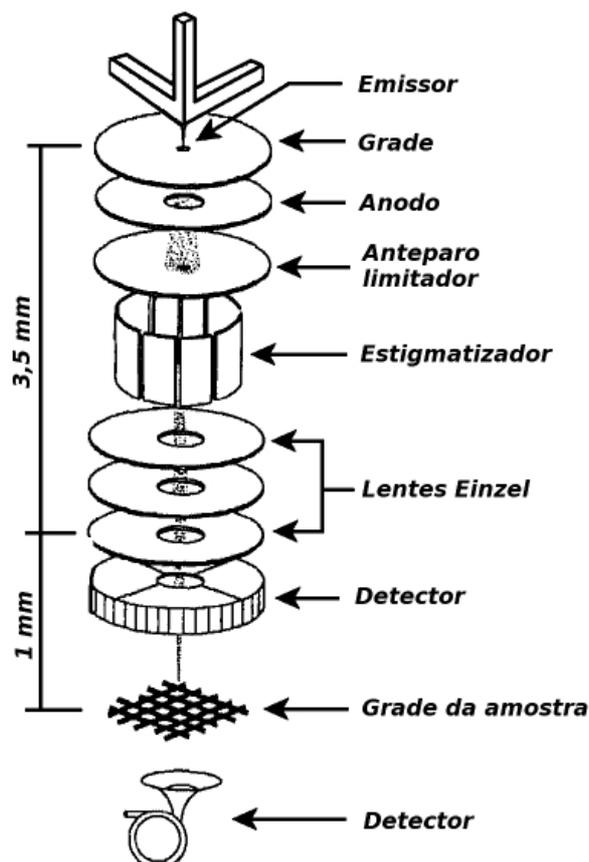


Figura 1.11 - Diagrama esquemática de uma coluna para geração e focalização de feixe de elétrons visando aplicação em litografia.

Fonte: Adaptação de Chang et al. (1996).

1.3.2.3 Aplicações em tecnologia aero-espacial

1.3.2.3.1 Neutralizador de carga para sistemas de propulsão elétrica

Os sistemas de propulsão elétrica são amplamente utilizados em artefatos espaciais para promover correções de órbita e deslocamentos em trajetórias curtas. O princípio de operação desse dispositivo, de uma forma geral, é baseado na aceleração dos íons

de um plasma formado a partir de um propelente líquido ou gasoso. A formação do plasma ocorre através da ação de um campo elétrico ou do bombardeamento do propelente (na forma gasosa) com elétrons. Os íons formados são então acelerados e expelidos para fora do propulsor pela ação de um campo elétrico. O deslocamento do artefato espacial se dá no sentido contrário ao dos íons, pelo efeito de conservação de momento. A Figura 1.12 ilustra esse princípio de operação.

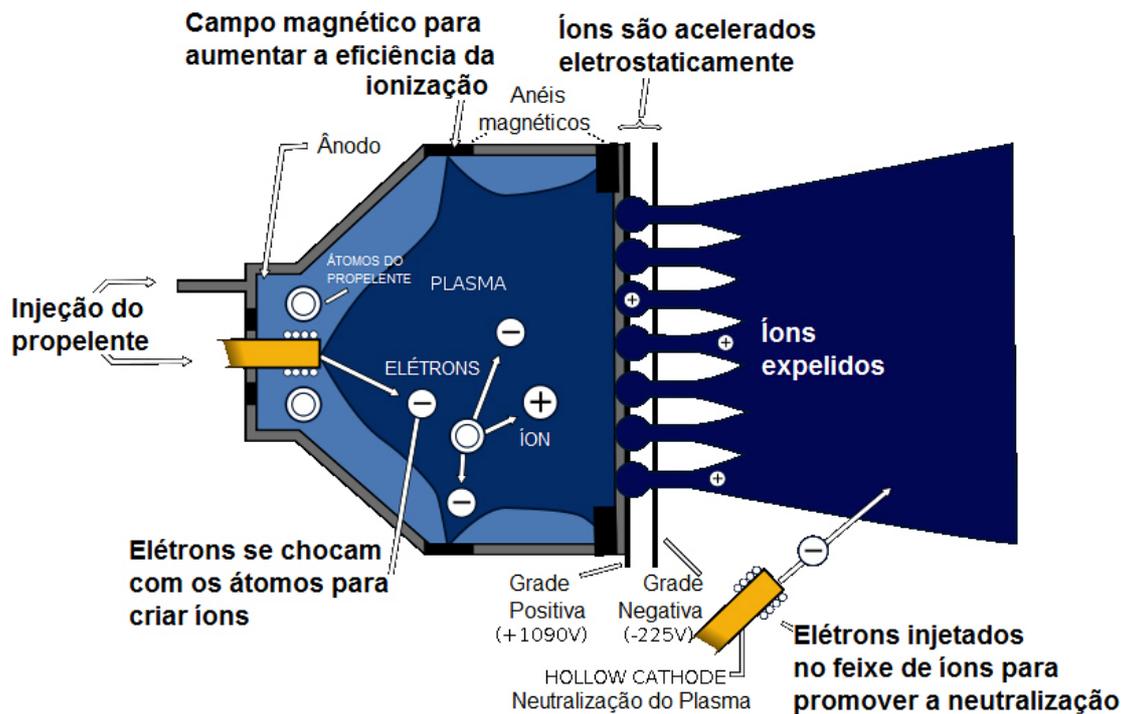


Figura 1.12 - Diagrama esquemático mostrando o princípio de operação de um propulsor a plasma. Uma fonte de emissão de campo poderia ser utilizada na geração de elétrons para a neutralização de íons.

Fonte: Ion Engine.Svg (2007).

Nos sistemas de propulsão elétrica, os mesmo íons que, acelerados, geram a propulsão, precisam ser neutralizados após serem expelidos do propulsor. Uma das formas de realizar essa neutralização é por meio da interação com elétrons livres. Nesse caso, os cátodos termoiônicos e os cátodos ocos (*hollow cathodes*) são as tecnologias mais usadas para gerar os elétrons responsáveis pela neutralização, apesar da grande suscetibi-

lidade a falhas por conta do estresse térmico e do bombardeamento iônico (FRIGOT, 2007). A eficiência destas fontes depende muito da corrente de neutralização necessária, sendo que, em geral, neutralizadores baseados em emissão de elétrons são mais viáveis para micro propulsores.

Um fonte de elétrons baseada na emissão de campo é viável de ser aplicada na neutralização dos íons expelidos do propulsor, proporcionando ganhos em termos de confiabilidade, tempo de vida útil, eficiência de emissão e baixo consumo (TAJMAR, 2002; FRIGOT, 2007).

1.3.2.3.2 Cabos eletrodinâmicos (*Electronic tethers*)

Outro mecanismo de propulsão que se mostra promissor, principalmente para serem empregados em artefatos espaciais de pequeno porte, são os *eletrodinamic tethers*, ou cabo eletrodinâmico, numa tradução livre. Trata-se de um cabo condutor de alta resistência mecânica que fica preso ao artefato espacial, podendo alcançar quilômetros de comprimento (HOYT, 2000).

Os cabos eletrodinâmicos configuram um sistema de propulsão que dispensa o uso de propelentes de qualquer natureza. Através do controle da direção e da intensidade da corrente elétrica que percorre o cabo, é possível modificar os parâmetros da órbita do artefato espacial (Figura 1.13). A interação desta corrente com o campo magnético do astro que está sendo orbitado resulta numa força que pode ser aproveitada na forma de arraste ou de propulsão (HOYT, 2000; LOREZINI, 2004).

A corrente percorre um circuito formado pelo cabo e pela ionosfera, um ambiente eletricamente carregado devido à ação da radiação solar. A fonte de emissão de campo pode ser usada como o elemento que injeta corrente na ionosfera, fechando de forma eficiente o circuito. Conforme colocado por Xu e Huq (2005), um cátodo frio demonstra diversas vantagens em relação às fontes termoiônicas, já havendo, inclusive, aplicação comercial desta tecnologia (HOYT, 2000).

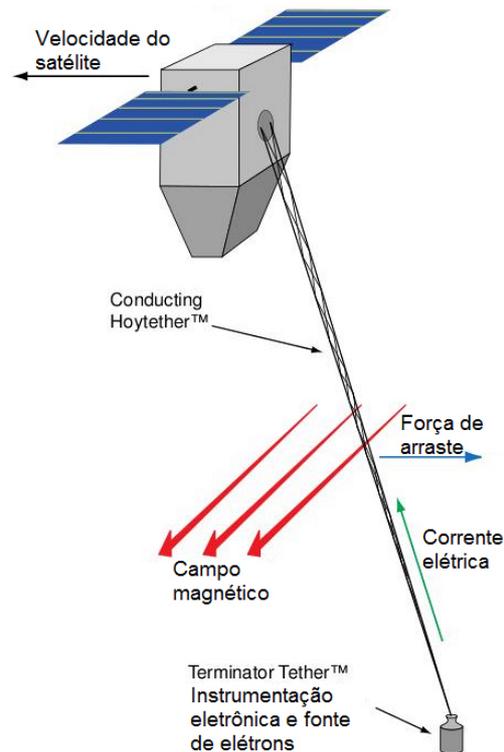


Figura 1.13 - Ilustração mostrando um *electronic tether* ligado a um satélite. A ação do campo magnético sobre a corrente que passa pelo cabo pode gerar forças de arraste, empregadas na alteração dos parâmetros de órbita do artefato.

Fonte: Hoyt (2000).

1.3.2.4 Dispositivos de radiofrequência

Há mais de 70 anos, os tubos de elétrons vêm sendo utilizados para amplificar sinais de alta frequência (micro ondas), com aplicações na geração de sinais para radares e sistema de comunicação.

Nesse dispositivo, conhecido como Klystron, a amplificação é obtida fazendo com que um feixe de elétrons entre em ressonância com um sinal de RF acoplado a uma cavidade ressonante. Esse sinal provoca uma variação na velocidade dos elétrons, fazendo com que alguns sejam acelerados, enquanto outros tem sua velocidade reduzida. O feixe, então, permite a transposição desse sinal de RF, que é amplificado e coletado em

uma segunda cavidade (Figura 1.14).

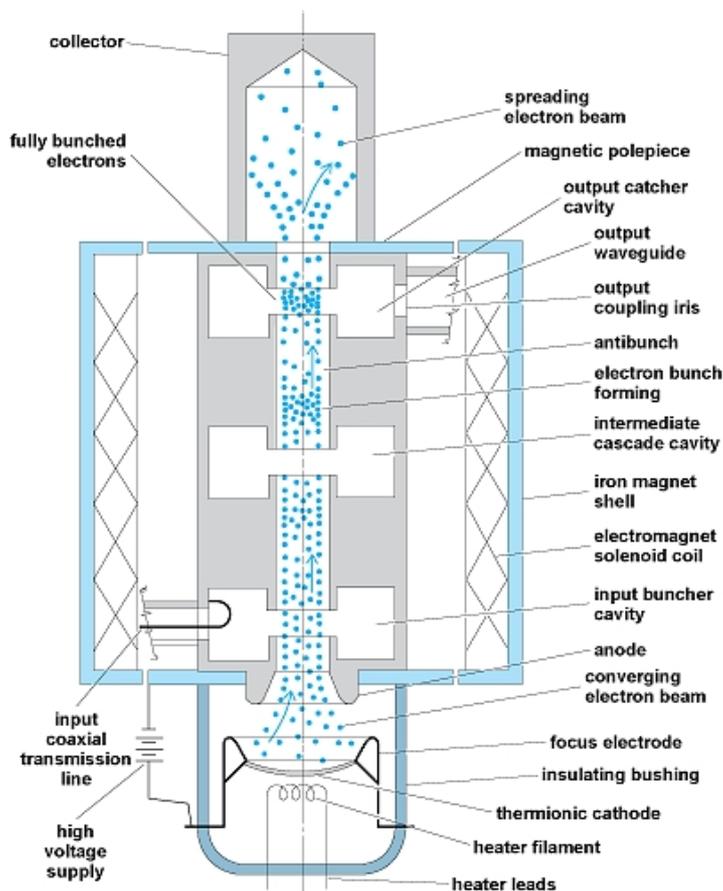


Figura 1.14 - Diagrama esquemático de uma válvula de micro ondas.

Fonte: klystron.Giff (2008).

Usualmente, o feixe de elétrons é produzido por uma fonte termoiônica, que apresenta muitos inconvenientes como o alto consumo elétrico, o tempo de estabilização e o desgaste prematuro. Estes inconvenientes são especialmente indesejáveis em aplicações militares, como radares de mísseis, *decoys* para caças, entre outras aplicações. O tempo de estabilização de uma fonte de elétrons de um radar de míssil Patriot, por exemplo, pode ser determinante da efetividade desta arma, dado que muitas vezes é preciso ligar o equipamento com dezenas de minutos de antecedência à interceptação para que haja uma adequada estabilização do feixe do radar. Também, a necessidade de ma-

nutrição constante das fontes de elétrons representa um risco às atividades militares.

Um fonte de emissão de campo, por outro lado, oferece formas de sobrepujar estas desvantagens, reduzindo o tamanho dos tubos de micro ondas, o tempo de estabilização, o consumo elétrico e aumentando a durabilidade (XU, 2005).

1.4 A estrutura deste trabalho

Esta dissertação foi dividida em capítulos. Aqui encerra-se o Capítulo 1, onde foram introduzidos os *displays* de efeito de campo como a aplicação motivadora deste trabalho, além de outras que podem se beneficiar das vantagens desse fenômeno. Também foram apresentados os desafios ainda enfrentados no desenvolvimento de dispositivos práticos que empregam o fenômeno de emissão de campo.

No Capítulo 2 é apresentada a teoria do fenômeno de emissão de elétrons por efeito de campo elétrico e os modelos físicos empregados para explicá-la.

No Capítulo 3 é apresentado o método da curva de aproximação, utilizado na caracterização das amostras analisadas neste trabalho. É feita também uma descrição do arranjo experimental utilizado nas medições.

No capítulo 4 são apresentados os processos empregados na obtenção dos materiais emissores e na confecção das amostras. São discutidas as especificações de projeto e a construção do mecanismo de deslocamento usado nas medições. Os procedimentos de medição e tratamento de dados também são descritos nesse capítulo, que ao final apresenta os resultados obtidos das medições.

No Capítulo 5 são discutidos os resultados obtidos nas medições e sua relação com os processos de deposição e síntese das nanoestruturas. Também é realizada uma análise do método da curva de aproximação e das aproximações usadas na caracterização das amostras, concluindo com apresentação do modelo esfera-plano, um aprimoramento que começa a ser explorado no método da curva de aproximação.

2 REVISÃO DE CONCEITOS

Neste capítulo é apresentada a revisão dos conceitos teóricos mais importante para o contexto desse trabalho.

O principal fenômeno físico envolvido no princípio de funcionamento da tecnologia aqui abordada é explicado pela teoria de emissão de campo, sobre a qual será feita uma rápida revisão neste texto. Da mesma forma, será feita uma revisão do efeito de “amplificação de campo elétrico”, o qual é muito importante para obter a emissão de elétrons em baixas tensões de operação.

2.1 Emissão de elétrons por efeito de campo elétrico

A possibilidade de obter elétrons de um sólido a partir da aplicação de um campo elétrico intenso à sua superfície foi primeiramente relatada por Wood em 1897 (GOOD, 1956). Conhecido como “*field emission*”, ou emissão de campo, o fenômeno foi adequadamente modelado pela primeira vez por Fowler e Nordheim (FOWLER, 1928), em 1928, na esteira de uma grande quantidade de esforços para explicá-lo. Good e Müller (1956) trazem uma revisão destes esforços.

Uma boa definição do fenômeno de emissão de campo é fornecida por Gomer (1961), que o caracteriza como a “**emissão de elétrons a partir da superfície de uma fase condensada para uma outra fase, usualmente vácuo, pela ação de um campo eletrostático intenso**” (tradução livre do autor). Esta definição diferencia a emissão de campo dos demais processos de emissão, como a emissão termiônica e a fotoemissão, nos quais há a necessidade de aquecimento ou incidência de radiação luminosa, respectivamente, para fornecer energia necessária para liberar os elétrons aprisionados no sólido. Portanto, a emissão de campo se diferencia das demais principalmente porque nas outras duas são emitidos apenas os elétrons que têm energia suficiente para sobrepujar a barreira de potencial característica da superfície (Figura 2.1).

Um parâmetro importante na modelagem desse fenômeno é o “coeficiente de transmissão” da barreira, que pode ser obtido pela solução unidimensional da equação de Schrödinger. A solução analítica da equação de Schrödinger é conhecida para algumas formas de barreiras. Na maior parte das vezes é preciso utilizar aproximações ou cálculos numéricos. Uma vez conhecido o coeficiente de transmissão da barreira, é possível utilizá-lo para determinar a equação de Fowler-Nordheim.

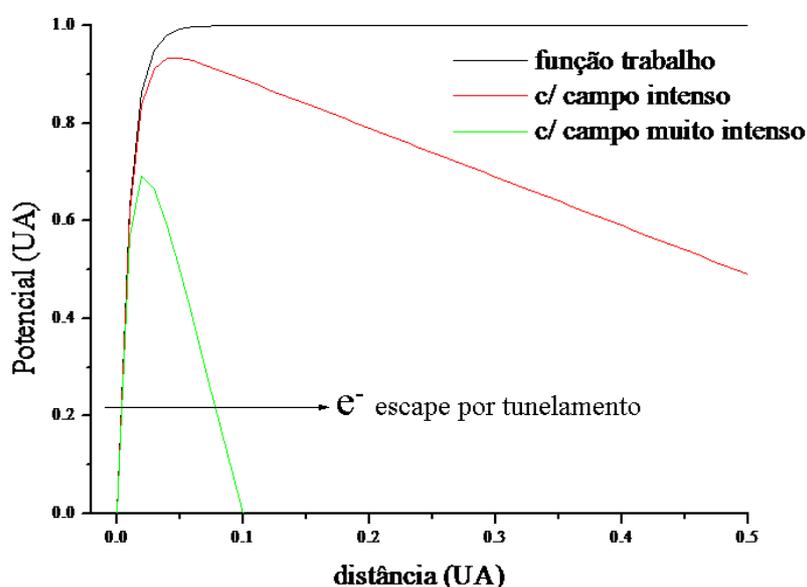


Figura 2.1 - Diagrama esquemático da barreira de potencial.

Fonte: Mammana (2007a).

2.2 A equação de Fowler-Nordheim

A equação de Fowler-Nordheim é útil para relacionar a densidade de corrente de emissão (j_x) com o campo elétrico aplicado à superfície (F), para uma dada função trabalho (W) característica da superfície. A aproximação do coeficiente de transmissão normalmente usada para determinar a equação de Fowler-Nordheim é obtida pelo método Wentzel-Kramers-Brillouin - WKB (BUSCH, 1976), embora o estudo detalhado deste

modelo e a obtenção da respectiva expressão quantitativa escapam aos objetivos deste texto, e não são apresentados aqui. A equação de Fowler-Nordheim na sua forma padrão pode ser obtida por uma derivação simplificada (MAMMANA, 2000), sendo expressa como

$$j_x(0, F) = \alpha \frac{F^2}{W} \exp\left(-\beta \phi_0 \frac{W^{3/2}}{F}\right) \quad (2.1)$$

onde:

$$\alpha = \frac{e^3}{16 \pi^2 \hbar} \quad (2.2)$$

$$\beta = \frac{4(2m)^{1/2}}{3 e \hbar} \quad (2.3)$$

Onde e e m são, respectivamente, a carga e a massa do elétron, e \hbar é a constante de Dirac. Substituindo as equações (2.2) e (2.3) em (2.1), e adotando $\phi_0 = 0,9305$ (MAMMANA, 2000), obtém-se

$$j_x(0, F) = 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{F^2}{W} \exp\left(-6,4 \cdot 10^7 \frac{W^{3/2}}{F}\right) \exp\left(\frac{10,4}{W^{1/2}}\right) \quad (2.4)$$

onde a densidade de corrente é dada em A/cm², para uma função trabalho dada em eV e um campo elétrico dado em V/cm.

Segundo Forbes (1999), além da forma padrão indicada acima, existem pelo menos outras duas formas comuns de apresentação da Equação de Fowler-Nordheim: a equação elementar e a equação generalizada. As diferentes formas são resultados de diferentes aproximações na obtenção da expressão da densidade de corrente em função do campo elétrico.

Do ponto de vista experimental, que é a ênfase deste trabalho, o que importa é que conhecida esta expressão da densidade de corrente em função do campo elétrico, é pos-

sível obter diagramas linearizados que permitem determinar se o fenômeno observado pode ser explicado pela teoria de Fowler-Nordheim. Estes diagramas são conhecidos como diagramas de Fowler-Nordheim.

2.3 Diagramas de Fowler-Nordheim (F-N)

O diagrama F-N é uma forma de caracterizar a emissão através de um gráfico linearizado, obtido de uma versão simplificada da equação de Fowler-Nordheim, dada por

$$j(F) = a F^2 \exp\left(\frac{-b}{F}\right) \quad (2.5)$$

onde a densidade de corrente j é dada em termos do campo elétrico F e das constantes a e b , que englobam as dependências com outros parâmetros físicos. No caso de um capacitor plano, F é expresso por

$$F = \frac{V}{d} \quad (2.6)$$

Onde V é a diferença de potencial aplicada entre as placas do capacitor e d é a distância entre estas. Fazendo a substituição na equação (2.5) obtêm-se

$$j(V) = a \left(\frac{V}{d}\right)^2 \exp\left(\frac{-bd}{V}\right) \quad (2.7)$$

Essa equação também pode ser expressa em termos da corrente total emitida (I), obtida ao multiplicar j por uma área α , ou seja

$$I = j \alpha \quad (2.8)$$

Multiplicando os dois termos da equação (2.7) por α obtêm-se

$$I(V) = \alpha a \left(\frac{V}{d}\right)^2 \exp\left(\frac{-bd}{V}\right) \quad (2.9)$$

A equação (2.9) pode ser simplificada pelo agrupamento de parâmetros em termos de duas variáveis:

$$u = \alpha \frac{a}{d^2} \quad (2.10)$$

$$p = b d \quad (2.11)$$

Substituindo as equações (2.10) e (2.11) em (2.9), obtém-se

$$I(V) = u V^2 \exp\left(-\frac{p}{V}\right) \quad (2.12)$$

Dividindo a expressão (2.12) por V^2

$$\frac{I}{V^2} = u \exp\left(-\frac{p}{V}\right) \quad (2.13)$$

Aplicando o logaritmo aos dois termos obtém-se

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln(u) - \left(p \frac{1}{V}\right) \quad (2.14)$$

A equação 2.14 é uma função linear, do tipo $y = a + bx$. Em um diagrama de

$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right)$ em função de $\frac{1}{V}$, é possível obter um bom ajuste de pontos para um fenômeno de emissão que ocorra preponderantemente por efeito de campo.

2.4 Considerações sobre o campo elétrico

A emissão de elétrons por efeito de campo pode ser obtida a partir de qualquer superfície condutora, bastando que o campo externo aplicado produza uma redução e estreitamento da barreira de potencial que aprisiona os elétrons no material (Figura 2.1). Neste caso, estão criadas as condições para que aqueles com maior energia (próximos ao nível de Fermi) consigam cruzar esta barreira através do mecanismo quântico de tu-

nelamento já mencionado.

Materiais com função trabalho (W) menor têm seus elétrons com maior energia mais próximos do nível de vácuo. Portanto, para estes materiais é possível obter densidades de corrente de emissão maiores para um mesmo campo elétrico aplicado à superfície, quando comparadas com o que se pode obter de um material com maior função trabalho.

A função trabalho é uma característica intrínseca do material. No entanto, está fortemente sujeita às condições da superfície que podem sofrer alterações pela presença de gases adsorvidos ou de monocamadas de átomos depositadas junto à superfície.

Uma maneira de melhorar as condições de emissão é através da escolha de uma geometria mais adequada para o cátodo emissor. Em geral, buscam-se geometrias mais afiadas para os cátodos, como é o caso do esforço de produzir *spind-tips* iniciado por Spindt (1968) e continuado pela empresa Candescent, por exemplo. O emprego de emissores com geometria pontiaguda é explorado por conta da possibilidade de obter maior amplificação do campo elétrico na ponta dessas estruturas.

Assumindo uma geometria de eletrodos do tipo capacitor de placas paralelas, o campo macroscópico (E_m) produzido entre as duas placas é dado pela razão entre a tensão aplicada (V) e a distância entre as placas (d), ou seja

$$E_m = \frac{V}{d} \quad (2.15)$$

Entretanto, na presença de protuberâncias ou extremidades nanométricas, o campo elétrico é substancialmente amplificado, facilitando a deformação da barreira da superfície e, portanto, facilitando a emissão de elétrons. Esse fator de amplificação de campo (β_E), ou fator de conversão, relaciona o campo produzido na superfície do cátodo com a tensão aplicada entre ânodo e cátodo, sendo expresso por

$$E = \beta_E V \quad (2.16)$$

O fator β_E depende da geometria da estrutura, e pode ser calculado por métodos analíticos, a exemplo do realizado por Mammana (2000) e Tirolli (2007). A análise de β_E para diferentes geometrias é uma forma de avaliar seu potencial como emissor de elétrons, mas é um esforço mais justificável quando a geometria é regular e pode ser obtida com relativo controle e reprodutibilidade. As duas abordagens possíveis para obter estas nanoestruturas são a *bottom-up* (e.g. nanotubos de carbono) e a *top-down* (e.g. *spind-tips*).

3 O MÉTODO DA CURVA DE APROXIMAÇÃO - MCA

Neste capítulo, é apresentado ao leitor a principal ferramenta de análise deste trabalho: o método da curva de aproximação (MCA). Serão descritos seus conceitos e fundamentos, seus limites de validade, assim como o arranjo experimental utilizado na coleta de dados.

3.1 A avaliação de campo de emissão pelo método da curva de aproximação (MCA)

O método da curva de aproximação (MAMMANA, 2004) é uma ferramenta que permite caracterizar a emissão de elétrons com relação à aplicação de um campo elétrico. Na prática, o método envolve a determinação das correntes de emissão (I_{em}) em função de diferentes potenciais (V) aplicados entre a amostra e o ânodo. A medição de uma amostra envolve duas ou mais coletas de dados para um mesmo ponto geométrico. O tratamento dos dados das curvas de corrente em função da tensão ($I \times V$) permite determinar o valor do campo elétrico necessário para se obter uma determinada corrente de emissão. Os mesmos dados também são utilizados para gerar o diagrama de Fowler-Nordheim, que permite averiguar se o fenômeno de emissão de campo foi o mecanismo físico predominante no processo de extração dos elétrons.

O MCA é voltado para a determinação das propriedades de emissão de um determinado material com vistas à sua aplicação prática, sendo especialmente útil para a caracterização de materiais nanoestruturados. De forma geral, o MCA, na forma como foi empregado aqui, não tem por objetivo avaliar fundamentalmente as propriedades intrínsecas do material, mas sim oferecer um melhor entendimento do seu desempenho como emissor de elétrons, permitindo uma melhor seleção entre materiais que mostram-se promissores para uma posterior integração a um dispositivo de aplicação prática. O MCA, portanto, é adequado para a proposta central deste trabalho, que objetiva selecionar a melhor nanoestrutura, do ponto de vista de desempenho de emissão, vi-

sando sua integração num dispositivo do tipo membrana emissora, considerando o custo-benefício e a dificuldade de fabricação/integração. Para os casos onde se busca a compreensão do fenômeno físico em si, onde é necessário trabalhar com parâmetros mais fundamentais, como a função trabalho e a geometria do emissor, existem métodos e arranjos experimentais mais adequados, destacando-se as técnicas de *Field Emission Microscopy* e *Retarding Field*, entre outras.

3.2 Características do MCA

O arranjo experimental do MCA é caracterizado pela:

a) Configuração em modo diodo;

O arranjo experimental do MCA é do tipo diodo, no qual, para uma dada função trabalho e geometria microscópica presente na superfície do cátodo, obtém-se uma corrente de emissão que depende exclusivamente do potencial aplicado entre ânodo e cátodo.

b) Possibilidade de variar a distância entre o ânodo e o cátodo;

No MCA, a posição do ânodo é modificada sem a necessidade de quebrar o vácuo ou de utilizar espaçadores entre o ânodo e o cátodo. Isto permite a medição da corrente de emissão para diferentes distâncias entre estes elementos. Desta forma, é possível explorar mais configurações de campo macroscópico, e assim obter uma melhor compreensão do comportamento da superfície emissora. No caso de um arranjo convencional, a distância entre o ânodo e o cátodo é fixa e, portanto, a medição resulta em uma visão limitada das características da superfície emissora. Uma discussão sobre este aspecto é apresentada no final desta dissertação.

c) Auto-consistência na determinação da distância entre o ânodo e o cátodo;

O procedimento de medição do MCA não requer que a posição inicial do ânodo com

relação ao cátodo seja conhecida. O método é auto-consistente porque a medida da corrente de emissão combinada com o conhecimento da variação da distância permite estimar iterativamente a posição do cátodo. Dependendo das características do dispositivo de posicionamento do ânodo, é possível após algumas iterações, determinar a posição da superfície do cátodo em relação ao ânodo com precisão micrométrica, partindo de qualquer posição inicial do ânodo.

d) Inexistência de espaçadores entre o ânodo e o cátodo;

Como já dito, o MCA pressupõe que a posição do ânodo possa ser variada com precisão micrométrica com relação à superfície do cátodo, sem a utilização de espaçadores entre o ânodo e o cátodo para estabelecer a distância (Figura 3.1). Isto torna a medição mais confiável uma vez que a superfície da amostra não sofre alteração devido ao contato com o espaçador ou com o próprio ânodo. Além disso, a ausência de espaçadores facilita o processo de bombeamento de gases residuais presentes entre o ânodo e o cátodo, reduzindo a chance de descargas elétricas induzidas pela ionização destes gases, principalmente durante eventos em que ocorre o aumento súbito da pressão local, resultante de desgaseificação das superfícies. Finalmente, a ausência do espaçador evita que exista uma superfície isolante em contato simultâneo com o ânodo e o cátodo, a qual poderia ser indutora de descargas por conta de eventos de desgaseificação estimulados pela incidência de elétrons oriundos do cátodo.

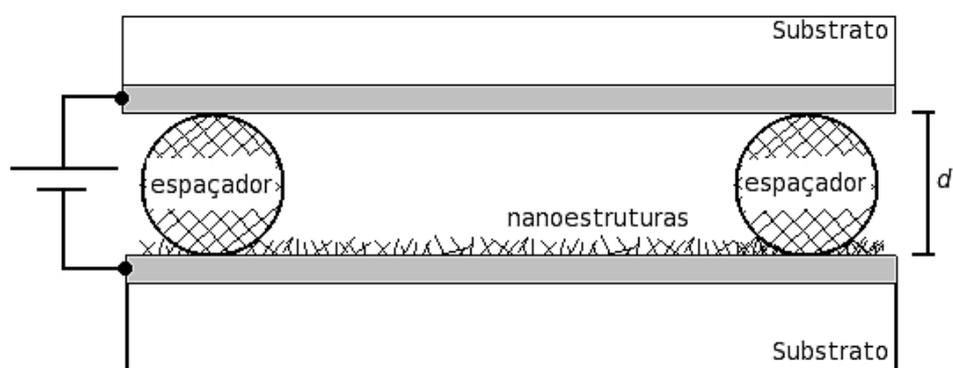


Figura 3.1 - Ilustração de uma amostra sendo caracterizada com o uso de espaçadores para promover o afastamento entre ânodo e cátodo.

e) Independência do paralelismo entre o ânodo e o cátodo;

O controle do paralelismo entre o ânodo e o cátodo numa configuração de diodo do tipo “capacitor plano” não é trivial. Se a distância entre esses dois for menor em um dos lados com relação ao outro, haverá uma concentração de emissão naquela extremidade da amostra, dificultando a interpretação dos dados de caracterização. Uma forma de evitar este problema, explorada nesta dissertação, foi utilizar um arranjo experimental no qual o ânodo é uma esfera e o cátodo é um plano. Assim a questão do paralelismo não precisa ser levada em consideração, facilitando muito a modelagem do campo na superfície do cátodo e a análise dos dados experimentais.

3.3 O processo de medição no MCA

A Figura 3.2 ilustra como se dá o procedimento de medição pelo método da curva de aproximação. No exemplo dado, a medição é composta de três coletas de dados em um determinado ponto da superfície da amostra. Em cada coleta, o ânodo e o cátodo estão posicionados a distâncias d_i diferentes. No exemplo, a medição é conduzida afastando-se o ânodo, de modo que $d_0 < d_1 < d_2$. Reforça-se que d_i é distância em relação à superfície da amostra. A grandeza d_i será denominada aqui como distância nominal.

Para cada coleta são registrados os dados de corrente de emissão (I_{em}) em função da diferença de potencial aplicada entre o ânodo e o cátodo. A tensão no ânodo (V_{an}) é aplicada na forma de pulsos triangulares, com valor mínimo em zero volts enquanto o máximo é definido pelo operador. A frequência destes pulsos triangulares não pode ser muito alta, dado que o arranjo experimental do MCA tem uma capacitância característica. Uma variação muito rápida na tensão aplicada pode gerar correntes parasíticas de carga do capacitor, as quais não estão relacionadas à emissão de elétrons.

Dentre todos valores que V_{an} assume durante o pulso triangular, um em especial deve ser registrado para todas as curvas. Trata-se da tensão de limiar (V_{lim}), que corresponde

a uma dada corrente de referência I_{ref} definida arbitrariamente. No caso do exemplo da figura Figura 3.2, as tensões de limiar obedecem à relação $V_{lim\ 1} < V_{lim\ 2} < V_{lim\ 3}$. Isso ocorre porque d_i maiores requerem tensões mais elevadas para produzir o campo elétrico necessário para se obter o mesmo valor de I_{ref} .

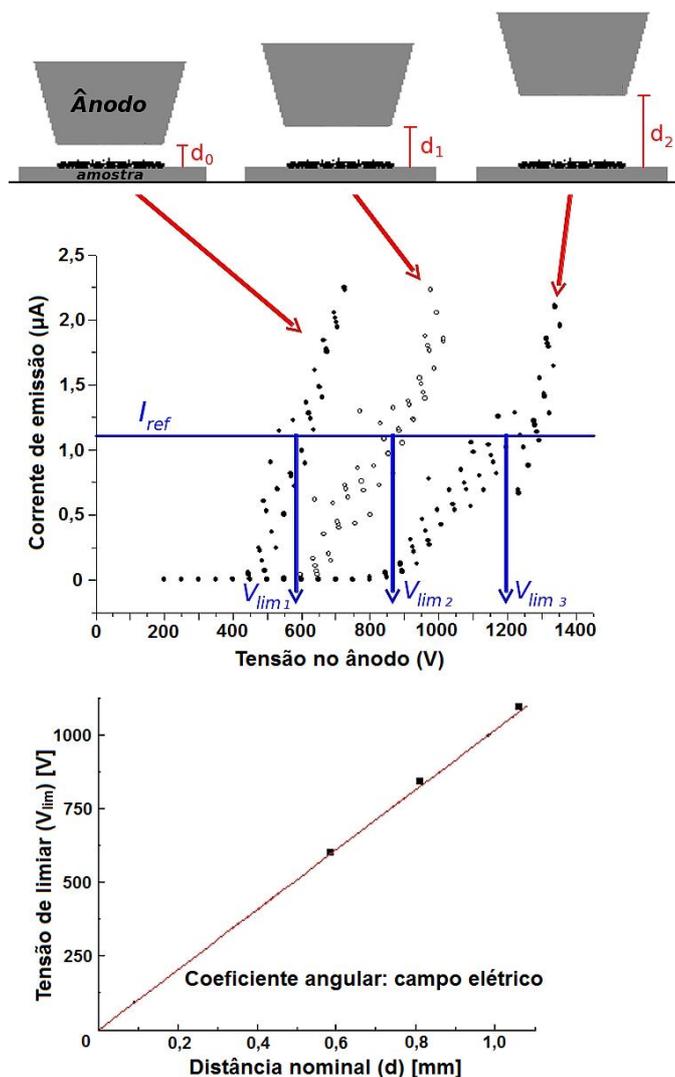


Figura 3.2 - Diagrama geral do MCA. Para a cada distância entre o ânodo e o cátodo é obtida uma curva de emissão. Quanto maior a distância, maior é o valor da tensão de limiar (V_{lim}) necessária para se obter uma dada corrente de referência (I_{ref}). Os dados de tensão e distância são dispostos em um gráfico $V_{lim} \times d$, e o coeficiente angular da reta de ajuste corresponde ao valor do campo elétrico necessário para obter a corrente de emissão I_{ref} .

Fonte: Adaptado de Mammana (2000).

Realizadas as três coletas de dados, os valores de $V_{lim i}$ e d_i são então dispostos em um gráfico, formando a curva de aproximação do MCA ($V \times d$). Assumindo que o modelo do capacitor plano, é suficientemente válido para o diodo do MCA, é razoável e conveniente ajustar uma reta aos dados. O coeficiente angular dessa reta fornece, então, o valor do campo elétrico E_{ref} necessário para produzir a corrente I_{ref} . Este procedimento pode ser repetido para um conjunto $I_{ref j}$, de forma a gerar um conjunto de $E_{ref j}$, produzindo um gráfico de corrente de emissão em função do campo elétrico macroscópico ($I \times E$). Outra forma de obter esta curva $I \times E$ é determinar a distância real entre o cátodo e o ânodo para cada uma das curvas $I \times V$, o que pode ser conseguido a partir da curva de aproximação, como será mostrado no Capítulo 4. Os valores de V de cada uma das curvas podem ser divididos pela respectiva distância real entre ânodo e cátodo, obtendo, de uma forma diferente, a curva de corrente de emissão em função dos campos macroscópicos aplicados ($I \times E$).

3.4 Arranjo experimental para medições de emissão de campo

O arranjo experimental utilizado neste trabalho para a caracterização de emissão pode ser descrito em termos de seus três blocos funcionais:

- Mecanismo de movimentação do ânodo;
- Sistema de medidas elétricas e de digitalização de dados;
- Sistema de vácuo;

A descrição de cada um desses blocos funcionais é realizada a seguir.

3.4.1 Mecanismo de movimentação do ânodo

O mecanismo de movimentação do ânodo é o dispositivo usado para deslocá-lo em uma direção Z perpendicular ao plano XY definido pela superfície da amostra. Este sistema permite posicionar o ânodo a uma determinada distância desse plano. Essa posição precisa ser modificada no decorrer da medição, e para isso o mecanismo deve pos-

sibilita que o deslocamento em Z ocorra sem alterar a projeção do ânodo no plano XY. Em outras palavras, as medições realizadas para diferentes distâncias entre o ânodo e o cátodo devem ser relativas ao mesmo ponto da superfície da amostra.

Dois mecanismos distintos foram utilizados na realização das medidas: i) de rosca; e ii) de deslocamento linear. A descrição detalhada de ambos é apresentada a seguir.

3.4.1.1 Mecanismo de rosca

O mecanismo de rosca foi o primeiro dispositivo de movimentação do ânodo adotado pela equipe, e foi utilizado na medição de todas as amostras de óxidos metálicos, produzidas pelos colegas Thebano Emílio Santos e Victor Renaux Hering.

Trata-se de um dispositivo simples do ponto de vista mecânico, como mostra o diagrama esquemático da Figura 3.3. O mecanismo compõe-se de duas peças principais: i) uma estrutura de suporte e ii) um fuso metálico que corresponde ao ânodo. A estrutura de suporte é construída em teflon e sua forma se assemelha a de um segmento de tubo raso com uma das extremidades fechadas. Na face formada por essa extremidade há um furo passante com rosca, onde o fuso metálico se insere. Na extremidade externa do fuso é conectado um filamento usado para aplicar a tensão, enquanto a extremidade oposta, que corresponde ao ânodo, fica no interior da estrutura de suporte (Figura 3.3-b).

Esse conjunto é posicionado sobre a amostra, com a face do ânodo permanecendo paralela à superfície dessa, a uma distância que pode ser ajustada rosqueando-se o eixo na base. Na Figura 3.3-b, o *Detalhe 1* mostra a geometria e dimensões do ânodo, cuja extremidade possui formato cilíndrico, com secção de 0,65 mm e altura de 1,35 mm. O valor do deslocamento longitudinal do fuso é dado pelo deslocamento radial de um ponteiro, fixo ao fuso, com relação à uma escala marcada na superfície externa da peça de suporte (Figura 3.3-a).

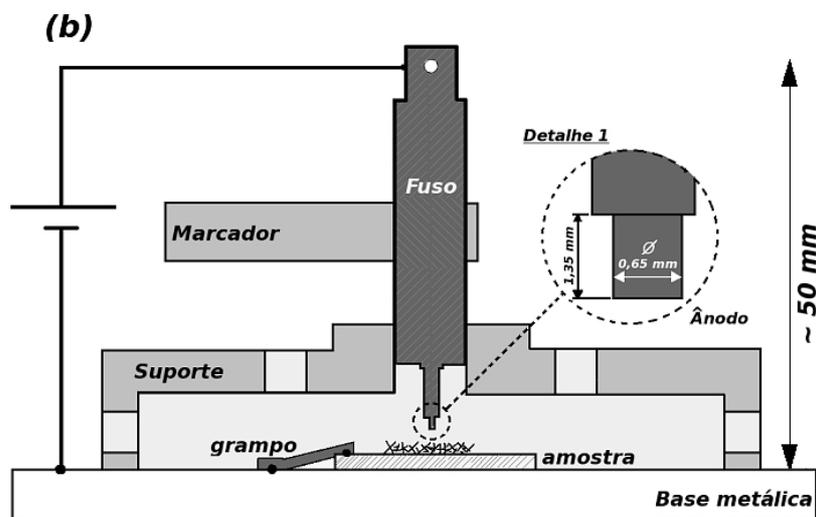


Figura 3.3 - Mecanismo de rosca usado nas medições de emissão de campo. Em (a) é mostrada uma foto do mecanismo, e em (b) um diagrama esquemático em corte, mostrando detalhes construtivos e o posicionamento do mecanismo com relação à amostra.

A medição ocorre no interior de uma câmara de vácuo. A polarização do ânodo e a coleta da corrente de emissão é realizada com o auxílio de passadores de tensão e corrente acoplados a flanges da câmara de vácuo. Uma limitação importante deste arranjo é que a alteração da distância entre o ânodo e a amostra precisa ser realizada manualmente, uma vez que este dispositivo não está acoplado a qualquer passador de rotação externo à câmara de vácuo. Assim, durante as medidas das amostras de óxido metálico, era preciso abrir a câmara de vácuo para modificar a distância entre o ânodo e a amostra a cada nova coleta da medição. Esta característica prejudicava a reprodutibili-

dade da medida da curva de aproximação, uma vez que a superfície de emissão era contaminada com gases a cada abertura da câmara.

Como se verá a seguir, esta limitação não estava presente no arranjo experimental utilizado para a caracterização dos nanotubos de carbono, o qual foi projetado pelo autor. Diferentemente do mecanismo de rosca, este permitia a movimentação do ânodo através de um passador de movimento linear, o que descartava a necessidade de abertura da câmara durante o processo de medição.

3.4.1.2 Mecanismo de deslocamento linear

O mecanismo de deslocamento linear foi projetado na forma de um módulo independente, por razões que serão esclarecidas no Capítulo 4, onde essa atividade é descrita. Nesse módulo, que pode ser acoplado a qualquer câmara de vácuo que possua uma conexão compatível, o ânodo e seu sistema de deslocamento, os passadores de tensão e corrente e o suporte da amostra estão agrupados em um único disco, denominado como flange mestra. O mecanismo de ajuste da distância ânodo-cátodo está posicionado na parte superior dessa flange, permanecendo fora da câmara de vácuo; já a base do porta amostra, seu suporte e o ânodo estão localizados na parte inferior e, portanto, no interior da câmara de vácuo no momento da medição. Na Figura 3.4 é apresentado um diagrama esquemático que ilustra as características desse módulo.

O excursionamento do ânodo é dado por um micrômetro posicionado na parte superior da flange mestra (Figura 3.4, item 1), onde permanece rigidamente fixado por um mecanismo de ancoramento (Figura 3.4, item 2). O deslocamento longitudinal do eixo do micrômetro é transferido para o eixo do ânodo através de um acoplamento mecânico com flanges (Figura 3.4, item 3). O eixo do ânodo, por sua vez, possui uma extremidade do lado externo da câmara de vácuo (conectada ao micrômetro) e outra do lado interno (onde está fixo o ânodo). Para movimentar esse eixo sem prejuízo ao vácuo da câmara, utiliza-se um dispositivo de vedação dinâmica (Figura 3.4, item 4). Esse elemento promove a vedação junto à superfície do eixo, esteja este imóvel, em rotação,

ou em deslocamento longitudinal, o que impede que ocorram vazamentos durante a movimentação, seja no sentido de afastamento ou aproximação.

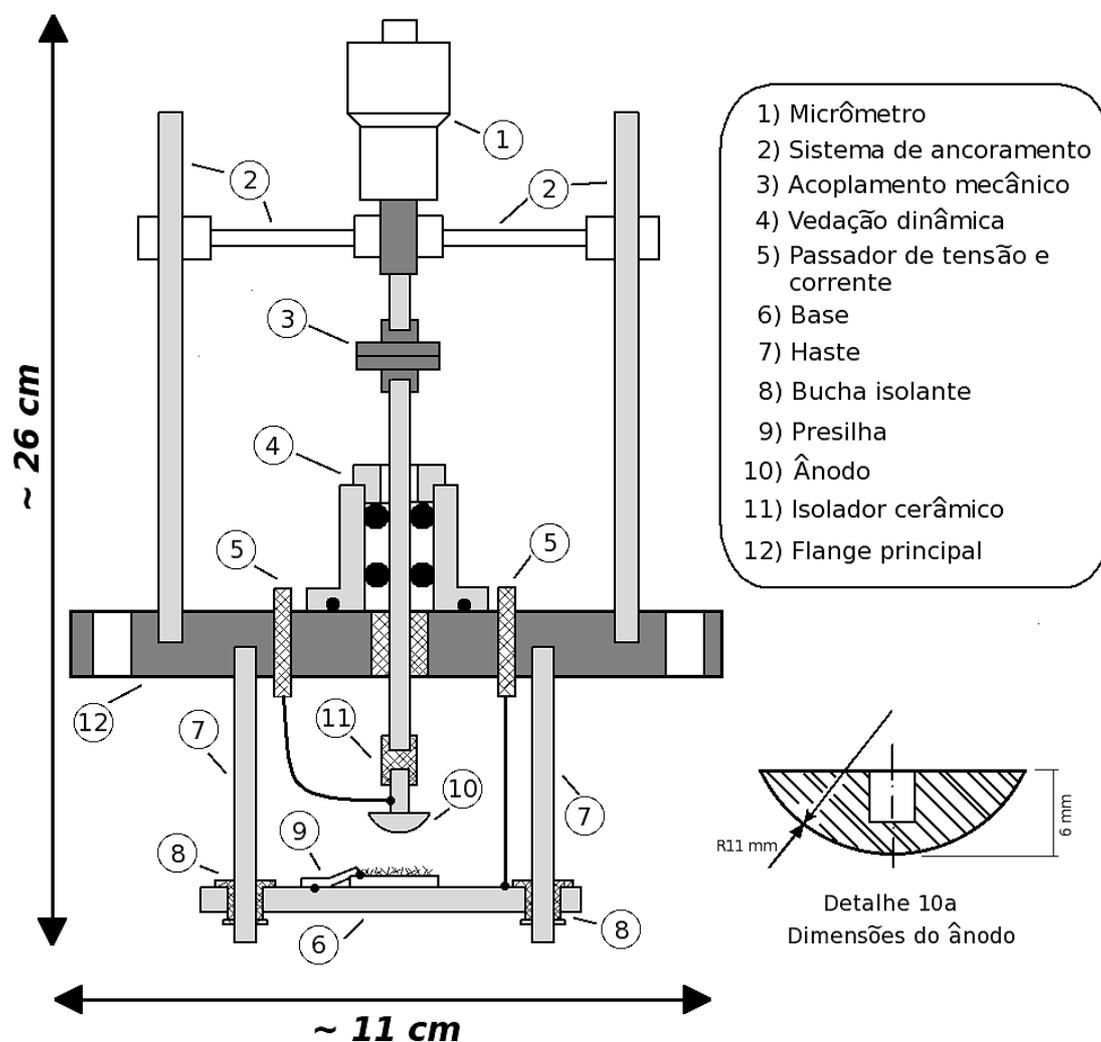


Figura 3.4 - Diagrama esquemático do módulo do mecanismo de deslocamento linear.

Os passadores de tensão e corrente são elementos utilizados para transmitir sinais elétricos entre o interior e exterior da câmara de vácuo. No caso do módulo de medição, foram confeccionados dois passadores no corpo da própria flange, sendo um para a conexão com o ânodo e outro para o cátodo. Utilizaram-se para isso pequenos tubos de cerâmica, através dos quais foram passados filamentos de cobre. A selagem e fixação

do filamento à cerâmica, e dessa à flange (Figura 3.4, item 5), foi realizada com uma cola epóxi apropriada para vácuo. Essa construção, integrada à flange mestra, ocupa pouco espaço, oferece a isolamento elétrica necessária para as tensões típicas de trabalho e atende às restrições dimensionais e de custo, como será melhor discutido no Capítulo 4.

As amostras são posicionadas sobre uma base metálica (Figura 3.4, item 6) que permanece paralela à flange mestra, sustentada por três hastes de aço inox (Figura 3.4, item 7), das quais permanece isolada eletricamente por meio de buchas de teflon (Figura 3.4, item 8).

É possível acomodar uma amostra por vez na base. A fixação é obtida com o uso de presilhas de aço inox (Figura 3.4, item 9) ou com o emprego de cola condutora (cola-prata), ambas também com a função de promover o contato elétrico entre a superfície da amostra e a base, colocando-as no mesmo nível de potencial elétrico. Essa conexão é necessária porque a polarização do cátodo se dá através da base, onde o filamento do passador de tensão e corrente pode ser preso de forma mais rígida, proporcionando um contato mecânico mais firme.

O ânodo (Figura 3.4, item 10) tem o formato de uma calota esférica, com raio de 11 mm (Figura 3.4, *Detalhe 10a*), e está isolado eletricamente do eixo que o sustenta por uma bucha cerâmica (Figura 3.4, 11).

O mecanismo de deslocamento linear foi utilizado na medição de todas as amostras em que os nanotubos de carbono eram o elemento emissor.

3.4.2 Sistema de medidas elétricas e de digitalização de dados

A alimentação elétrica para o arranjo experimental consiste, basicamente, da tensão aplicada entre o ânodo e o cátodo, que cria um campo elétrico na superfície da amostra, provocando a emissão de elétrons. O potencial é aplicado utilizando-se uma fonte de alta tensão e baixa corrente, conectada aos eletrodos através do passador de tensão

e corrente citado no item anterior.

Como já dito anteriormente, a diferença de potencial entre o ânodo e o cátodo segue um padrão triangular de baixa frequência, entre 0,5 Hz e 1 Hz, com amplitude variando de zero volts a 5 kV. O controle desse padrão triangular é feito com um gerador de função, que acoplado à fonte de alta tensão permite ajustar a amplitude, a frequência e o formato de onda do sinal de saída.

A leitura e a coleta de dados durante a medição é realizada com um osciloscópio. Enquanto um dos canais registra a tensão de polarização do ânodo, o outro registra a queda de tensão em um resistor posicionado entre a fonte e o cátodo. A corrente de emissão é calculada a partir dos valores de tensão registrados nesse segundo canal. Na Figura 3.5 é mostrado um diagrama esquemático do sistema de alimentação e coleta de dados.

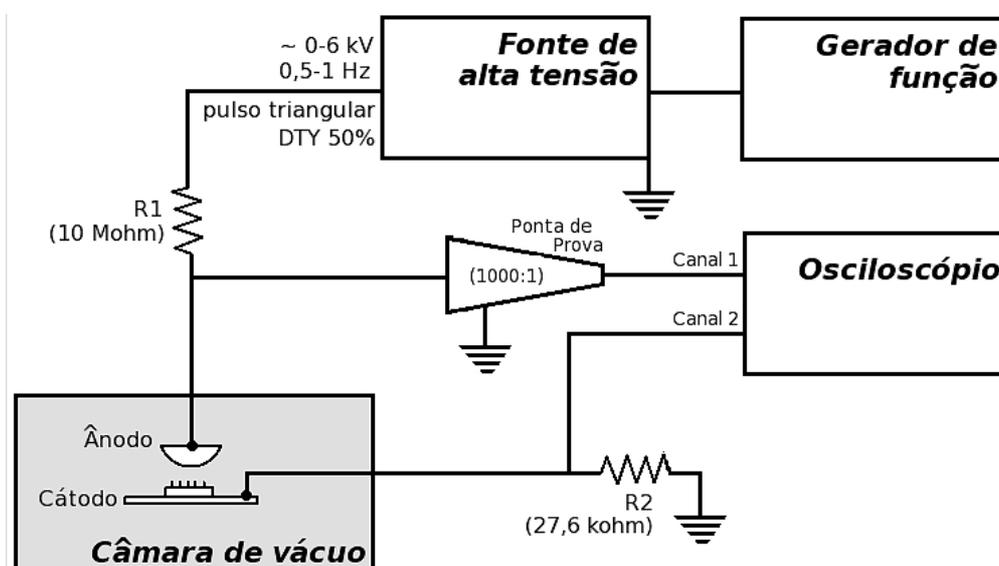


Figura 3.5 - Diagrama esquemático do sistema de alimentação elétrica e coleta de dados.

3.4.3 Sistema de vácuo

A necessidade de se realizar a emissão de elétrons em ambiente de alto vácuo foi dis-

cutida anteriormente neste texto (item 1.3.1.1.3, pág. 14). A questão do vácuo é especialmente crítica para processos envolvendo emissão de campo porque, neste caso, pode existir uma forte dependência entre as propriedades de emissão e as condições da superfície, que podem ser modificadas em função da adsorção de gases.

Um diagrama esquemático do sistema de vácuo empregado neste trabalho é apresentado na Figura 3.6. O bombeamento dos gases é feito por uma bomba turbomolecular, ligada em série à bomba mecânica. O sistema também conta com filtros de óleo, válvula gaveta, sensores de pressão do tipo Pirani e cátodo frio, e uma linha de nitrogênio para a quebra de vácuo.

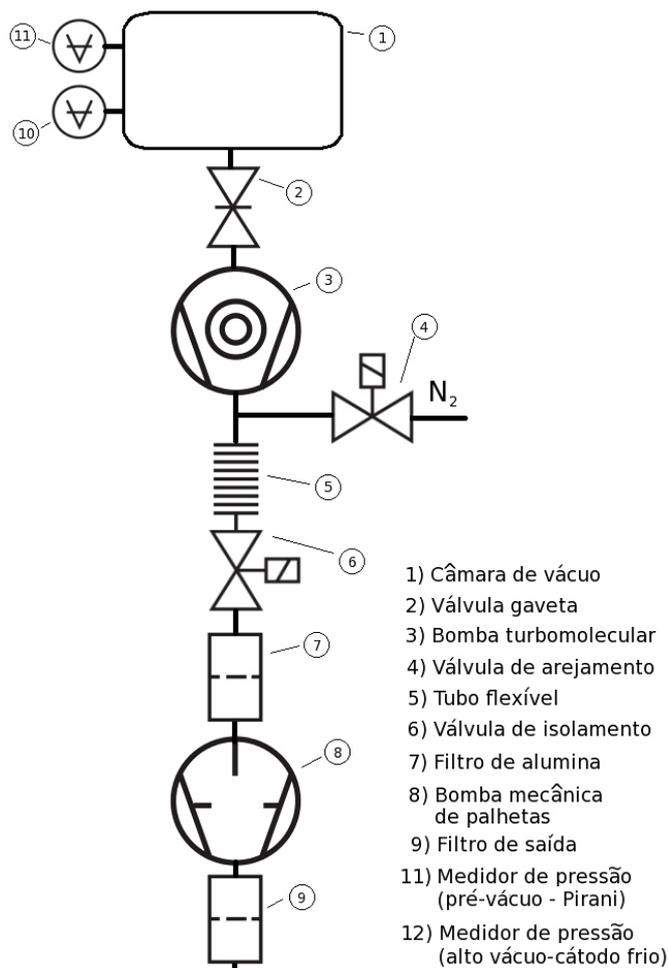


Figura 3.6 - Diagrama do sistema de vácuo empregado nas medições.

Duas câmaras de vácuo foram utilizadas nas medições das amostras, ambas construídas em aço inox 304L. A primeira câmara, de maior volume (aproximadamente 50 litros) e com acesso mais fácil ao interior (Figura 3.7-a), foi utilizada nas medições onde foi empregado o mecanismo de roscas, porque os acessos mais amplos facilitavam a manipulação desse mecanismo no momento de alterar a posição do ânodo. Essa câmara também possuía derivações, distribuídas radialmente ao redor do vaso principal e também no topo da câmara, onde eram acoplados os medidores de pressão, passadores de tensão e corrente, válvulas de arejamento, e outros acessórios.

A segunda câmara de vácuo (Figura 3.7-b) possuía dimensões menores, com um volume interno de aproximadamente 3 litros, e foi utilizada nas medições que empregaram o módulo que continha o mecanismo de deslocamento linear, o qual era acoplado à única derivação existente em torno do tubo principal. A bomba turbomolecular era acoplada diretamente a uma das extremidades desse tubo, enquanto na outra era fechada com uma flange cega, contendo algumas derivações, onde eram conectados os medidores de pressão e outros acessórios. O sistema de vácuo utilizado nessa câmara era igual ao utilizado na primeira.



Figura 3.7 - Imagens das câmaras de vácuo usadas nas medições de emissão de campo. Em (a) é mostrada uma imagem da câmara usada nas medições das amostras de cobre, onde foi empregado o mecanismo de roscas. Em (b), vê-se uma foto da câmara usada nas medições dos nanotubos de carbono, onde empregou-se o mecanismo de deslocamento linear.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Dois grupos de materiais nanoestruturados foram avaliados neste trabalho: óxidos metálicos e nanotubos de carbono. O processo de síntese desses materiais e de preparação das amostras é apresentado e discutido neste capítulo.

Este capítulo apresenta, também, uma descrição detalhada dos procedimentos de medição, da etapa de tratamento de dados, e a concepção e construção do mecanismo de deslocamento linear utilizado nas medições das amostras de nanotubos de carbono, complementando a descrição conceitual apresentada no capítulo anterior.

4.1 Projeto e construção do mecanismo de deslocamento linear

A construção do mecanismo de deslocamento linear foi precedida de uma fase de especificação e projeto de seus componentes. O desenho final do dispositivo foi obtido após diversas interações com a equipe envolvida, de forma a incorporar o aprendizado obtido com o uso do mecanismo de rosca utilizado nas primeiras atividades de caracterização de emissão.

As principais especificações funcionais estabelecidas para o projeto podem ser resumidas como segue:

- A movimentação do ânodo deve ser feita a partir do lado externo da câmara de vácuo;
- A base do porta amostras e o ânodo devem ser isolados eletricamente dos demais componentes;
- O ânodo deve ser passível de ser movimentado em passos de 25 micrometros, com uma precisão próxima de 10%;
- O mecanismo de excursionamento deve permitir a movimentação do ânodo em ambos os sentidos sem provocar vazamentos que elevem a pressão na câmara.

ra de vácuo de forma significativa;

- A superfície do ânodo deve ter o formato de uma calota esférica;

Foi também estabelecido que este novo sistema ficaria acoplado a uma câmara dedicada à realização das medições de emissão de campo. A escolha da câmara mostrada na Figura 3.7b trouxe novas restrições ao projeto, uma vez que limitou as opções do projeto em termos das dimensões e padrões da flange, que precisavam ser compatíveis a câmara. As principais restrições dadas pela geometria foram:

- O carregamento da amostra precisava ser feito antes do mecanismo ser acoplado à câmara, dada a impossibilidade de manusear materiais no interior da câmara, tanto pelas dimensões quanto pela falta de flanges de acesso;
- O mecanismo deveria ser acoplado a uma derivação do tubo principal com diâmetro interno de 60 mm;
- O mecanismo precisava ser acoplado à câmara com o cátodo e o ânodo já conectados eletricamente aos passadores de tensão e corrente, pelas mesmas restrições de acesso ao interior da câmara já citadas;

Essas especificações e restrições levaram ao desenho de um dispositivo configurado na forma do módulo apresentado no Capítulo 3, integrando todas as funcionalidades necessárias para a movimentação do ânodo, para a alimentação elétrica e para a coleta de dados em uma única flange.

Podem ser distinguidos seis blocos funcionais no módulo: i) o porta amostras; ii) o eixo do ânodo; iii) os passadores de tensão e corrente; iv) o dispositivo de vedação dinâmica; v) o mecanismo de excursionamento; e vi) o mecanismo de ancoramento. As funcionalidades desses elementos já foram comentadas durante a descrição do mecanismo, realizada no item 3.4.1.2 (pág. 45).

O desenho dos componentes privilegiou geometrias mais simples de serem confeccio-

nadas, tanto por restrições de prazo de execução quanto limitações orçamentárias do projeto. Uma atenção maior foi dada ao projeto dos componentes que ficam dentro da câmara no momento da medição. As geometrias foram definidas de modo a evitar os vazamentos virtuais e a criar as melhores condições possíveis de condutância do gás na região da medição, aumentando a eficiência do bombeamento. Alguns exemplos dessas soluções construtivas são mostradas na Figura 4.1.

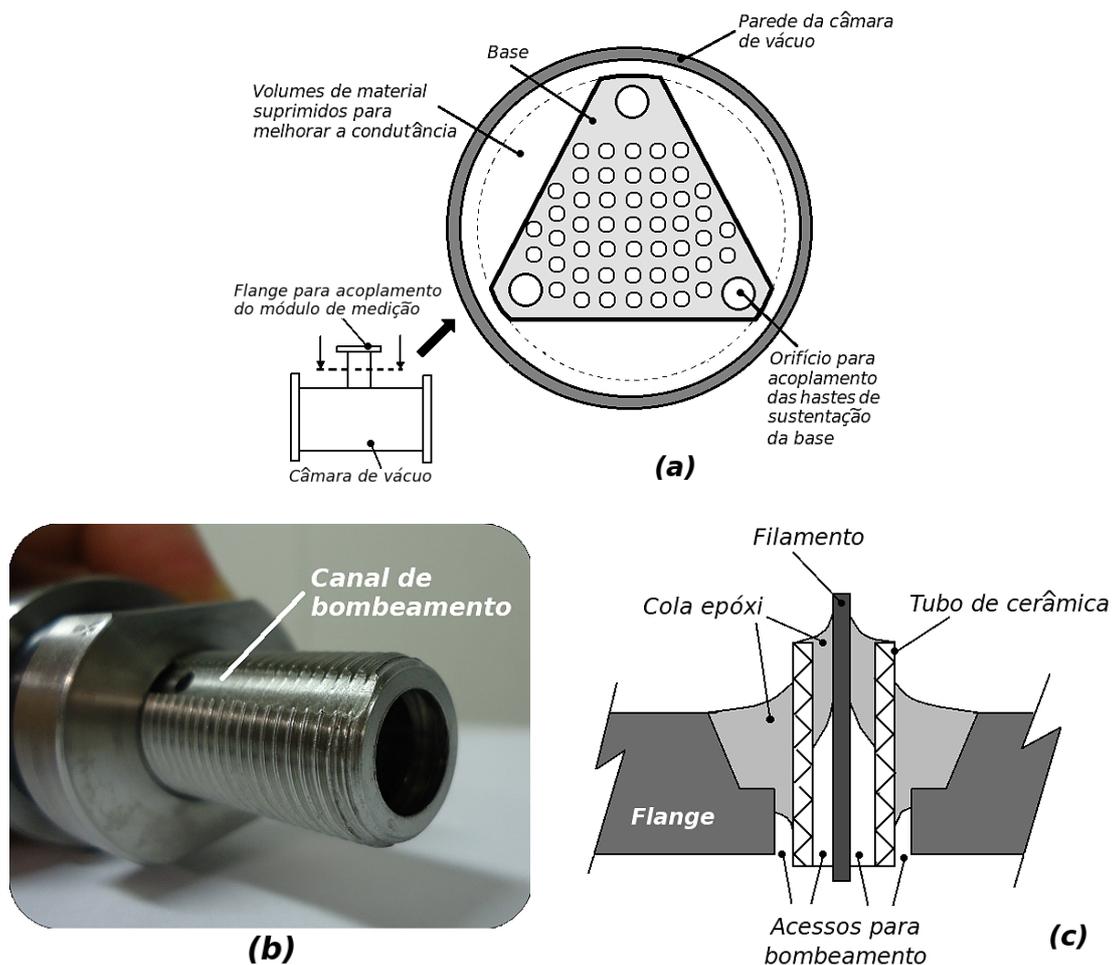


Figura 4.1 - Exemplos de soluções construtivas adotadas no projeto para evitar vazamentos virtuais e condições pobres de condutância dos gases.

A área da base do porta amostra foi reduzida à mínima necessária para permitir: i) a acomodação da amostra; ii) a conexão com o passador de corrente e tensão e iii) o aco-

plamento aos eixos de sustentação (Figura 4.1a). Outro exemplo de boa prática é o desbaste parcial dos canais de rosca dos fusos, que cria boas condições de bombeamento para os gases presentes nessas regiões (Figura 4.1b). A selagem e fixação dos passadores de tensão e corrente e na flange principal também foi realizada de modo a evitar que volumes de gás fossem aprisionados entre os pontos de selagem, os quais podem se tornar fontes de gases chamadas de vazamentos virtuais, pois podem não ser detectáveis a partir do lado externo da câmara (Figura 4.1c).

Para a confecção das peças, foi contratada com uma empresa habituada com a usinagem de componentes para sistemas de vácuo. Ao todo, foram confeccionadas 60 peças, empregadas na montagem de um único módulo. Os materiais empregados foram definidos com base nas propriedades mecânicas e elétricas necessárias e também quanto a adequação para o emprego em sistema de alto-vácuo. No Anexo I (pág. 117) é apresentada a Tabela 7.1, que contém uma lista dos componentes usinados organizada em termos dos blocos funcionais.

A Figura 4.2 traz imagens do módulo em diferentes fases do ciclo de desenvolvimento do mecanismo, sendo elas: (i) a especificação das funcionalidades e elaboração do esboço primário, (ii) a elaboração dos desenhos técnicos, com detalhes e dimensões dos componentes, (iii) o modelamento para avaliação final; e (iv) a confecção das peças e montagem do dispositivo.

Após a confecção e montagem, o dispositivo foi caracterizado quanto à estanqueidade dos seus elementos de vedação e também com relação à precisão na movimentação do ânodo.

Há quatro pontos de vedação no módulo: i) na base da flange principal; ii) na base do corpo do mecanismo de vedação dinâmica; iii) no eixo de excursão; e iv) nos passadores de tensão e corrente. No itens (i), (ii) e (iii), a vedação é feita com anéis de borracha nitrílica; no caso do item (iv), a vedação é promovida com uma cola epóxi apropriada para aplicações de selagem e fixação em sistema de vácuo (*Torr-seal*).

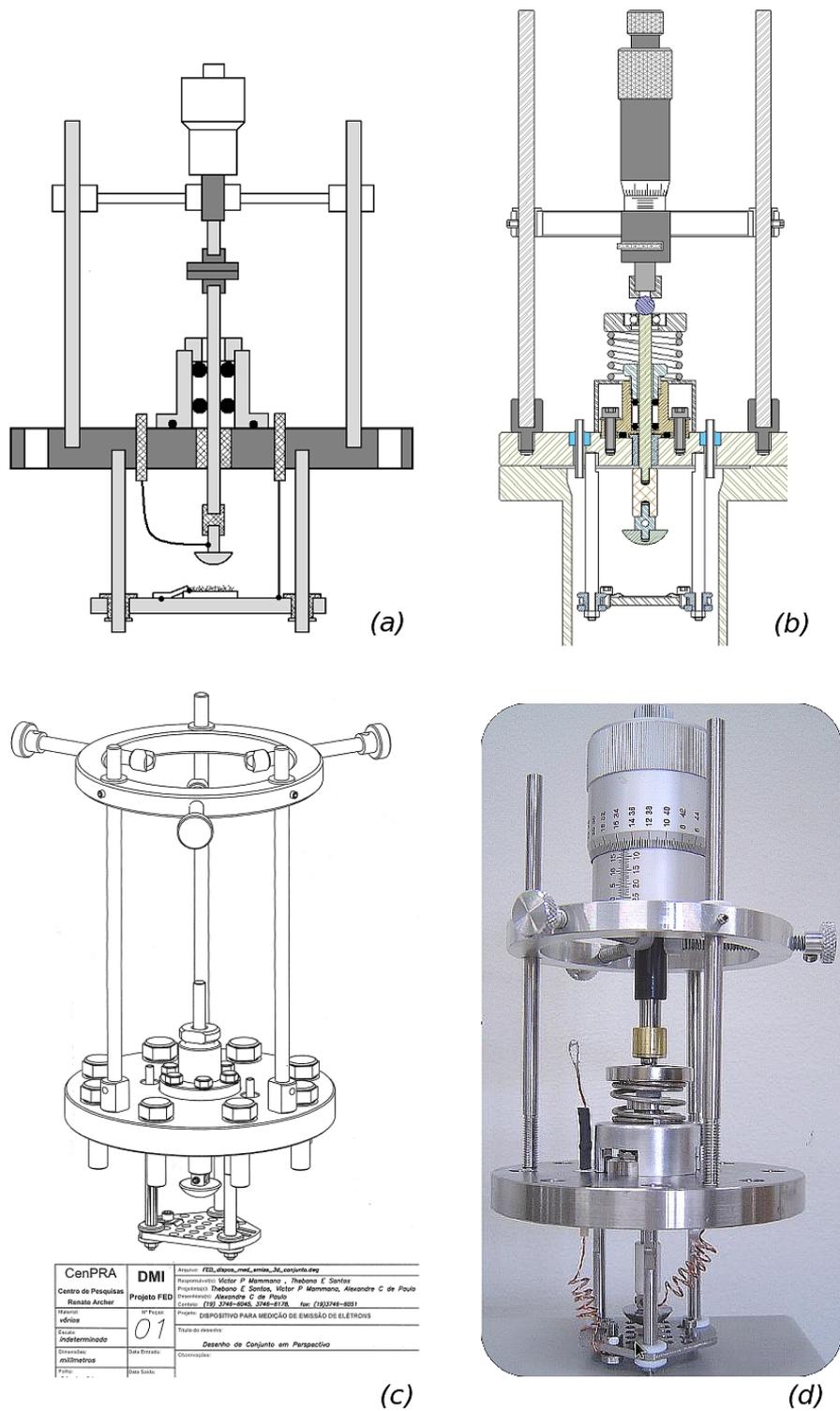


Figura 4.2 - Ilustração das diferentes fases do ciclo de desenvolvimento do dispositivo de medição: (a) especificação e esboços primários, (b) projeto e detalhamento, (c) modelamento e (d) confecção e montagem.

Os testes de vazamento realizados foram qualitativos, dado que não estava disponível à época um espectrômetro de massa capaz de suportar testes de vazamento criteriosos e quantitativos. O módulo foi acoplado à uma câmara de vácuo e o comportamento da pressão foi observado durante a manipulação do mecanismo de excursão. Na ocasião, foram detectados vazamentos nos passadores de tensão e corrente, os quais foram corrigidos com a aplicação de uma nova camada de cola epóxi.

O teste de precisão no deslocamento do ânodo foi realizado com o auxílio de um relógio comparador, posicionado sob o ânodo (Figura 4.3). Logo no primeiro teste foi detectado um movimento irregular que inviabilizava o uso do mecanismo. Tratava-se de um pequeno movimento de oscilação observado durante o deslocamento. Uma análise mais cuidadosa apontou que o problema residia no desnivelamento das flanges usadas para o acoplamento mecânico do eixo do micrômetro com o eixo do ânodo. Como a união das flanges de acoplamento era bastante rígida, esse movimento de oscilação era amplificado pelo eixo, onde estava o ânodo.



Figura 4.3 - Arranjo com relógio comparador para a caracterização do mecanismo de excursão.

Para contornar esse inconveniente, o acoplamento por flanges foi substituído por um sistema que baseado no uso de uma esfera livre e uma mola. Nesse caso, a transmissão de movimento do eixo do micrômetro para o eixo do anodo se dá por uma esfera posicionada entre os dois eixos. A esfera permanece constantemente sobre uma pressão exercida pelo eixo do ânodo, que é empurrado para cima em função de um sistema de mola (Figura 4.4).

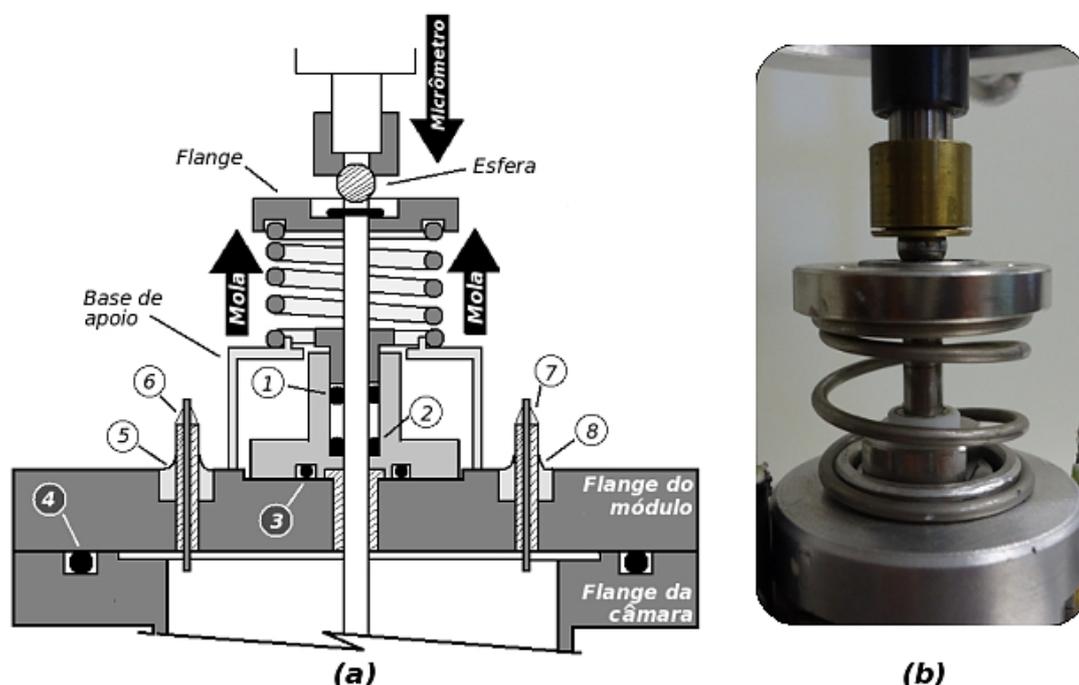


Figura 4.4 - Ilustração do princípio de operação do mecanismo de mola (a), e uma imagem do mesmo (b).

O movimento de deslocamento do ânodo em direção à amostra (aproximação) ocorre quando o micrômetro é manipulado de modo a expandir seu eixo, o que empurra a esfera e o eixo do ânodo para baixo, aplicando um esforço de compressão sobre a mola. Já o movimento na direção contrária (afastamento) é obtido quando se recolhe o eixo do micrômetro, aliviando a pressão sobre a mola, que ao relaxar leva o eixo do ânodo para cima. Ao usar a esfera como elemento de transmissão da força entre os eixos, qualquer movimento transversal é transformado em giro sobre a superfície curva desse

elemento, semelhante ao que ocorre em uma junta homocinética; apenas os movimentos na direção longitudinal são transmitidos. A Figura 4.4 traz um diagrama esquemático para tornar mais claro a operação desse mecanismo.

4.1.1 Construção da bancada de medição

Dadas as pequenas dimensões da câmara de vácuo, uma bancada de medição foi construída para acomodá-la e à instrumentação usada nas medições. De modo a tornar este móvel um sistema de controle independente, foram instalados disjuntores, relês e tomadas em sua estrutura, configurando um sistema de alimentação e proteção contra sobrecargas, dimensionado adequadamente para o sistema de vácuo e os demais equipamentos utilizados nas medições. O controle e manuseio do sistema de vácuo e desses instrumentos era realizado através de um painel frontal. A câmara de vácuo, por sua vez, permanecia suspensa sobre o tampo da bancada, sustentada por uma estrutura de aço, à qual suas flanges são parafusadas. Uma imagem da bancada é mostrada na Figura 4.5.



Figura 4.5 - Bancada de medição de emissão de campo.

4.2 Os materiais avaliados

Neste trabalho, dois materiais foram avaliados quanto às suas propriedades de emissão: i) nanoestruturas de óxido de cobre e ii) nanotubos de carbono. A escolha por avaliá-los se deu com base em três aspectos:

a) Morfologia – interessam nanoestruturas condutoras com geometrias que favoreçam a amplificação do campo elétrico nas suas extremidades;

b) Processo de integração à membrana porosa – interessam nanoestruturas que possam ser integradas à membrana porosa por meio de processos de deposição seletivos e de pouca complexidade, em temperatura próxima à ambiente, visando evitar o comprometimento térmico dos diversos materiais presentes no dispositivo;

c) Propriedades de emissão da nanoestrutura após a integração – interessam nanoestruturas que sejam eficientes do ponto de vista de emissão de elétrons, mesmo após passarem pelos processos de integração à membrana porosa;

Os nanotubos de carbono são materiais consagrados como bons emissores (BONARD, 2001), mostrando-se bastante interessantes também do ponto de vista dos critérios (a) e (b). Os óxidos de cobre, também se mostram adequados por esses dois critérios; a síntese dessas nanoestruturas podem ocorrer por diferentes processos, alguns deles diretamente sobre a superfície das membranas porosas, gerando uma grande variedade de geometrias nanoscópicas que têm as características indicadas em (a) através de processos em baixa temperatura, atendendo (b). Com relação ao critério (c), havia uma expectativa no início deste trabalho de que as variadas formas de óxido de cobre também pudessem apresentar um bom desempenho de emissão.

A verificação da adequação ao aspecto (c), para ambos os materiais, requer uma avaliação dos emissores após a integração ao dispositivo. Em outras palavras, o que se preci-

sa conhecer é a eficiência de emissão desses materiais após sua deposição por um determinado processo. Esta preocupação nasce, por exemplo, da constatação de que nanotubos oriundos de um mesmo lote demonstram desempenhos de emissão muito diferentes, dependendo dos processos de integração a que foram submetidos.

Diversas amostras foram confeccionadas para ambos os materiais. Houve variação de parâmetros nos processos de síntese, no caso dos óxidos de cobre, e deposição a fim de verificar possíveis consequências para as propriedades de emissão. A descrição dessas etapas de síntese e confecção de amostras é apresentada no próximo item.

4.2.1 Preparação das amostras de óxido de cobre

Foram preparadas dezenas de amostras com nanoestruturas de óxido de cobre. Dessas, 21 foram submetidas ao procedimento de medição de emissão de campo, enquanto outras foram caracterizadas por microscopia de varredura. A síntese das nanoestruturas de cobre foi realizada pela equipe do CTI Renato Archer usando diferentes rotas selecionadas na literatura ou propostas pelos colegas Vitor Renaux Hering, Thebano Emílio Santos e pelo orientador deste trabalho. Os três processos utilizados são descritos a seguir.

4.2.1.1 Síntese das nanoestruturas de óxido de cobre

Três rotas de síntese foram utilizadas para se obter as nanoestruturas de óxido de cobre:

d) *reações de superfície* – sínteses de nanoestruturas por reação de oxidação obtida pela imersão de substratos de cobre (ou de vidro com filme de cobre depositado) em solução aquosa contendo um agente oxidante. A reação ocorre em temperatura e pressão ambientes, e permite obter nanoestruturas com diferentes geometrias, dependendo dos parâmetros de processo. As reações empregadas foram baseadas em resultados da literatura (ZHANG, 2003; WEN, 2003);

e) reações em suspensão líquida – síntese de nanopartículas através de reações químicas promovidas em suspensões líquidas, usando reagentes diversos. As reações empregadas foram baseadas na literatura (CAO, 2003; CHANG, 2004; WANG, 2002, 2003; WU, 2004);

f) reação eletroquímica – processo pelo qual a reação de síntese é estimulada pela aplicação de um potencial a um substrato de cobre (ou de vidro com filme de cobre depositado) imerso em uma solução, o que leva ao crescimento das nanoestruturas sobre a superfície desse substrato (SHIN, 2003; HUANG, 2002). Este processo pode ser seletivo, se o substrato permitir a aplicação do potencial somente às áreas de interesse.

4.2.1.2 Nanoestruturas de óxido de cobre sobre substratos

Quatro diferentes substratos foram utilizados na preparação das amostras de óxido de cobre, a saber: i) chapa de cobre eletrolítico; ii) chapa de latão; iii) lâmina de silício e iv) lâmina de vidro. Os substratos foram cortados em pequenas peças, com dimensões próximas a 10 mm x 10 mm e com espessura entre 0,5 a 1 mm.

A presença de uma superfície de cobre é necessária nos processos de síntese em que o crescimento ocorre por reação de oxidação, como na rota (a), ou por reação eletroquímica, como no caso da rota (c). No caso dessas duas rotas, o cobre presente na superfície do substrato participa da reação de síntese, e o crescimento ocorre sobre a própria superfície de cobre. Em função disso, os substratos de vidro e silício (tipos iii e iv) tiveram uma das superfícies recoberta por um filme de cobre, com espessura entre 100 e 300 nm, depositado por processo de evaporação por feixe de elétrons (*e-beam*).

O substrato de latão, tipo (ii), foi utilizado na confecção de amostras com nanoestruturas sintetizadas pela rota (b), que independe da presença de cobre e da natureza do substrato. Nesse processo, a síntese ocorre em suspensão líquida, sem a presença do substrato. Após a homogeneização da solução, pequenos volumes dela são depositados sobre os substratos por técnica de gotejamento.

A deposição das nanoestruturas sobre superfícies condutoras é necessária para todos os casos, porque o processo de medição de emissão requer que o potencial aplicado seja distribuído sob a camada de nanoestruturas e também para que a corrente possa fluir uniformemente para todas as nanoestruturas.

Na Tabela 4.1 são resumidos os principais grupos de amostras produzidos por cada uma das rotas de síntese. Cabe reforçar que amostras de um mesmo grupo não são confeccionadas com as mesmas condições de processo; há variação de parâmetros como o tempo de deposição, a temperatura, o tipo e quantidade de reagentes, ou mesmo a realização de etapas de enxágue em água após a deposição. A Tabela 4.1 traz as características principais dos processos de síntese utilizados. Dados mais completos são apresentados por Mammana et al. (2007a) e Rocha et al. (2008), publicações assinadas também pelo autor.

Tabela 4.1. Principais características dos processos de síntese das amostras de óxido de cobre.

Rota de síntese	Grupo de amostras	Processo base	Nanoestrutura pretendida	Nº de amostras caracterizadas
Reação de superfície	CU104-QPT	Processo químico com hidróxido de sódio e persulfato de potássio (ZHANG, 2003)	nanofibras de $\text{Cu}(\text{OH})_2$	1
	CU204-QPS	Processo químico com hidróxido de sódio e persulfato de amônia (ZHANG, 2003)	Nanofibras de Cu	3
Reação eletroquímica	CU104-ELQ	Solução de ácido sulfúrico e sulfato de cobre (SHIN, 2003)	Cu com poros nanométricos	1
	CU104-ESD	Solução de ácido sulfúrico e sulfato de cobre (SHIN, 2003), com a adição de surfactante SDS	Cu com poros nanométricos	1
	CU104-AOT	Solução de ácido sulfúrico e sulfato de cobre (SHIN, 2003), com adição de surfactante AOT em p-xileno e cloreto de cobre	Nanofibras de CuO_2	5
Reação em suspensão	CU104-NOH	Processo químico com NH_4OH , NaOH e N_2H_4 . Foi usado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.	Nanofios de Cu_2O , usando $\text{Cu}(\text{OH})_2$ como modelo	5
	CU204-NOH	Processo químico com NH_4OH , NaOH, a 60°C (WANG, 2003). Foi usado $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.	Nanofios de CuO	7

Fonte: Adaptado de Mammana et al (2007a).

Como já dito, as amostras também foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura a fim de se averiguar as características morfológicas das nanoestruturas sintetizadas. Essa caracterização foi realizada pela colega Suelene Silva Mammana, usando as instalações do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron – LNLS. As imagens obtidas para algumas das amostras são apresentadas na Figura 4.6.

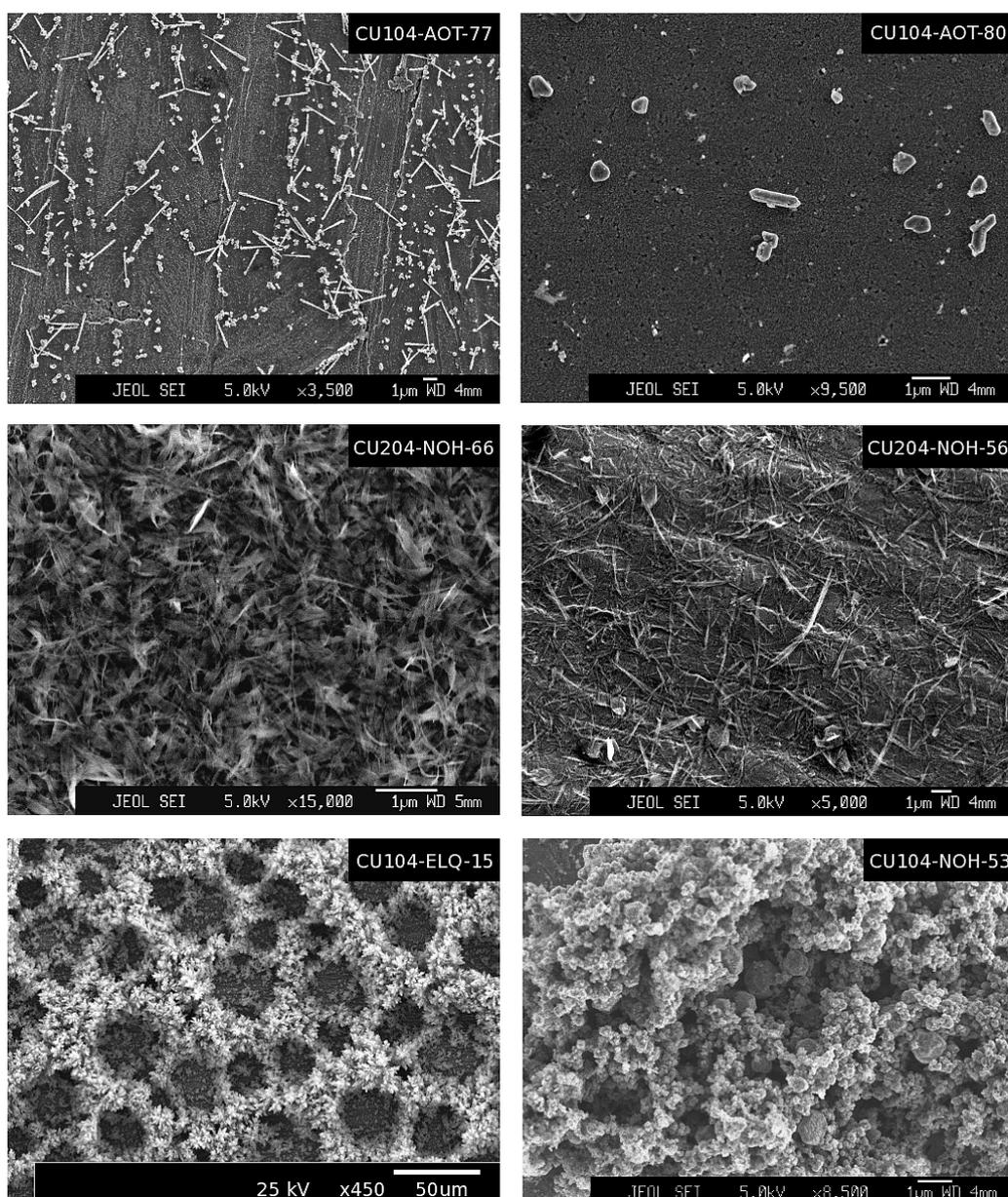


Figura 4.6 - Imagens de microscopia eletrônica de varredura de seis amostras, identificadas pelo código no canto superior direito das imagens.

Outras caracterizações, como a análise composicional das nanoestruturas foram planejadas para fases posteriores desse estudo.

4.2.2 Preparação das amostras de nanotubos de carbono

O segundo tipo de nanoestrutura avaliada neste trabalho são os nanotubos de carbono. No total, 23 amostras foram caracterizadas quanto às suas propriedades de emissão. A deposição dos nanotubos foi realizada por duas técnicas diferentes: i) eletroforese e ii) pulverização.

No processo de eletroforese a deposição dos nanotubos se dá a partir de uma suspensão dessas nanoestruturas em uma solução salina líquida. O substrato, contendo uma superfície condutora, e um contra eletrodo são imersos nessa solução, e uma diferença de potencial é criada entre esses dois. O campo elétrico resultante age sobre as cargas dispersas na solução e presentes sobre a superfície das nanoestruturas, que se movimentam de acordo com o campo e, por fim, depositam-se sobre a superfície polarizada do substrato (eletrodo positivo). Outros materiais dispersos na solução também acabam sendo depositados, como pode ser visto na Figura 4.7, que traz uma imagem da superfície da amostra CNT-ELT-07, obtida por microscopia de varredura realizada pela colega Suelene Silva Mammana. É notável a presença de estruturas com morfologia não compatível com a de nanotubos de carbono. Embora não tenha sido realizada uma análise composicional, pode-se sugerir que essas estruturas correspondem a depósitos do sal nitrato de magnésio ($Mg(NO_3)_2$), presentes no eletrólito.

O segundo método é bastante desprezioso. Trata-se da pulverização dos nanotubos sobre uma camada de cola condutora (cola prata). O espalhamento do material é feito manualmente, sem rigor quanto à densidade de nanotubos ou quanto à uniformidade da distribuição, uma vez que essa técnica foi empregada apenas com o objetivo de gerar um grupo de controle para a comparação com os resultados das amostras depositadas por eletroforese.

Quanto ao tipo e origem dos nanotubos, foram utilizados dois materiais: i) nanotubos de carbono de parede simples – NCPS (*single wall carbon nanotubes* – SWCNT), adquiridos da empresa Nanoledge, e ii) nanotubos não purificados e sintetizados no CTI por um processo de pirólise em reator de arco elétrico (MAMMANA, 2005; ROMERO, 2002), trabalho que contou com a colaboração de diversos colegas, incluindo este autor. O tipo (ii) foi utilizado tal como recolhido do reator (Figura 4.8), sem passar por processos de purificação e caracterização composicional. É razoável considerar que essa mistura seja composta tanto por NCPS quanto por nanotubos de carbono de paredes múltiplas – NCPM (*multi-wall carbon nanotubes* – MWCNT), fuligem, e até mesmo nanoestruturas de carbono em outras configurações.

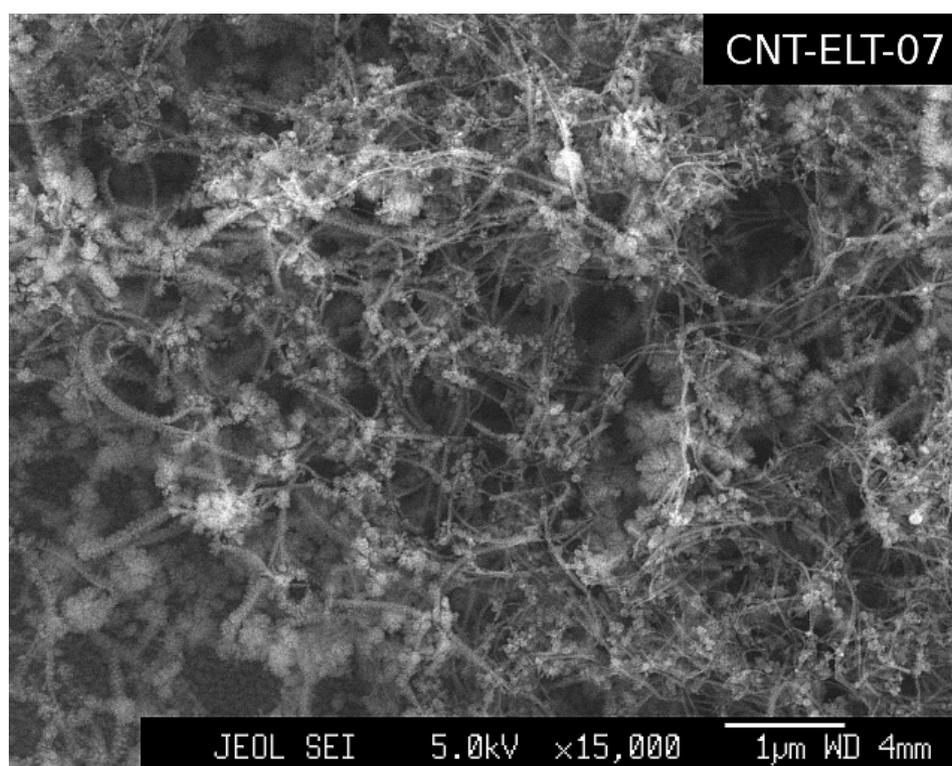


Figura 4.7 - Imagem de microscopia de varredura da superfície da amostra CNT-ELT-07, onde os nanotubos foram depositados pela técnica de eletroforese. Nota-se a presença de material depositado em meio aos nanotubos de carbono.



Figura 4.8 - Amostras de nanotubos de carbono.

Resumidamente, as amostras de nanotubos de carbono podem ser divididas em quatro grupos, apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Sumário das amostras de nanotubos de carbono.

Grupo	Descrição	Nº de amostras
CNT-ELT/S	NCPS depositados sobre o substrato pela técnica de eletroforese	17
CNT-ELT/M	Nanotubos não purificados depositados sobre o substrato pela técnica de eletroforese	1
CNT-GLU/S	NCPS depositados sobre o substrato pela técnica de pulverização sobre cola condutora	4
CNT-GLU/M	Nanotubos não purificados depositados sobre o substrato pela técnica de pulverização sobre cola condutora	1

4.3 Procedimento de medição

Nas próximas páginas o processo de medição de emissão de campo é descrito em detalhes, com base no procedimento adotado para as amostras de nanotubo de carbono,

cuja medição foi feita pelo autor, utilizando o mecanismo de deslocamento linear, com configuração esfera-plano. As medições das amostras de óxido de cobre foram realizadas pelo colaborador Thebano Emílio Santos, usando o mecanismo de rosca, com configuração capacitor plano. A descrição que segue traz comentários sobre a diferença entre os dois procedimentos, quando essas forem relevantes para o entendimento do processo de caracterização.

4.3.1 Procedimentos preliminares – limpeza e segurança

A adoção de procedimentos adequados para a manipulação das amostras e do sistema de medição é fundamental para evitar a contaminação da câmara e a consequente interferência nos resultados das medições. A presença de materiais como gordura da pele, poeira e particulados pode interferir no comportamento das amostras, tanto pela sua presença sobre as superfícies do ânodo e da amostra, quanto pela sua desgaseificação em vácuo. Os gases provenientes desses contaminantes podem ser adsorvidos na superfície dos emissores, levando à alteração da função trabalho, e consequentemente das propriedades de emissão. Outro problema relacionado à desgaseificação é o fato de se tornar uma relevante fonte de gases dentro da câmara de vácuo, a qual pode elevar substancialmente o tempo de bombeamento necessário para se alcançar a pressão-base das medições (HABLANIAN, 1997). Também não se deve menosprezar o fato de que a presença desses gases na região de medição pode contribuir para a ocorrência de descargas elétricas. Para evitar os problemas citados acima, procedimentos de manipulação e operação foram criados para minimizar a contaminação da câmara de vácuo, das amostras e dos mecanismos usados, a saber:

- Usar luvas de látex para a manipulação das amostras e peças que serão inseridas na câmara de vácuo, e para qualquer outro procedimento executado dentro da câmara;
- Usar avental de laboratório para cobrir as áreas expostas dos braços;
- Limpar a superfície da câmara de vácuo, principalmente nas regiões próximas

às flanges de acesso, com tecido embebido com álcool, afim de eliminar a poeira assentada;

- Limpar as ferramentas necessárias para a manipulação do mecanismo, assim como qualquer outra peça que necessite ser colocada no interior do sistema de vácuo;
- Seguir os procedimentos elaborados para o acionamento do sistema de vácuo, a quebra do vácuo e a abertura da câmara;
- Manter o módulo de medição acoplado à câmara de vácuo nos intervalos entre medições, a fim de garantir a limpeza das superfícies.

Com relação à segurança, o elemento crítico é a alta tensão empregada na medição, que chega a valores em torno de 5 kV. O protocolo criado para minimizar os riscos de acidente envolve os seguintes procedimentos:

- Desligar a fonte de tensão na ausência de um operador;
- Verificar o aterramento da bancada, da câmara de vácuo e demais componentes metálicos antes do início das medições;
- Isolar e sinalizar adequadamente os condutores de alta tensão;
- Realizar as medições somente com outra pessoa no local;
- Manipular o mecanismo de excursão somente com o gerador de função desligado (fonte sem tensão).

Essas precauções são tomadas durante todo o período de interação do usuário com o sistema de medição.

Os próximos itens descrevem as etapas de preparação do arranjo experimental, a saber: i) o carregamento da amostra; ii) a montagem do mecanismo de excursão; iii) a preparação do sistema de alimentação elétrica e coleta de dados e iv) o aciona-

mento do sistema de vácuo.

4.3.2 Carregamento da amostra

A base do porta amostras acomoda uma única amostra por vez, que deve ser posicionada aproximadamente no centro da base. A fixação pode ser obtida tanto por pressão (i) quanto por aderência (ii). No tipo (i) utilizam-se grampos de aço inox, que exercem força sobre a superfície, pressionando a amostra contra a base. No tipo (ii), a aderência é obtida com a aplicação de pequenas quantidades de cola condutora nas bordas da amostra. Em ambos os casos, o elemento de fixação deve estar o mais próximo possível das bordas da amostra, conforme mostrado na Figura 4.9, de modo a descartar qualquer influência desses elementos no processo de emissão.

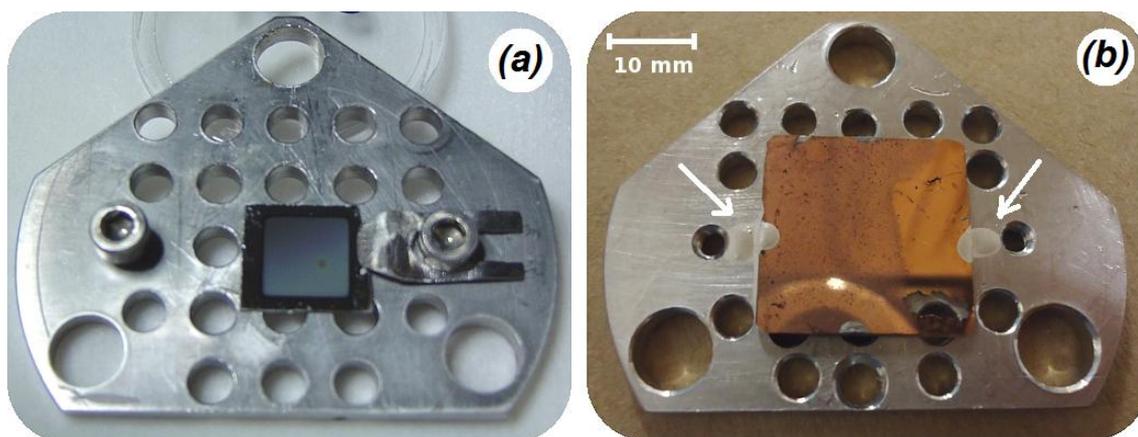


Figura 4.9 - Imagens das amostras posicionadas sobre a base, fixadas com grampos de inox (a) e cola condutora (b). Além de fixar, os elementos (a) e (b) também promovem contato elétrico com a superfície da amostra oposta à base.

É também fundamental que o elemento fixante promova o contato elétrico entre a base e a superfície da amostra, onde estão depositadas as nanoestruturas. Este contato deve sempre ser conferido, o que pode ser feito com o uso de um multímetro.

Após a fixação da amostra, a base deve ser acoplada às hastes de sustentação presentes do módulo. No momento desse acoplamento, o ânodo deve estar recuado o sufici-

ente para não entrar em contato com a superfície da amostra. Também é importante que sejam utilizadas as buchas e as anilhas isolantes, de modo a garantir a isolação elétrica da base em relação às hastes e ao restante do módulo. A fixação da base é feita com porcas, que devem ser rosqueadas em cada um dos eixos. Os detalhes dessa montagem são mostrados na Figura 4.10.

Por fim, é necessário conectar o fio condutor do passador de tensão e corrente à base. Isso é feito prendendo a ponta do fio condutor a um parafuso, que por sua vez é posicionado na borda da base (Figura 4.10-f).

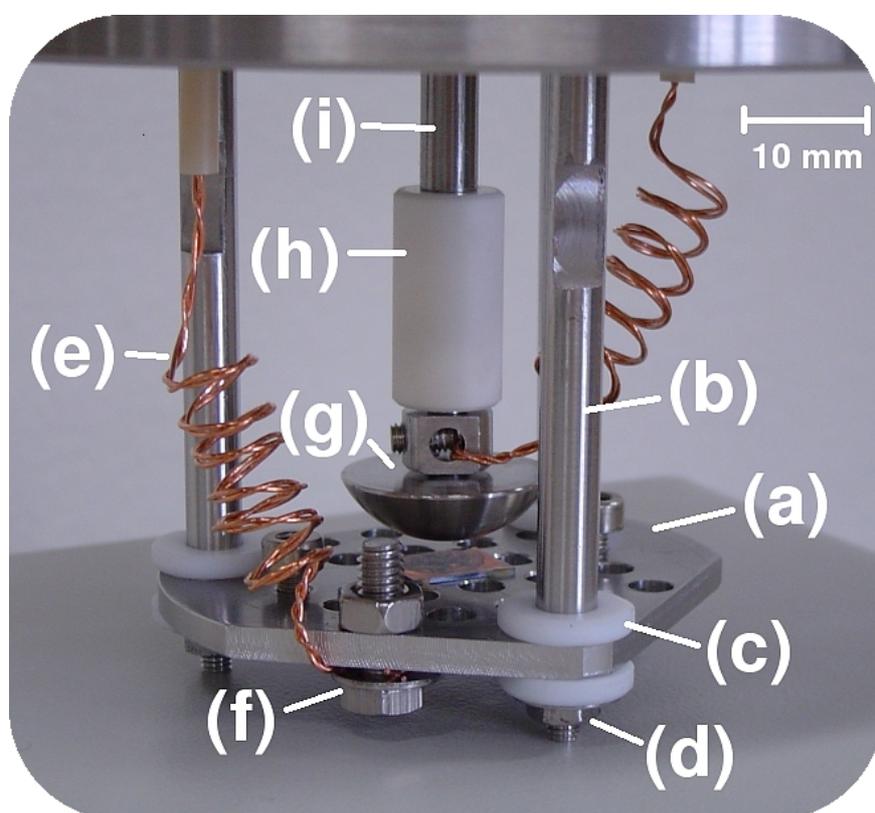


Figura 4.10 - Para ser recolocada no módulo, a base (a) deve ser acoplada aos eixos de sustentação (b). O uso de buchas e anilhas isolantes (c) na área de acoplamento garantem a isolação elétrica da base em relação aos eixos e demais componentes do módulo. Após a fixação da base com porcas (d), o filamento do passador de tensão e corrente (e) deve ser preso a ela (f). Nessa figura também podem ser vistos em detalhe o ânodo (g) e a cerâmica isolante (h).

4.3.3 Posicionamento do ânodo

O ajuste da posição do ânodo no dispositivo de deslocamento linear é realizado de modo arbitrário, uma vez que não é necessário conhecer a priori a distância entre este e a amostra. O ânodo é movimentado através da manipulação do micrômetro, e sua proximidade da amostra é acompanhada visualmente pelo operador, observando o conjunto contra uma fonte luminosa. A posição é considerada adequada quando apenas um filete de luz se interpõe entre o ânodo e a superfície da amostra (Figura 4.11).

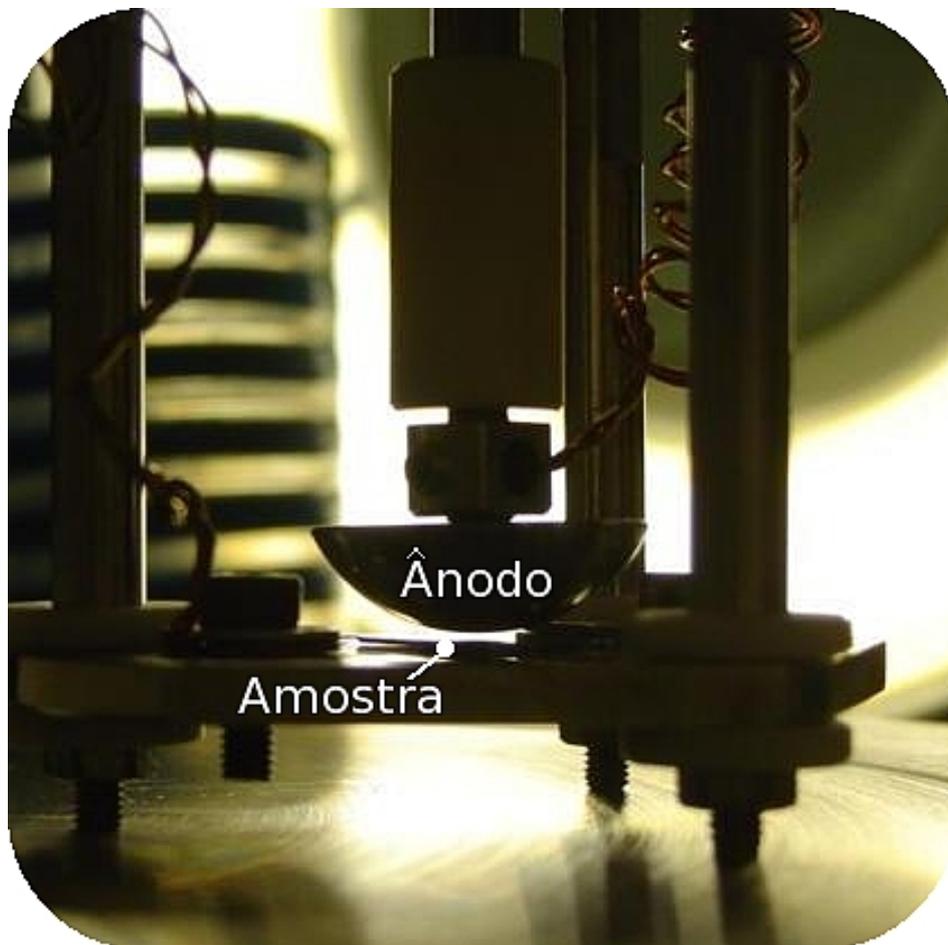


Figura 4.11 - O ânodo é posicionado de forma intuitiva, com o auxílio de uma fonte de luz. Espaçamentos na faixa de $50\ \mu\text{m}$ a $150\ \mu\text{m}$ são obtidos com esse procedimento.

É comum obter distâncias iniciais entre 50 μm e 150 μm por este procedimento, valores considerados adequados para o início das medições. Após este posicionamento visual, deve-se averiguar se não ocorreu contato entre os dois elementos, o que pode ser feito com o auxílio de um multímetro. Em caso positivo, a amostra deve ser reposicionada para evitar que a medição ocorra em um ponto onde a superfície foi alterada pelo contato indesejado. Se nenhum contato for detectado, o módulo pode ser acoplado à câmara de vácuo.

4.3.4 Posicionamento do módulo na câmara de vácuo

Após o posicionamento do ânodo, o módulo está pronto para ser acoplado à câmara de vácuo. Ele é colocado em uma derivação da câmara principal, permanecendo na posição vertical (Figura 4.5, pág. 58). A vedação se dá na superfície inferior da flange mestra do módulo, por meio de um anel de borracha nitrílica encaixado em um canal da flange da câmara (Figura 4.4-a, pág. 57). A diferença entre a pressão atmosférica e a pressão no interior da câmara após o início do bombeamento é suficiente para promover o esmagamento do anel e consolidar a selagem, sendo dispensável o uso de parafusos para fixar o módulo à câmara.

A folga entre os componentes internos do módulo e as paredes do tubo é suficiente para evitar um contato elétrico indesejável, mas este isolamento deve ser conferido após a montagem. O ânodo e o cátodo devem estar isolados entre si e das paredes da câmara de vácuo.

4.3.5 Montagem do sistema de polarização do cátodo

Dois equipamentos foram utilizados no sistema de polarização:

- fonte de alta tensão Spellman, modelo desconhecido, com tensão de saída na faixa de zero a 40 kV e corrente de zero amperes a 5 mA;
- gerador de função Hewlett Packard, modelo 8116A.

O contato elétrico com o passador de tensão e corrente é feito com um conector do tipo “banana”. Um resistor de $10\text{ M}\Omega$ (R_I) posicionada imediatamente antes do passador de tensão e corrente, atua como um limitador de corrente elétrica na ocorrência de um curto-circuito. Este resistor ajusta, também, a inclinação da reta de carga do sistema, fornecendo dados de corrente e tensão mais estáveis.

O gerador de função (GF), por sua vez, é usado para controlar e configurar o sinal de saída da fonte. Quando conectado aos terminais de entrada da fonte de alta tensão, desabilita os comandos do painel frontal, e a fonte passa a ser controlada pelo painel do GF. Além do ajuste do valor da tensão de saída, o GF também possibilita ajustar outros parâmetros, como a forma de onda e a frequência do sinal. As seguintes configurações são usadas nas medições: onda triangular, com razão cíclica de 50% e frequência entre 0,5 Hz e 1 Hz. A escolha desta faixa de frequências já foi discutida anteriormente no Capítulo 3.

O controle do valor da tensão de saída na fonte é feito pelo ajuste dos limites de tensão do canal de controle do GF. O limite inferior deve ser configurado em zero volts, o que faz com que a tensão na fonte tenda a voltar a zero ao fim de cada ciclo do sinal. Já o limite superior de tensão (V_{GF}) é usado para ajustar o valor de saída da fonte de tensão. Os valores comumente ajustados para V_{GF} estão na faixa de 0,05 V a 0,6 V, para obter tensões no ânodo de 500 V e 4 kV, respectivamente. O valor real da tensão na saída é acompanhado por um voltímetro analógico localizado no painel da fonte ou pelo osciloscópio usado na coleta de dados. Um diagrama esquemático do circuito de alimentação foi mostrado na Figura 3.5 (pág. 48).

4.3.6 Montagem do sistema de coleta de dados

A leitura e aquisição dos dados das medições foi realizada com um osciloscópio Agilent, modelo 54624A. Esse equipamento possui 4 canais de entrada de sinais, e permite o armazenamento dos dados em uma mídia removível (*floppy disk*).

Nas medições de emissão, o canal 1 é ligado ao ânodo e mede a tensão aplicada a este elemento (V_{an}), reforçando que, antes de chegar ao osciloscópio, esse sinal passa por uma ponta de prova de razão 1000:1. O canal 2 é conectado ao cátodo, e registra a queda de tensão em uma resistência de 27,6 k Ω (R_2). Esses dados da tensão em R_2 foram posteriormente tratados e convertidos em corrente de emissão (I_{em}).

4.3.7 Acionamento do sistema de vácuo

O arranjo experimental de medição conta com um sistema de alto vácuo para o bombeamento dos gases, cujo diagrama esquemático é apresentado na Figura 3.6 (pág. 49).

Os procedimentos para o acionamento e operação do sistema de bombeamento são protocolados pelos gestores técnicos do Laboratório de Processos, e devem ser seguidos com rigor de modo a evitar a contaminação da câmara ou mesmo a danificação dos equipamentos e acessórios. A pressão-base adotada para a realização das medições é de 8×10^{-7} mbar, ou menor. O tempo necessário para se alcançar esse valor não foi registrado de forma sistemática, mas sabe-se que depende do histórico de uso da câmara. Entre duas amostras medidas consecutivamente, esse tempo é de aproximadamente 40 minutos.

As etapas descritas até aqui se referem ao preparo do arranjo experimental para a medição. A seguir é descrito o procedimento de medição.

4.4 Procedimento de medição

4.4.1 Configuração do osciloscópio

Antes de iniciar a medição é necessário configurar o osciloscópio para a leitura e gravação dos dados. O modo de visualização adotado para o acompanhamento das medições foi o chamado “Modo XY”, no qual a tela se apresenta na forma de um plano de coordenadas (x, y), como mostrado na Figura 4.12. Neste modo, quatro retas de refe-

rência, mostradas na Figura 4.12, podem auxiliar a leitura e visualização dos dados. O cruzamento das retas de referência X_1 e Y_1 determina a coordenada (0,0), posicionada no canto esquerdo inferior da tela. As retas X_2 e Y_2 podem ser movimentadas pelo operador para auxiliar na leitura dos pontos sobre as retas X_1 e Y_1 , que representam, respectivamente, o eixo das abscissas (correspondente à tensão no ânodo - V_{an}), e o eixo das coordenadas (correspondente à queda de tensão na resistência R_2 - V_{R2}). O número de volts por divisão é comumente ajustado em 500 mV/divisão para ambos os eixos.

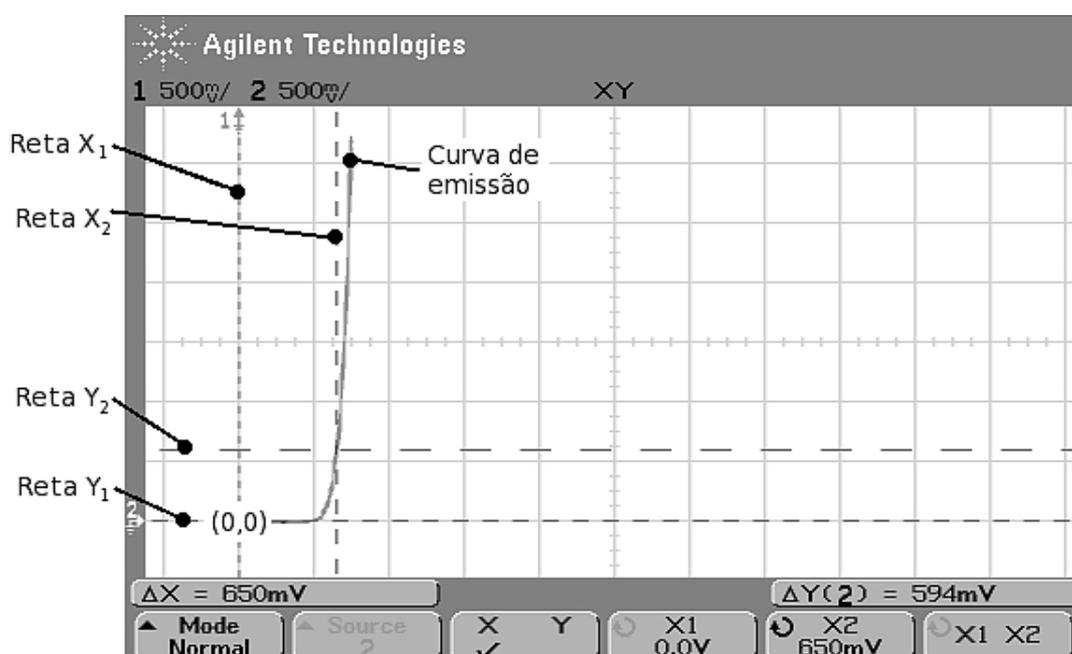


Figura 4.12 - Tela do osciloscópio configurado no modo XY, mostrando os eixos de referência e a curva de emissão de uma amostra que estava sendo caracterizada no momento da captura da imagem. As retas de referência X_1 e Y_1 são utilizadas como eixos de referência (abscissas e coordenadas, respectivamente), enquanto as retas X_2 e Y_2 são posicionadas arbitrariamente para auxiliar na leitura dos valores sobre os eixos de referência.

4.4.2 Acionamento do sistema de polarização

O acionamento do sistema de polarização começa pela configuração do gerador de função (GF). São ajustadas a frequência (0,5 Hz), a forma de onda (triangular) e a razão

cíclica (50%), assim como os níveis de tensão inferior e superior (V_{GF}) do canal de controle, ambos inicialmente em zero volts. A saída do GF deve ser mantida desabilitada até o momento da medição, o que garante que não há tensão na saída da fonte até o momento em que o operador esteja pronto para iniciar a medição.

O segundo passo é ligar a fonte de alta tensão. Apesar do GF estar desabilitado, é comum que ocorra um pico de tensão ao ligar a fonte, seguido da estabilização do sinal em zero volts.

4.4.3 Coleta dos dados

O processo de coleta de dados é iniciado habilitando-se o GF, e conseqüentemente a fonte de alta tensão. No primeiro momento nenhum sinal de emissão é registrado, pois V_{GF} está configurado com zero volts ($V_{GF} = 0$). Ao elevar o valor de V_{GF} , nota-se que a tensão máxima de saída da fonte também se eleva. A cada incremento de 0,01 V em V_{GF} , a tensão V_{an} sobe aproximadamente 100 V.

A tensão V_{an} deve ser elevada até o momento em que se observar um sinal de emissão, o que é visualizado na tela do osciloscópio na forma da curva característica mostrada na Figura 4.12. A tensão V_{an} deve então ser ajustada para que a altura da curva alcance valores próximos de 3 V ($\sim 0,1$ mA). Após a estabilização da curva, a aquisição de dados pode ser iniciada.

Os dados são coletados de dois modos: i) por registro visual, através de leitura na tela do osciloscópio, e ii) por registro eletrônico, através da gravação dos dados na mídia removível. No modo (i), o operador registra o valor de tensão V_{an} (eixo X_1 - coordenadas) correspondente à tensão V_{R2} de 600 mV (eixo Y_1 - abscissas). As retas de referência X_2 e Y_2 são posicionadas de modo a facilitar a leitura desses valores (Figura 4.12). A tensão de 600 mV em V_{R2} corresponde à uma corrente de emissão de aproximadamente 22 μ A, adotada arbitrariamente como a corrente de referência (I_{ref}) para o registro visual em tela para todas as amostras de nanotubos de carbono.

No caso do registro eletrônico (ii), todos os valores de V_{an} e V_{R2} da curva são gravados na mídia removível. A amostragem dessa colata é de 2000 pontos.

Finalizados esses registros, o gerador de função é desabilitado e a tensão V_{an} cai a zero volts novamente. Este é o momento de modificar a posição do ânodo para a realização de uma nova coleta de dados.

O deslocamento do ânodo é feito pelo manuseio do micrômetro, que possui precisão de passo de 2 micrometros. O valor do deslocamento é definido arbitrariamente pelo usuário em função do comportamento esperado e exibido pelas amostras. O incremento mínimo deve ser aquele que permita distinguir com clareza o deslocamento da curva em relação à sua posição anterior.

Ao habilitar novamente o GF, o que se observa, caso o ânodo tenha sido afastado do cátodo, é uma curva de emissão com altura reduzida em relação à observada anteriormente. Isso ocorre porque V_{an} está configurada para obter a curva de emissão na distância da coleta anterior, onde o ânodo e a amostra estavam mais próximos. O mesmo valor de V_{an} para uma distância maior resulta em um campo elétrico menor, e consequentemente em uma corrente de emissão menor. Assim, o operador deve ajustar o valor de V_{GF} para elevar V_{an} , de modo a obter uma curva de emissão com perfil semelhante à observada na coleta anterior, ou seja, com amplitude próxima de 3 V. Após isso, deve novamente realizar a coleta de dados, seguindo os procedimentos apresentados anteriormente. A mesma instrução deve ser observada para as coletas de dados posteriores.

Não há uma máxima de coletas para cada medição. Esse número depende do comportamento da amostra, da sua estabilidade, e do valor dos incrementos no deslocamento do ânodo. A título de exemplo, a Figura 4.13 traz o conjunto de 13 curvas obtidas para a amostra CNT-ELT-18.

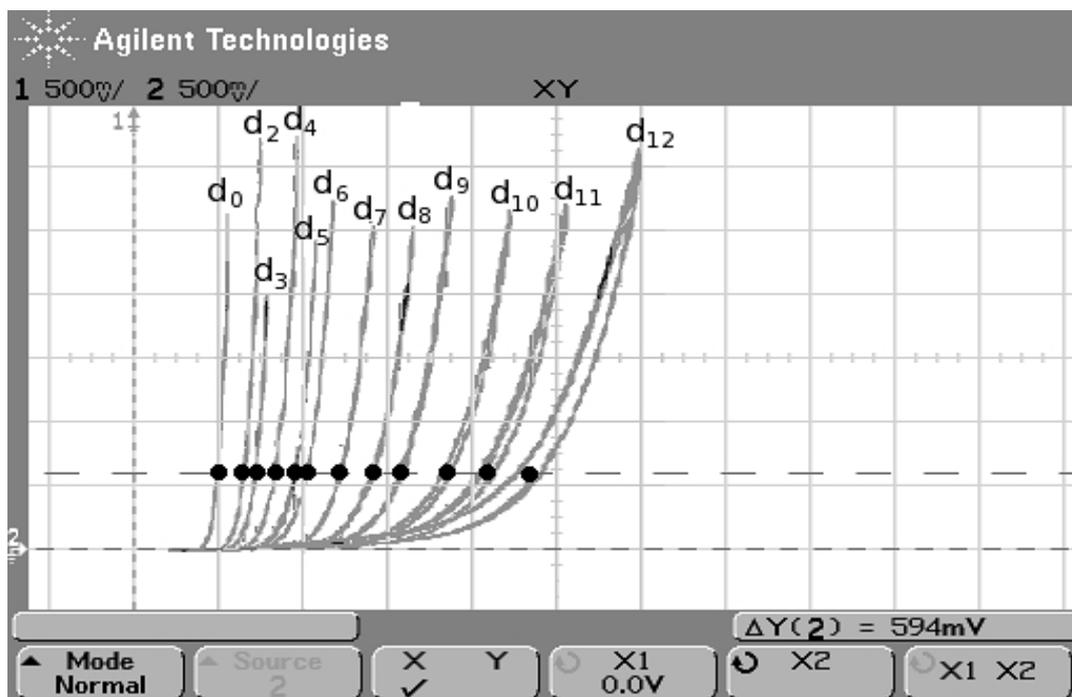


Figura 4.13 - Reprodução da tela osciloscópio mostrando as curvas obtidas na caracterização da amostras de nanotubos de carbono CNT-ELT-18.

4.4.4 Tratamento dos dados coletados

Os dados registrados em todas as coletas são organizados e tratados para que sejam geradas as quatro curvas de caracterização das amostras: i) tensão de limiar no ânodo em função da distância relativa ($V_{lim} \times d$); ii) corrente de emissão em função da tensão no ânodo ($I_{em} \times V_{an}$); iii) corrente de emissão em função do campo elétrico ($I_{em} \times E$); e iv) o diagrama F-N. Esses gráficos são explicados a seguir.

4.4.4.1 Diagrama $V_{lim} \times d$

Nos gráficos de tensão de limiar em função da distância nominal, $V_{lim} \times d$, é mostrada a relação da tensão necessária para produzir uma dada corrente de referência (I_{ref}) em função de cada distância entre ânodo e cátodo. Eles são usados para determinar o campo elétrico de emissão relacionado àquela corrente e também para determinar a

distância inicial entre o ânodo e a amostra.

Para todas as curvas é registrada a tensão de limiar (V_{lim}) para o valor de V_{R2} correspondente à corrente I_{ref} , adotada como referência para todas as coletas. Um exemplo dos dados coletados é apresentado na Tabela 4.3 onde constam os valores de V_{lim} registrados para cada uma das 13 coletas (ou seja, 13 curvas) da amostra CNT-ELT-18. Cabe reforçar também que em cada curva o ânodo estava deslocado a uma distância d_i de sua posição inicial d_0 , cuja posição absoluta em relação à amostra é desconhecida.

Tabela 4.3 - Dados coletados durante a medição da amostra CNT-ELT-18.

# Coleta	Distância nominal (d)[μm]	Tensão limiar (V_{lim}) [V] para obter uma corrente de 22 μA
1	0	500
2	20	525
3	50	650
4	70	725
5	100	825
6	130	950
7	150	1025
8	200	1225
9	250	1400
10	300	1575
11	400	1850
12	500	2100
13	600	2350

As informações da Tabela 4.3 podem ser usadas para a obtenção do campo elétrico necessário para obter a corrente de emissão correspondente. Isso é feito dispondo os dados em um gráfico $V_{lim} \times d$, como mostrado na Figura 4.14. O valor do campo elétrico é dado pelo coeficiente angular da reta de ajuste, admitindo-se que o modelo de capacitor plano seja válido para o arranjo experimental empregado (esfera-plano). Esta discussão sobre se esse modelo é válido ou não será aprofundada adiante.

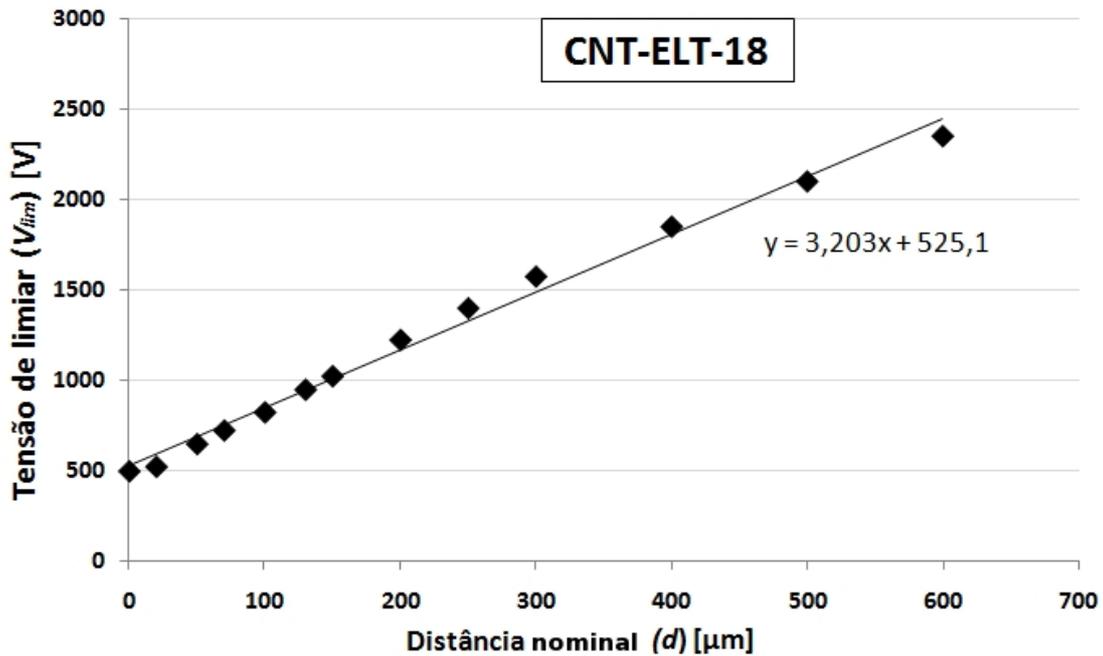


Figura 4.14 - Gráfico da tensão de limiar (V_{lim}) em função da distância nominal (d).

Além da informação sobre o campo elétrico, que no caso da Figura 4.14 é de $3,2 \text{ V}/\mu\text{m}$ para uma corrente de $22 \mu\text{A}$, outros dados podem ser obtidos. A partir deste gráfico também é possível determinar a posição real da amostra. Para tanto, a reta de ajuste deve ser extrapolada até que cruze o eixo das abscissas. A posição em que ocorrer este cruzamento indicará o fator de correção que deve ser somado à distância nominal para se obter a distância absoluta (d_A). No caso da amostra CNT-ELT-18, adotada como exemplo, a correção a ser efetuada é de $175 \mu\text{m}$, conforme mostra o ponto de cruzamento na Figura 4.15. Sabendo a posição real do ânodo em relação à amostra, é possível obter os gráficos da tensão de limiar em função da distância absoluta, mostrado na Figura 4.16. Essa correção será importante para a obtenção das curvas de corrente em função do campo elétrico, apresentadas mais a frente.

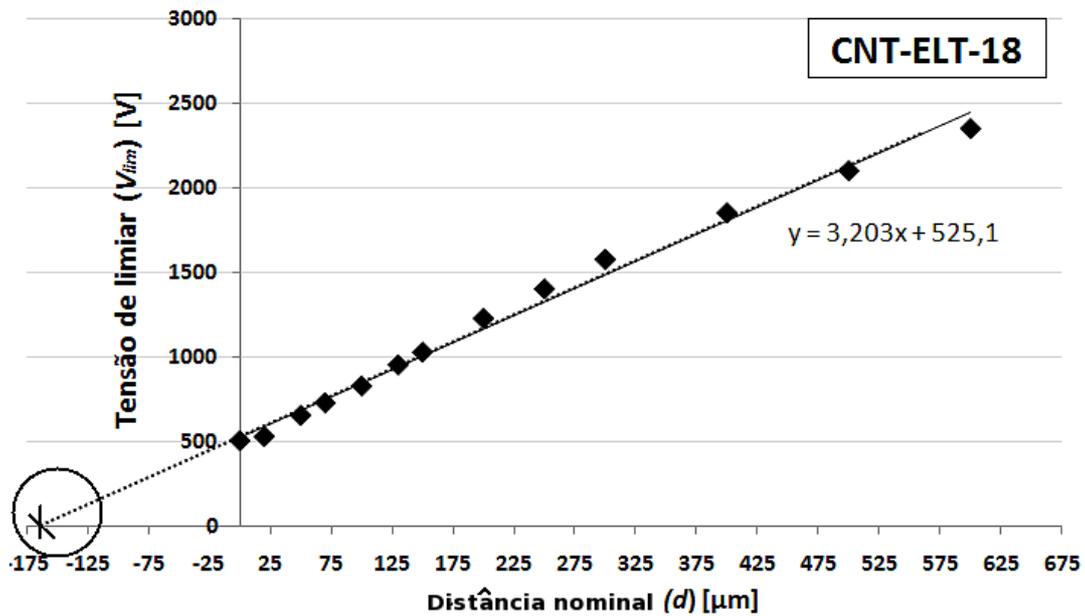


Figura 4.15 - É possível obter a distância inicial entre o ânodo e amostra através da extrapolação da reta de ajuste.

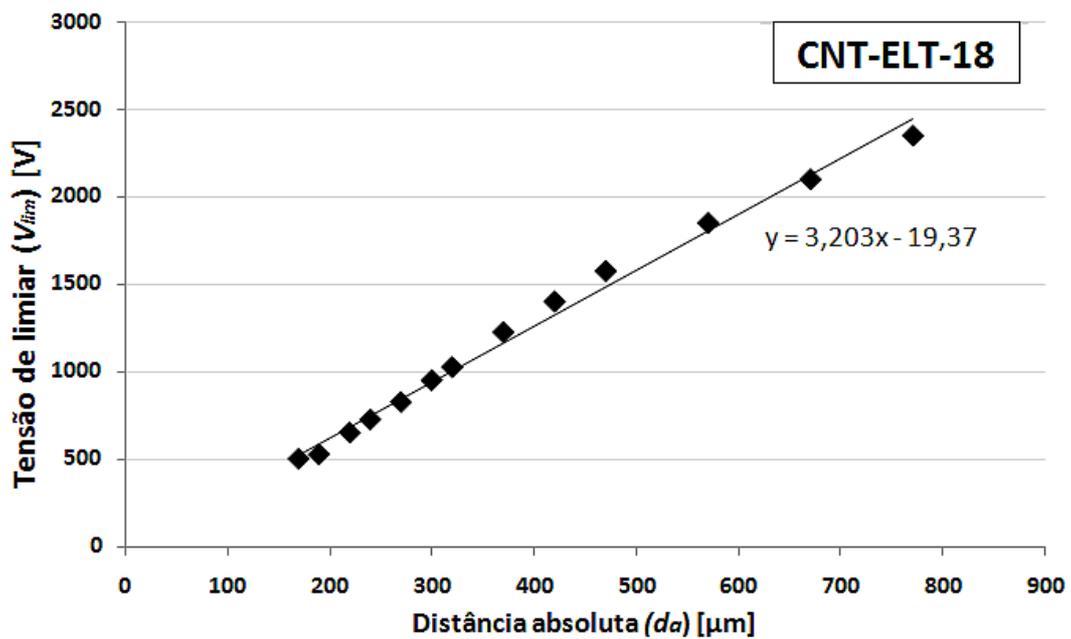


Figura 4.16 - Conhecendo a distância inicial entre cátodo e ânodo, é possível aplicar um fator de correção às distâncias, para obter o gráfico da tensão de limiar em função da distância absoluta.

4.4.4.2 Diagrama $I \times V$

Os gráficos da corrente de emissão em função da tensão no ânodo, $I_{em} \times V_{an}$, são criados com base nos registros eletrônicos de $V_{R2} \times V_{an}$, com amostragem de 2000 pontos para cada curva.

Esses dados são gravados no formato de uma tabela (csv), com três colunas: i) tempo, ii) V_1 e iii) V_2 . Os dados sobre tempo não são utilizados. A tensão V_1 refere-se a V_{an} e a tensão V_2 refere-se a V_{R2} . Sabendo que a resistência de R_2 é 27,6 k Ω , a corrente de emissão (I_{em}) pode ser calculada para todos os pontos da curva. O resultado é exemplificado no gráfico mostrado na Figura 4.17, que traz o conjunto de curvas $I_{em} \times V_{an}$ para todas as coletas de dados da amostra CNT-ELT-18. Cada curva corresponde a uma diferente distância nominal entre cátodo e ânodo.

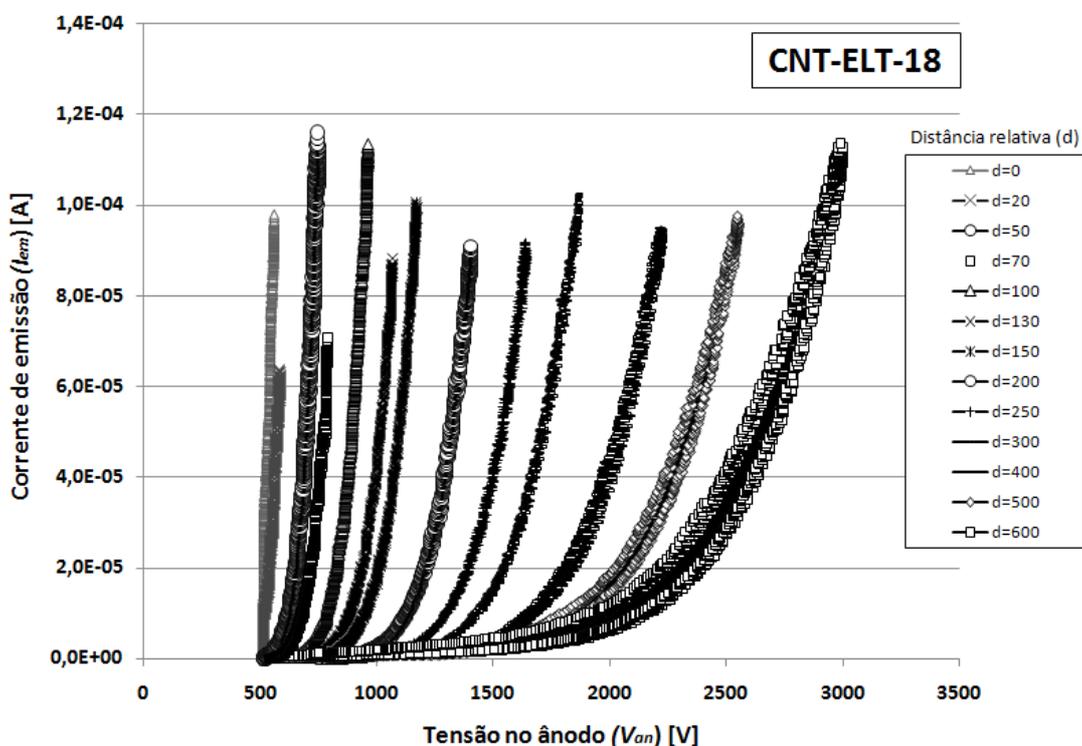


Figura 4.17 - Gráfico da corrente de emissão em função da tensão no ânodo ($I_{em} \times V_{an}$) para todas as coletas de dados da amostra CNT-ELT-18.

4.4.4.3 Diagrama $I \times E$

O valor do campo elétrico pode ser calculado para cada curva $I \times V$, uma vez que as distâncias absolutas (d_A) do ânodo em relação à amostra podem ser determinadas a partir das distâncias nominais, empregando-se o fator de correção obtido no gráfico $V_{lim} \times d$. O campo elétrico de emissão (E) é dado pela equação

$$E = \frac{V_{an}}{d_A} \quad (4.1)$$

Assumindo-se, novamente, que o modelo de capacitor plano é válido para o arranjo experimental esfera-plano.

Na Figura 4.18 são apresentadas as curvas $I_{em} \times E$ para todas as distâncias ânodo-cátodo adotadas na medição da amostra CNT-ELT-18.

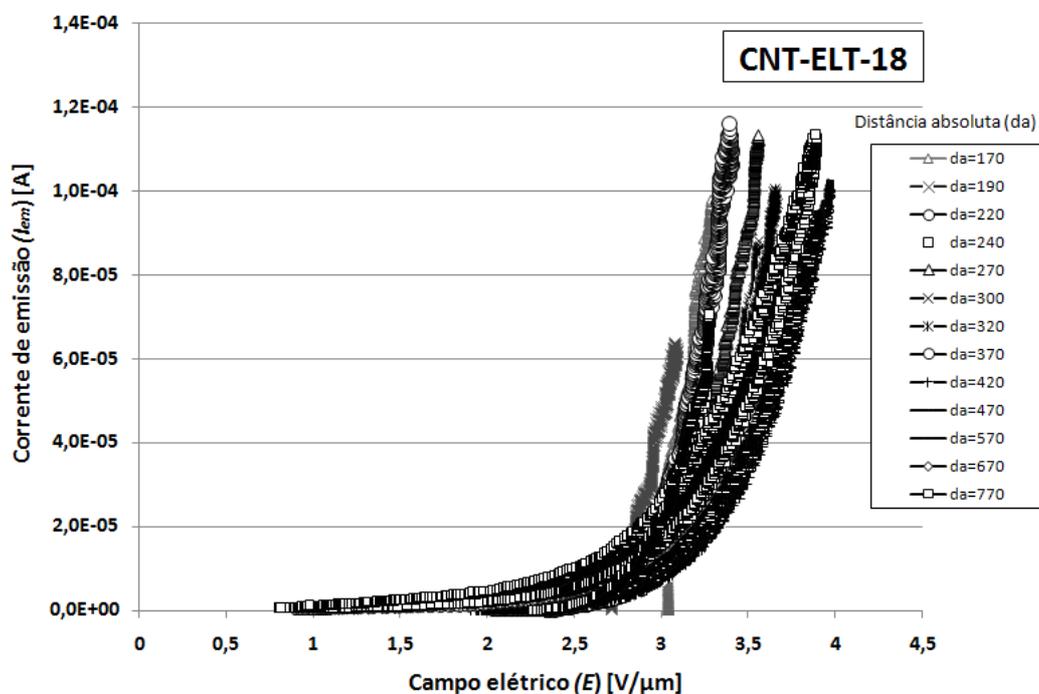


Figura 4.18 - Gráfico da corrente de emissão em função do campo elétrico ($I_{em} \times E$) para todas as tomadas de dados da amostra CNT-ELT-18.

O padrão de sobreposição das curvas mostra um certo espalhamento dos dados, que podem estar relacionados aos seguintes fatores: (i) à variação das propriedades do cátodo durante o processo de medida; (ii) à inadequação do modelo do capacitor plano; ou (iii) a uma não uniformidade na distribuição de emissores. Essas hipóteses serão discutidas com mais detalhes no próximo capítulo.

4.4.4.4 Diagrama de Fowler-Norheim (F-N)

Como já visto no Capítulo 2, pág. 32, o diagrama F-N permite avaliar se um determinado processo emissivo ocorre por conta do fenômeno de emissão de campo, em detrimento de outros mecanismos, como emissão termoiônica ou fotoemissão.

Um indicativo de que o fenômeno é dominado por emissão de campo é a possibilidade de se obter um bom ajuste de reta para os dados dispostos em um diagrama F-N, como é observado para as curvas mostradas na Figura 4.19.

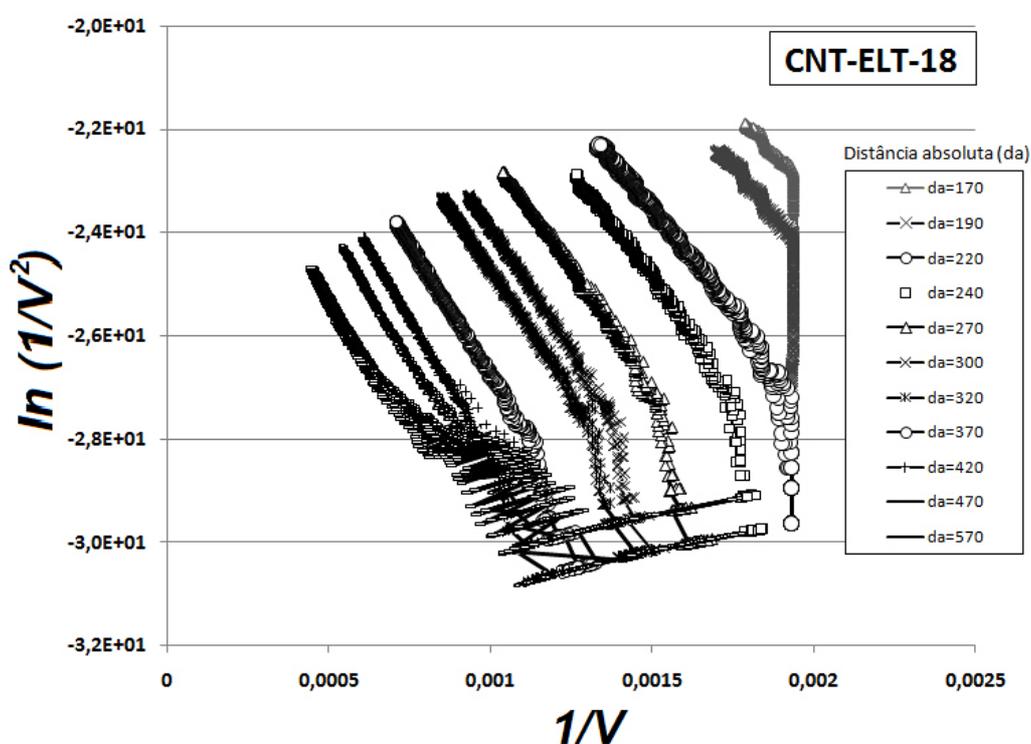


Figura 4.19 - Diagrama de Fowler-Nordheim obtido para a amostra CNT-ELT-18.

Se os dados não puderem ser ajustados por uma reta, é razoável assumir que outros fenômenos estão presentes. As hipóteses mais comuns para explicar a não linearidade dos dados são: (i) mecanismos não ôhmicos de condução de elétrons através dos materiais emissores, (ii) alta resistividade elétrica dos materiais emissores, (iii) densidades de corrente suficientemente grandes para produzir cargas espaciais na extremidade dos emissores, as quais resultam em blindagem do campo elétrico externo e (iv) contatos não ôhmicos entre os materiais emissores e o substrato.

5 RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO

Neste capítulo são discutidos os resultados obtidos a partir das medições de emissão de campo realizadas. Uma ênfase especial é dada à avaliação do método de curva de aproximação, buscando determinar em que condições este tipo de caracterização pode ser usada para a escolha de materiais emissores.

5.1 Síntese dos resultados das medições

Os resultados das medições de emissão de campo para todas as amostras caracterizadas constam das tabelas 5.1 e 5.2.

Tabela 5.1 - Síntese dos valores de campo de emissão obtidos para as amostras de nanotubos de carbono.

Processo de deposição	Material	Cod. Amostra	Campo de emissão (V/ μm)
Eletroforese	Nanotubo de carbono de paredes simples	CNT-ELT-01	7
		CNT-ELT-02	8
		CNT-ELT-03	7
		CNT-ELT-04	6
		CNT-ELT-05	7
		CNT-ELT-06	9
		CNT-ELT-07	8
		CNT-ELT-08	3
		CNT-ELT-09	4
		CNT-ELT-10	3
		CNT-ELT-11	10
		CNT-ELT-12	4
		CNT-ELT-13	7
		CNT-ELT-14	9
		CNT-ELT-15	9
		CNT-ELT-16	11
		CNT-ELT-17	12
		Mistura não purificada	CNT-ELT-18
Pulverização sobre cola prata	Nanotubo de carbono de paredes simples	CNT-GLU-01	1
		CNT-GLU-02	2
		CNT-GLU-03	1
		CNT-GLU-04	3
		Mistura não purificada	CNT-GLU-05

Tabela 5.2 - Síntese dos valores de campo de emissão obtidos para as amostras de óxido de cobre.

Processo de síntese/deposição		Cod. Amostra	Campo de emissão (V/μm)
Reação em suspensão	GRUPO 1	CU104-NOH-53A	11
		CU104-NOH-53B	6
		CU204-NOH-54	10
		CU204-NOH-55A	5
		CU204-NOH-55B	17
		CU204-NOH-56	22
	GRUPO 2: com etapas adicionais de enxágue	CU104-NOH-68	38
		CU104-NOH-69	20
		CU104-NOH-70	47
		CU204-NOH-62	41
		CU204-NOH-66	24
		CU104-NOH-67	38
Reação Eletroquímica (Grupo 3)	CU104-ELQ-15	21	
	CU104-ESD-16	22	
	CU104-AOT-77	18	
	CU104-AOT-80	20	
	CU104-AOT-83	33	
	CU104-AOT-84	26	
	CU104-AOT-85	22	
Síntese sobre superfície (Grupo 4)	CU204-QPT-12	32	
	CU204-QPS-24	29	
	CU204-QPS-29	42	
	CU204-QPS-32	26	

5.2 Resultados de emissão dos nanotubos de carbono

Na Figura 5.1 é mostrado um histograma que contém os dados de emissão de campo para todas as amostras de nanotubos de carbono submetidas ao processo de medição, onde foi empregado o mecanismo de deslocamento linear, com geometria esfera-plano para o ânodo e o cátodo. O eixo das abscissas traz os valores do campo elétrico (E) necessário para produzir uma corrente de referência (I_{ref}) de 22 μA. O eixo está dividido

em intervalos de $3 \text{ V}/\mu\text{m}$.

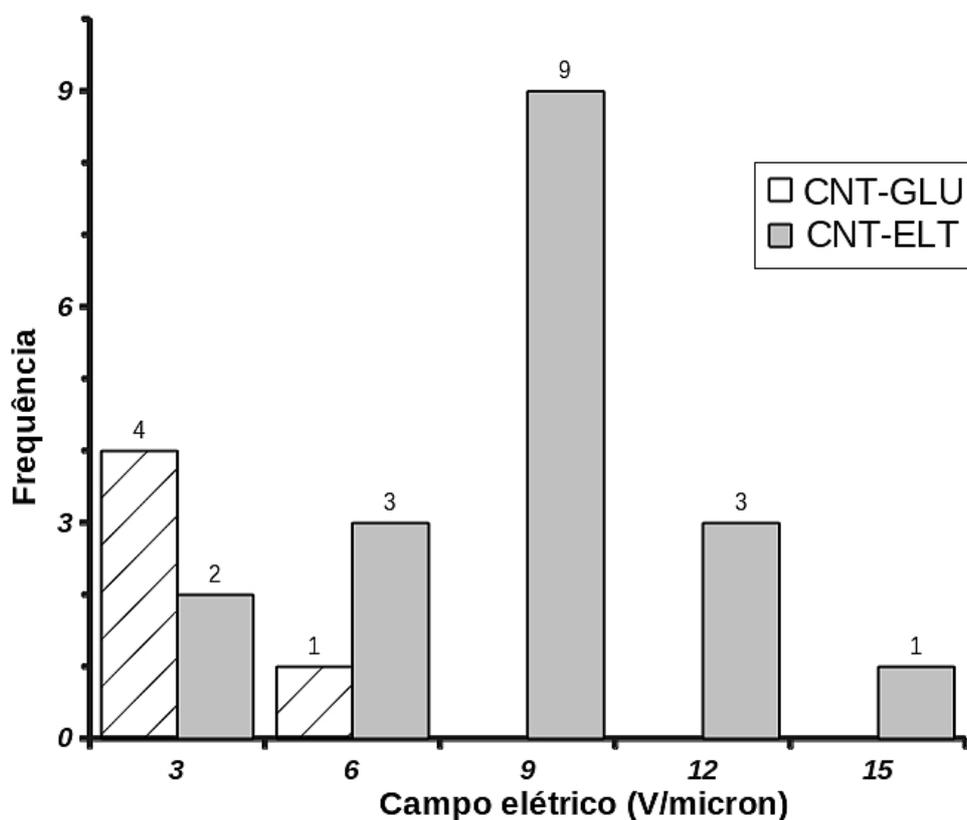


Figura 5.1 - Histograma das amostras que utilizam nanotubos de carbono como elementos emissores, mostrando a distribuição dos dois grupos de amostras analisados.

O histograma mostra que os valores de V_{lim} das amostras com nanotubos de carbono depositados pela técnica de eletroforese (CNT-ELT) estão distribuídos no intervalo de 1 a $15 \text{ V}/\mu\text{m}$, havendo uma concentração no intervalo de $7-9 \text{ V}/\mu\text{m}$, onde encontram-se 50% dos resultados.

Para as amostras de nanotubos depositados pela técnica de pulverização (CNT-GLU), nota-se que os valores de V_{lim} estão distribuídos no intervalo de 1 a $6 \text{ V}/\mu\text{m}$, apresentando uma concentração no intervalo de $1-3 \text{ V}/\mu\text{m}$ (80% das amostras).

As amostras do grupo CNT-GLU apresentaram os valores de campo de emissão mais

baixos, o que é coerente, dadas três características que as diferenciam das amostras obtidas por eletroforese: i) a ausência de impurezas de sal de magnésio no cátodo; ii) a boa aderência dos nanotubos à superfície polarizada, promovida pela cola condutora, e iii) a ausência de água no processo de confecção das amostras.

A característica (iii) é muito importante, uma vez que sabe-se que nanotubos oriundos de suspensões em água acabam por aderir integralmente à superfície do substrato, sem deixar extremidades expostas que possam gerar os efeitos de amplificação de campo desejáveis. Com relação à característica (i), as imagens obtidas por microscopia mostram que existe uma quantidade grande de estruturas que não são compatíveis com a morfologia de nanotubos, sendo razoável intuir que se tratam de contaminantes, possivelmente o nitrato de magnésio usado na suspensão eletroforética com o intuito de aumentar as cargas de superfície nos nanotubos (CHOI, 1996), tornando-os mais suscetíveis à ação do campo elétrico que promove a movimentação das nanopartículas dispersas na suspensão. Os experimentos realizados neste trabalho não permitem determinar se este contaminante pode ser responsabilizado pela perda de desempenho de emissão observada no caso do processo de eletroforese. No entanto, é plausível considerar a hipótese de que esse efeito advém de uma possível piora da qualidade do contato elétrico entre os nanotubos de carbono e o substrato condutor, ocasionada pela presença destes contaminantes. Esta afirmação precisaria ser testada.

Também não se pode descartar a hipótese de que o elemento contaminante esteja, ao contrário, exercendo o papel de um promotor de aderência. O movimento de deriva dos nanotubos quando em suspensão na solução, e sua conseqüente deposição na superfície, ocorre por conta da ação do campo criado sobre as cargas superficiais dessas nanoestruturas. Cessado o campo, três mecanismos podem promover a adesão dos nanotubos sobre o substrato: i) forças de van der Waals; ii) adesão mecânica, em função da rugosidade da superfície; e iii) a presença de uma substância que promova a aderência.

Seja como for, a aderência dessas nanoestruturas ao substrato não foi um dos parâme-

tros priorizados neste estudo. Em um primeiro momento, a preocupação era garantir um boa uniformidade de deposição. A minimização da contaminação observada e um melhor entendimento sobre a aderência serão alvos de estudos posteriores.

Tais características relacionadas à aderência e à contaminação com nitrato de magnésio não são observadas na técnica de pulverização sobre cola condutora. Pelo contrário, após a cura do componente polimérico da pasta, espera-se uma adesão consistente, da mesma forma que um efetivo contato elétrico com a base polarizada (no caso, a própria cola condutora), numa situação em que sempre estejam presentes extremidades expostas das nanoestruturas. Entretanto, a técnica de eletroforese ainda se mostra mais adequada à aplicação objeto deste estudo por conta da sua seletividade. No processo de eletroforese é possível aplicar o potencial elétrico apenas às camadas de interesse, ou seja, aquelas onde a deposição dos nanotubos é desejável. No caso das membranas porosas esta possibilidade sequer está condicionada a uma modificação da estrutura, uma vez que estas são constituídas de multicamadas condutoras isoladas. Ainda, dependendo do potencial aplicado, os nanotubos tanto podem ser atraídos, como é desejável no caso do cátodo, quanto repelidos, como necessário no caso da grade e das demais camadas intermediárias da membrana. Aliás, evitar a deposição de nanotubos nessas camadas intermediárias é fundamental porque tais depósitos podem provocar curto-circuitos, correntes de emissão parasíticas e interferência no chaveamento dos pixels.

Em relação à comparação dos valores de emissão de campo obtidos para os nanotubos de paredes simples (NCPS) e múltiplas (NCPM), o número pequeno de amostras desse segundo (duas amostras) não permite uma comparação com base estatística do desempenho observado para cada caso. No entanto, um dado que chama a atenção é o valor do campo de emissão relativamente baixo obtido para as amostras com nanotubos não purificados: 2 V/ μm para a deposição por pulverização e 4 V/ μm para a deposição por eletroforese. Esse resultado encoraja um estudo mais amplo para verificar o quanto o processo de purificação é necessário para garantir um bom desempenho des-

se elemento emissor.

5.3 Resultados de emissão dos óxidos de cobre

Os dados de campo de emissão obtidos a partir de amostras de óxido de cobre são apresentados através do histograma da Figura 5.2.

As amostras de óxidos de cobre foram divididas em quatro grupos, de acordo com as respectivas rotas de síntese. Os Grupos 1 e 2 são constituídos de amostras com nanoestruturas de óxido de cobre sintetizadas pelo processo de suspensão em solução líquida e transferidas para os substratos por meio de gotejamento. A diferença entre esses dois grupos está na etapa posterior à deposição: as amostras do Grupo 2 foram submetidas a três etapas de enxágue em água deionizada, o que não ocorreu para as amostras do Grupo 1.

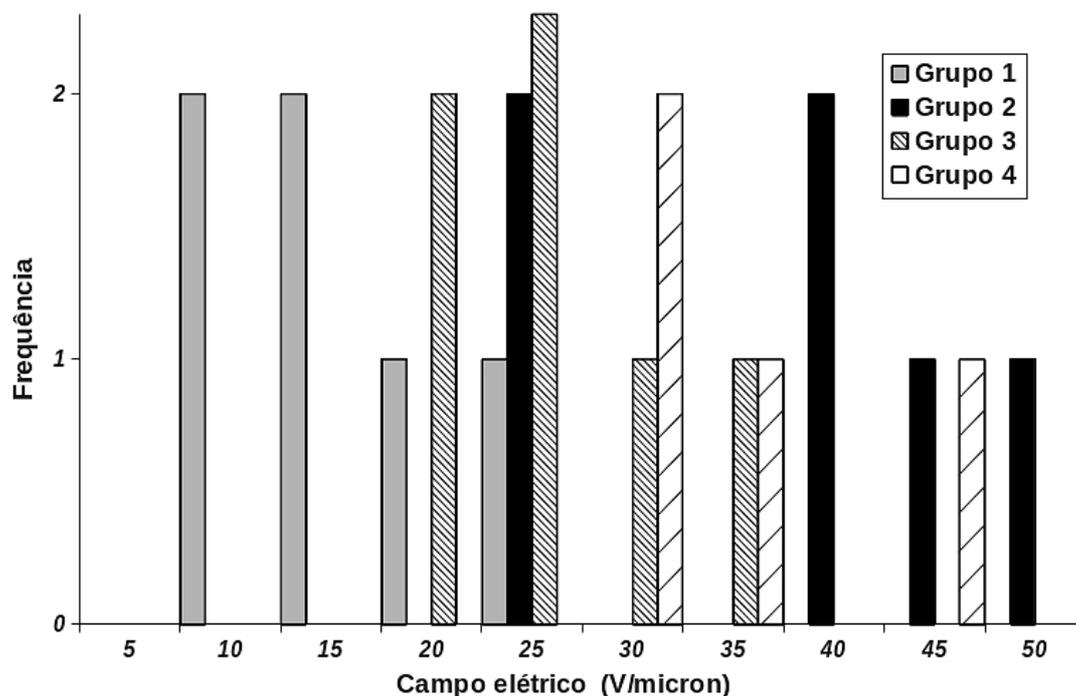


Figura 5.2 - Histograma das amostras que utilizam óxidos de cobre como elementos emissores, mostrando a distribuição dos quatro grupos de amostras analisados.

Nota-se claramente que os resultados desses dois grupos concentram-se em extremos diferentes do histograma. O Grupo 1 apresenta valores de campo de emissão menores, alguns deles abaixo de $10 \text{ V}/\mu\text{m}$. O valor médio de campo de emissão nesse grupo é de $11 \text{ V}/\mu\text{m}$. Em oposição, as amostras do Grupo 2 apresentam valores de campo de emissão altos, com a média em torno de $35 \text{ V}/\mu\text{m}$. Através desses dois grupos é possível inferir que etapas de enxágue após a deposição têm um efeito prejudicial sobre eficiência de emissão. Uma hipótese provável é que os sucessivos banhos acabem por retirar uma parcela das nanoestruturas depositadas, reduzindo a densidade de emissores sobre a superfície do cátodo. Esta hipótese é especialmente atraente porque, diferentemente do processo em que a síntese ocorre a partir da própria superfície do substrato, não se espera uma aderência consistente das nanoestruturas depositadas por gotejamento. Outras hipóteses poderiam ser formuladas, requerendo estabelecer os métodos para verificá-las.

O grupo 3 corresponde às amostras cujas nanoestruturas foram sintetizadas diretamente sobre uma superfície de cobre por reação eletroquímica. Os valores de campo de emissão medidos estão em torno de $23 \text{ V}/\mu\text{m}$. Esse grupo ficou caracterizado pelo emprego de surfactantes – AOT e SDS – nas soluções de síntese. No Grupo 4 encontram-se as amostras cujas nanoestruturas foram formadas por meio de reações de oxidação, também sobre uma superfície de cobre. O campo de emissão médio obtido para as amostras desse grupo é de $32 \text{ V}/\mu\text{m}$.

Os dados obtidos nas medições mostram que futuros esforços de investigação desse tipo de nanoestrutura precisam ser orientados à síntese em suspensão líquida, cujas amostras apresentaram os valores de campo de emissão mais baixos. Em relação aos demais processos, cabe um estudo para compreender porque os campos de emissão são tão altos, dado que, do ponto de vista da morfologia, tais estruturas mostravam-se promissoras para a aplicação como emissores. Caberia uma análise composicional para determinar a natureza dessas estruturas, bem como uma caracterização elétrica de sua

condutividade. Se estas nanoestruturas forem isolantes, é possível que os valores obtidos das medições refiram-se à emissão da própria camada de cobre na superfície do substrato. De fato, valores de campo de emissão na faixa de 28 a 40 V/ μm foram obtidos pelo candidato ao medir a emissão de elétrons a partir de placas de cobre nú, sem qualquer nanoestrutura depositada. Esses valores são bastante próximos daqueles medidos para a maioria das amostras dos grupos 2, 3 e 4, indicando que a presença de nanoestruturas, constatada por microscopia eletrônica, não está contribuindo para uma melhor emissão de elétrons.

5.4 Avaliação do método da curva de aproximação

Os resultados obtidos a partir deste exercício do método científico corroboram, com ressalvas, para uma conclusão positiva acerca do uso do método da curva de aproximação como ferramenta de seleção de nanoestruturas para aplicação em dispositivos emissores de elétrons.

Os valores obtidos pelo MCA para as amostras de nanotubos de carbono pulverizados sobre cola condutora estão dentro do intervalo esperado e frequentemente divulgado na literatura, na faixa de 1 a 3 V/ μm , para geometrias e dimensões semelhantes de diodo (DIMITRIJEVIC, 1999). O MCA também permitiu observar o impacto dos processos de deposição sobre as propriedades de emissão de materiais já bem conhecidos. Por exemplo, no caso dos nanotubos de carbono foi possível identificar claramente uma diferença de desempenho de emissão entre nanotubos pulverizados e nanotubos depositados por eletroforese. Da mesma forma, o MCA permitiu observar o prejuízo às propriedades de emissão das amostras de óxido de cobre causado por etapas posteriores de enxágue.

O MCA também é uma técnica intrinsecamente não destrutiva, salvo a rara ocorrência de descargas ou de danos provocados pela manipulação inadequada dos mecanismos. Isso permite que, após as medições de emissão, as amostras sejam submetidas a processos de caracterização para verificar se houve alterações nas superfícies.

Por conta destas constatações, a análise do método é positiva, sendo possível concluir que ele é bastante adequado para avaliações das propriedades de emissão de nanoestruturas visando a integração em dispositivos práticos.

5.5 Avaliação do mecanismo de deslocamento linear

O dispositivo de deslocamento linear, utilizado na medição das amostras de nanotubos de carbono, se mostrou uma solução adequada para a realização das medições. Foram apresentadas inúmeras vantagens em relação ao mecanismo anterior, principalmente em termos da manutenção dos parâmetros de medição (e.g. pressão, composição dos gases residuais e contaminação da superfície), do tempo de realização das medições, da conveniência para o usuário e da quantidade de pontos experimentais viáveis de serem coletados. Essas características foram amplamente discutidas no capítulo de Materiais e Métodos (pág. 45), e é possível afirmar que sua aplicação prática correspondeu às expectativas do projeto, indicando um exercício adequado do método de engenharia subjacente.

Evidentemente, há pontos que precisam ser aprimorados. Notou-se, por exemplo, que o mecanismo de mola, responsável pelo acoplamento mecânico do eixo do ânodo ao eixo do micrômetro, ainda introduz movimentos irregulares no deslocamento do ânodo, embora muito menores que os observados no mecanismo de flange. Esse é um efeito esporádico, e ocorre principalmente quando o sentido do movimento é invertido. Averiguou-se que esse movimento irregular provém da própria montagem do mecanismo de acoplamento e do dispositivo de vedação dinâmica, que possuem folgas que acarretam nesse efeito. De fato, à época do projeto, optou-se por uma montagem simples, de baixa complexidade, em função de restrições relacionadas ao prazo disponível para a realização das medições e aos recursos orçamentários.

Um cuidado adotado para mitigar a influência desse efeito foi realizar o deslocamento do ânodo em um único sentido para cada medição. De forma geral, esta restrição não trouxe impedimentos ou maiores prejuízos à qualidade do procedimento de medição.

Aprimoramentos também são necessários nos passadores de tensão e corrente, que recentemente apresentaram vazamentos, e no sistema de fixação e polarização das amostras. O mais correto seria o emprego de passadores comerciais, mas as restrições orçamentárias à época não permitiram esta aquisição.

Uma terceira versão do sistema de medição está em vias de ser construída, e trará aprimoramentos para contornar as dificuldades citadas acima. A excursão do ânodo será realizada com o uso de um mecanismo de deslocamento linear adquirido comercialmente, apropriado para sistemas de ultra alto vácuo, com vedações metálicas e a opção de controlar a excursão com um motor de passo. Esse dispositivo permite incrementos de posição em ambos sentidos do movimento. Também serão utilizados passadores de tensão e corrente comerciais e com engate adequados para cabos de alta tensão. Como item novo, será introduzido um porta amostras giratório, que permitirá medir diferentes amostras consecutivamente, sem a necessidade de abrir a câmara de vácuo. Também é planejado o uso de um engate que permitirá trabalhar com diferentes geometrias de ânodo, já visando a realização de trabalhos para avaliar a influência da geometria desse eletrodo no fenômeno de emissão mensurado.

A geometria do ânodo está intimamente ligada ao modelo teórico adotado para a realização das medições. Em seguida, apresenta-se uma avaliação do modelo adotado neste trabalho.

5.6 Limite de validade do modelo subjacente ao MCA

A interpretação de dados no MCA se baseia no modelo eletrostático de um capacitor plano, no qual cátodo e ânodo são vistos como placas planas posicionadas paralelamente uma à outra, separadas por uma distância d , e em vácuo, sendo que o ânodo, em geral, tem uma área menor do que a do cátodo.

A questão é saber se esta é uma boa aproximação para os arranjos experimentais adotados neste trabalho, seja para uma configuração em que ânodo e cátodo são planos

(mecanismo de rosca) ou uma configuração em que o ânodo é uma esfera e o cátodo é plano (mecanismo de deslocamento linear).

Se a aproximação por um capacitor plano fosse boa, todas as curvas $V \times d$ deveriam poder ser ajustadas adequadamente por uma reta. No entanto, os dados experimentais obtidos mostram que é possível encontrar duas situações no conjunto de amostras avaliado. A Figura 5.3 mostra curvas $V \times d$ experimentais que se comportam bastante linearmente, podendo ser ajustadas por uma reta. Ao mesmo tempo, a Figura 5.4 mostra curvas $V \times d$ que não se comportam linearmente, apresentando uma concavidade negativa. Este efeito ocorre tanto amostras caracterizadas com o mecanismo de rosca (capacitor plano), quanto pelo dispositivo de deslocamento linear (esfera-plano). Embora a ocorrência deste comportamento não linear (concavidade) seja menos comum, a mesma coloca em cheque a ideia de modelar os arranjos como capacitores planos.

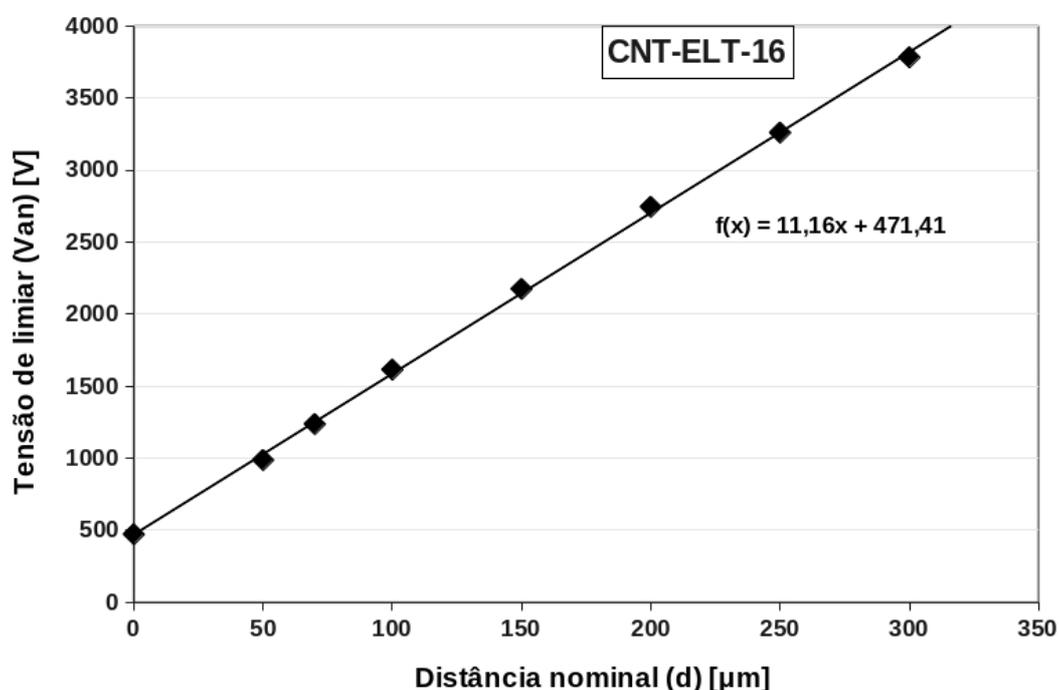


Figura 5.3 - Exemplo de curva $V \times d$ com dados experimentais da amostra CNT-ELT-16. Nota-se que os pontos acompanham satisfatoriamente a reta de ajuste, permitindo que o valor do campo elétrico seja obtido através do coeficiente angular da reta de ajuste.

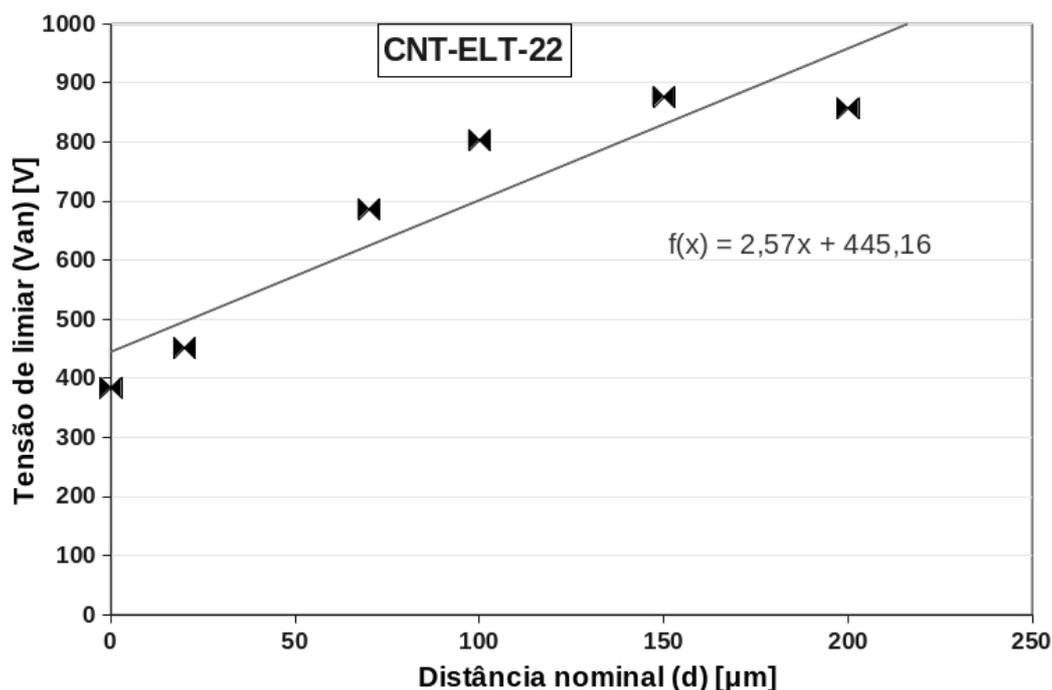


Figura 5.4 - Exemplo de gráfico $V \times d$ construído com dados experimentais da amostra CNT-ELT-22. Nota-se claramente que os pontos não podem ser ajustados por uma reta. Essa amostra não foi incluída ao grupo analisado neste trabalho pela grande incerteza sobre o valor do campo de emissão.

A melhor forma de responder esta questão é simular o comportamento do MCA, integrando a densidade de corrente em toda a superfície da amostra através da equação de Fowler-Nordheim. É necessário levar em conta a distribuição do campo elétrico para diferentes distâncias entre ânodo e cátodo, em ambas as geometrias dos arranjos experimentais explorados neste trabalho (capacitor plano e esfera-plano).

5.6.1 Simulação para ânodo e cátodo planos

Uma situação compatível com o arranjo experimental em que as superfícies do ânodo e do cátodo são planas e posicionadas paralelamente foi estudada por Mammana et al. (2004). Através do cálculo numérico do campo em uma configuração em que o cátodo é plano e o ânodo é um cone truncado de área menor (Figura 4.13), Mammana et al mostram que o capacitor plano é uma excelente aproximação para distâncias entre

ânodo e cátodo menores do que 1/3 do diâmetro do ânodo. Para distâncias maiores, é razoável esperar um desvio do comportamento linear pelo fato do ânodo ser menor do que o cátodo. Mesmo assim, a aproximação por um capacitor plano ainda é aceitável, permitindo que o campo elétrico F na superfície da amostra seja dado pela equação (2.6), pág. 32. Assim sendo, a simulação mostra também que os pontos dispostos nos gráficos $V \times d$ podem ser ajustados por uma reta do tipo $y = a + bx$. Nestas condições, o coeficiente angular desta reta corresponderia ao valor do campo elétrico aplicado à superfície da amostra.

5.6.2 Simulação para esfera-plano

Uma abordagem semelhante à adotada por Mammana é necessária para verificar se o modelo do capacitor plano poderia ser empregado no MCA. No caso de um modelo esfera-plano, a determinação da distribuição de campo na superfície da amostra pode ser baseada na expressão derivada por Dall'Agnol e Mammana (2009) através do método de carga imagem, dada por

$$E_r(r, z) = a V_{an} r \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\xi_i}{[(z - z_i)^2 + r^2]^{3/2}} - \frac{\xi_i}{[(z + z_i)^2 + r^2]^{3/2}} \quad (5.1)$$

$$E_z(r, z) = a V_{an} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{\xi_i (z - z_i)}{[(z - z_i)^2 + r^2]^{3/2}} - \frac{\xi_i (z + z_i)}{[(z + z_i)^2 + r^2]^{3/2}} \quad (5.2)$$

Onde a é o raio da esfera, V_{an} é o potencial aplicado, r é a coordenada radial na superfície do cátodo, e z é a coordenada espacial. E_r e E_z são, respectivamente, as componentes radial e espacial do campo elétrico formado. As equações foram reduzidas por Dall'Agnol et al (2010) de forma a fornecer apenas o campo elétrico na superfície do cátodo, que pode ser expresso por

$$E_r(r) = a V_{an} \sum_{i=0}^{\infty} \frac{2 \xi_i z_i}{(r^2 + z_i^2)^{3/2}} \quad (5.3)$$

Nesse caso, o valor do campo elétrico passa a ser dependente de quatro variáveis: i) o raio da esfera (a); ii) o potencial aplicado (V_{an}), iii) a coordenada radial na superfície do cátodo (r) e iv) a distância entre a esfera e o plano (d), implícita no termo z_i , conforme as definições feitas por Dall'Agnol et al (2010).

Nessa configuração de campo, há uma concentração da corrente de emissão nas regiões imediatamente abaixo do ânodo, porque ali o campo é mais intenso, mas há também alguma contribuição de elétrons vindos de áreas além do limite do capacitor.

Partindo da equação (5.3) o colaborador Dall'Agnol fez um cálculo da corrente de emissão, simulando curvas $I \times V$ para diferentes distâncias entre o ânodo esférico e o cátodo plano, considerando que toda a superfície do cátodo tinha propriedades de emissão distribuídas uniformemente ao longo da área. Estas curvas $I \times V$ são mostradas na Figura 5.5.

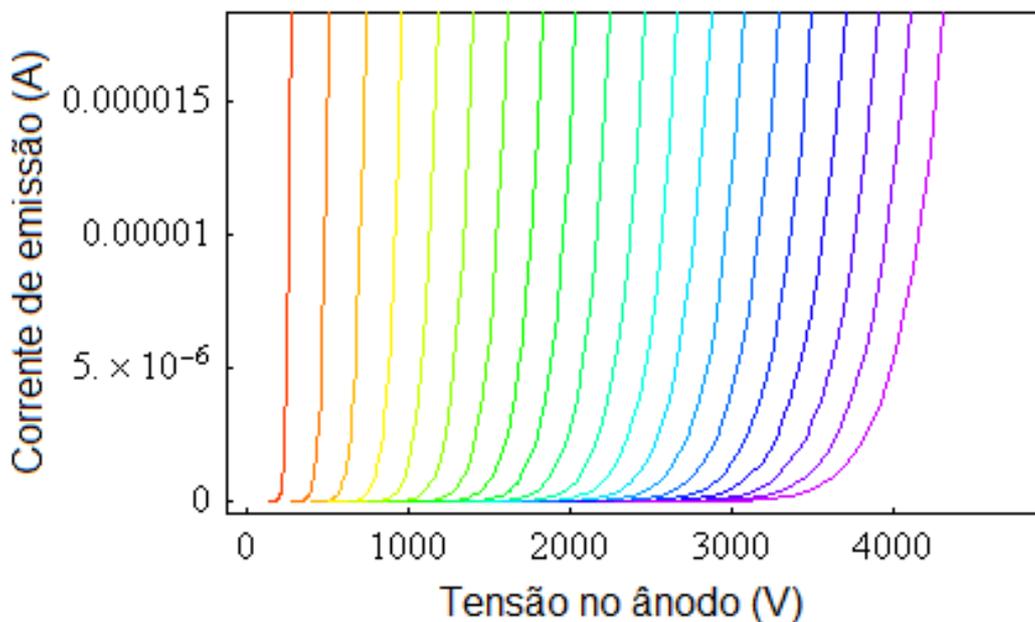


Figura 5.5 - Simulação de curvas $I \times V$ usando parâmetros típicos dos arranjos experimentais para a configuração esfera-plano. Gráfico elaborado por Fernando Dall'Agnol.

Também foi possível simular a curva $V \times d$ associada a um modelo esfera-plano, empregando um procedimento semelhante ao experimental. O gráfico $V \times d$ obtido é bastante linear e pode ser visto na Figura 5.6. Na verdade, esse gráfico apresenta uma concavidade negativa praticamente imperceptível, devida à geometria esfera-plano. No entanto esta concavidade não é suficientemente grande para explicar o que é observado experimentalmente em dados como o da Figura 5.7.

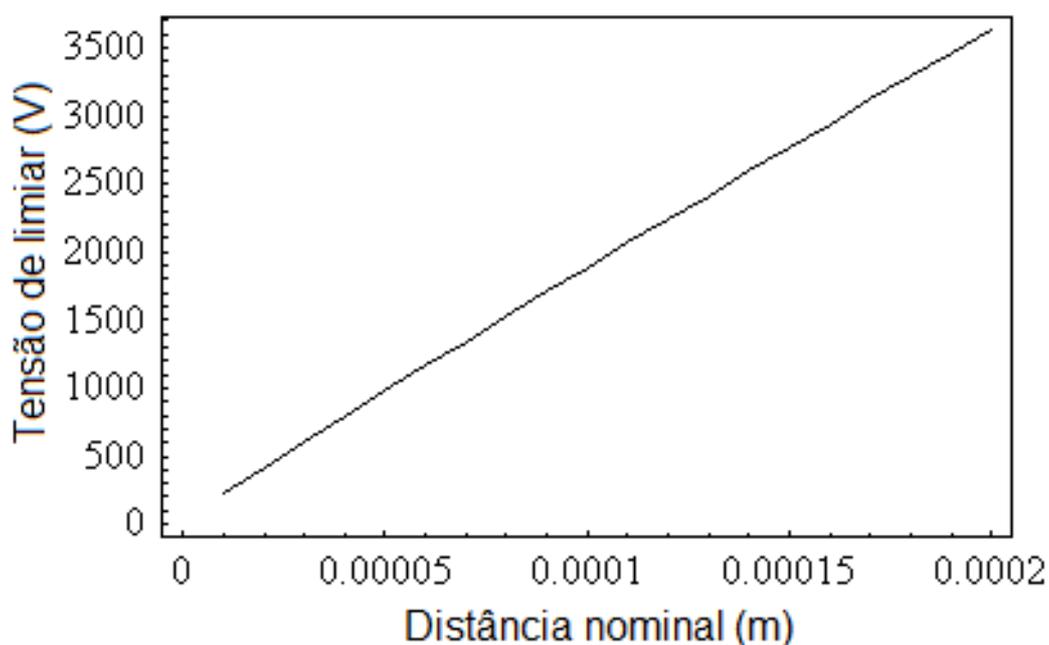


Figura 5.6 - Gráfico $V \times d$ obtido a partir das curvas $I \times V$ simuladas, apresentadas na Figura 5.5, mostrando um comportamento muito próximo do linear. Gráfico elaborado por Fernando Dall'Agnol.

Portanto, a partir desta simulação, pode-se dizer que é correta a afirmação de que o arranjo experimental com anodo esférico e catodo plano pode ser modelado como se fosse um capacitor plano com campo dado pela Eq. (2.6), pág. 32. Em outras palavras, é preciso avaliar outras hipóteses que expliquem o efeito de concavidade negativa presente em algumas amostras analisadas.

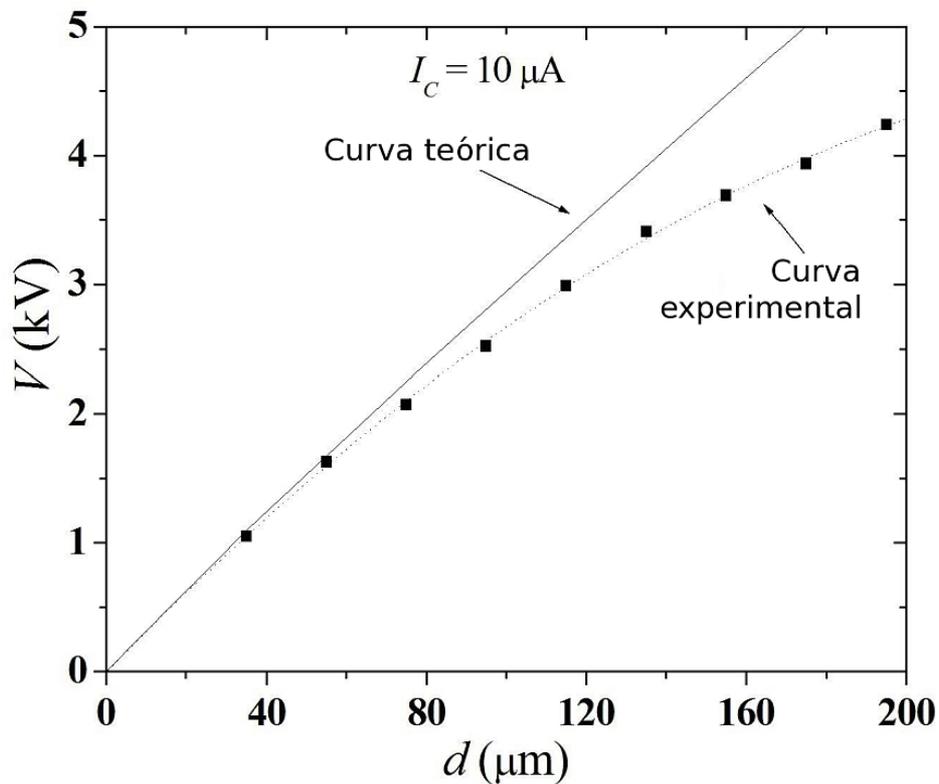


Figura 5.7 - Gráfico $V \times d$ elaborado com dados experimentais, mostrando como o comportamento experimental, em alguns poucos casos, difere do esperado para um sistema capacitor plano teórico.

Fonte: Dall'Agnol et al. (2010).

5.6.3 Considerações sobre a concavidade negativa das curvas $V \times d$

Uma vez que as simulações mostraram que o modelo de capacitor plano pode ser empregado com sucesso tanto em arranjos experimentais do tipo capacitor plano quanto do tipo esfera-plano, é necessário entender por que muitas curvas experimentais $V \times d$ apresentam um comportamento não linear com concavidade negativa, como a apresentada na Figura 5.7.

Essa avaliação foi realizada por Dall'Agnol et al (2010), que considerou diferentes hipóteses para explicar este tipo de comportamento, a saber:

- 1) **Trajectoria dos elétrons:** como se sabe, os elétrons não seguem as linhas de cam-

po dado que têm massa finita diferente de zero. Portanto alguns elétrons podem não ser diretamente absorvidos pelo ânodo, um efeito que varia com a distância entre o ânodo e o cátodo. No entanto, as simulações mostram que este efeito é desprezível nas geometrias consideradas.

- 2) **Efeito de resistências parasitas em série com os emissores:** segundo as simulações discutidas por Dall'Agnol et al (2010), a resistência necessária para produzir uma concavidade negativa compatível com os dados experimentais seria exageradamente alta e desvios notórios do comportamento de $I \times V$ deveriam estar presentes, o que não é observado experimentalmente, portanto esta hipótese pode ser descartada.
- 3) **Efeito das cargas espaciais:** como se sabe, as cargas espaciais promovem a blindagem do campo elétrico na superfície da ponta emissora. As simulações, entretanto, mostram que a corrente de emissão é muito baixa para gerar uma blindagem significativa do campo na extremidade do emissor, descartando esta hipótese.

Dentre todas as hipóteses avaliadas por Dall'Agnol et al (2010), a que teve maior sucesso em explicar o efeito de concavidade negativa presente em alguns gráficos $V \times d$ foi aquela que leva em conta a não uniformidade dos emissores presentes na amostra. Uma simulação do MCA semelhante à discutida na pág. 99 mostrou que a concavidade observada experimentalmente pode ser explicada pela não uniformidade de emissores no cátodo. Se houverem emissores na periferia da amostra com desempenho melhor do que os emissores presentes logo abaixo do ânodo, os cálculos mostram que concavidades semelhantes às da Figura 5.7 devem ocorrer. Segundo as simulações, esta concavidade depende da posição do ânodo com relação a estes emissores e também da proximidade entre eles. Segundo Dall'Agnol et al (2010), o máximo da concavidade negativa ocorre quando o emissor que se sobressai está separado do eixo de simetria por uma distância correspondente a 15% do raio do ânodo

Portanto, pode-se concluir que o método MCA é particularmente útil para amostras que apresentem uma distribuição uniforme de emissores, podendo ocorrer situações em que a curva $V(x, d)$ apresenta concavidade negativa, impedindo que os dados sejam aproveitados.

6 CONCLUSÕES

O candidato concebeu, projetou e construiu um novo tipo de aparato para a caracterização de emissores de elétrons. Este aparato foi utilizado para selecionar materiais a serem integrados em dispositivos de emissão de campo do tipo membrana porosa. Esta seleção resultou na escolha dos nanotubos de carbono depositados por eletroforese, tendo a integração deste material num protótipo de *display* de emissão de campo redundado em excelentes imagens em termos da uniformidade.

Além disso, este trabalho mostrou que o modelo de capacitor plano, usado no contexto do MCA, falha para alguns tipos de amostras, nas quais a uniformidade de emissores é baixa, havendo concentração de emissores de melhor desempenho fora do eixo principal do ânodo. Este trabalho identificou as condições em que este problema acontece.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABOUT-ELECTRONICS. **Here it is: SED TV from Canon, Toshiba**. Artigo publico em 4 out. 2006. Disponível em: <<http://www.about-electronics.eu/2006/10/04/here-it-is-sed-tv-from-canon-toshiba/>>. Acessado em: 15 dez. 2010.

AMARATUNGA, G. A. J. et al. Nitrogen containing hydrogenated amorphous carbon for thin film field emission cathodes. **Applied Physics Letters**, v. 68, n. 18, p. 2529-2531, April 1996.

BERNHARDT, A. F. et al. Arrays of field emission cathode structures with sub-300 nm gates. **Journal of Vacuum Science and Techonology B**, v.18, n. 3, p. 1212-1215, May 2000.

BONARD, J. M. et. al. Field emission from carbon nanotubes: the first five years. **Solid State Electronics**, v. 45, n. 6, p. 893-917, June 2001.

BUSCH, G.; SCHADE, H. Foundations of electron theory of metal. In: _____ (Ed.). **Lectures on solid state physics** - International series in natural philosophy. New York: Pergamon Press, 1976. chapter E, p. 156-195.

CANON. **Notice regarding liquidation of subsidiary**. Notícia em site de divulgação institucional. Publicado em 12 ago. 2010. Disponível em: <<http://www.canon.com/news/2010/aug18e.html>>. Acessado em: 15 dez. 2010.

CAO, M. et al. A controllable synthetic route to Cu, CuO₂ and CuO nanotubes and nanorods. **Chemical Communications**, n. 15, p. 1884-1885, August 2003.

CHANG, T. H. P. et al. Electron beam technology – SEM to microcolumn. **Microelectronic Engineering**, v. 32, n. 1-4, p. 113-130, September 1996.

- CHANG, Y., ZENG, H. C. Controlled synthesis and self-assembly of single-crystalline CuO nanorods and nanoribbons. **Crystal Growth & Design**, v. 4, n. 2, p. 397-402, March 2004.
- CHEN, J et al. A cold cathode lighting element prototype. **Ultramicroscopy**, v. 95, n. 1-4, p. 81-84, May 2003.
- CHOI, J. O. et al. Field emission properties of diamond-like carbon films made by novel laser evaporation technique. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v. 16, n. 3, p. 1199-1201, May 1998.
- CHOI, W. B. et al. Electrophoresis deposition of carbon nanotubes for triode-type field emission display. **Applied Physics Letters**, v. 78, n. 11, p. 1547-1549, March 2001.
- CHOI, W. B. et al. Field emission from diamond coated molybdenum field emitters. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v. 13, n. 3, p. 2050-2055, May 1996.
- DALLAGNOL, F. F. ; MAMMANA, V. P. Solution for the electric potential distribution produced by sphere-plane electrodes using the method of images. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 31, n. 3, p. 3503-1:9, setembro 2009.
- DALLAGNOL, F. F. et al. Method to obtain nonuniformity information from field emission behavior. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 28, n. 3, p. 441-449, May/June 2010.
- DEGASPERI, F. T. et al. Calculation of the vacuum pressure gradient in field emission displays. **Surface and Coatings Technology**, v. 146-147, p. 513-521, September/October 2001.
- DIMITRIJEVIC, S. et al. Electron emission from films of carbon nanotubes and ta-C coated nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 75, n. 17, p. 2680-2682, October 1999.

- ENGELSEN, D. D. **Survey of Display Technologies**. Seminário apresentado no Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer em fev. 2007. Campinas, 2007.
- ENGELSEN, D. D. The temptation of field emission displays. **Physics Procedia**, v. 1, n. 1, p. 355-365, August 2008.
- FENG, Z. et al. Electron emission from chemical vapor deposited diamond and amorphous carbon films observed with a simple field emission device. **Journal of Materials Research**, v. 10, n.7, p. 1585-1588, July 1995.
- FORBES, R. G. Refining the application of Fowler-Nordheim theory. **Ultramicroscopy**, v. 79, n. 1-4, p. 11-23, September 1999.
- FORREST, R. D. et al. A study of electron field emission as a function of film thickness from amorphous carbon films. **Applied Physics Letters**, v. 73, n. 25, p. 3784-3786, December 1998.
- FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L. W. Electron emission in intense fields. **Proceedings of the Royal Society of London A**, v. 119, n. 781, p. 173-181, March 1928.
- FRIGOT, P. E. et al. Development and testing of a field-emission neutraliser for micro-electric propulsion. In: INTERNATIONAL ELECTRIC PROPULSION CONFERENCE, 30., 2007, Florence, Italy. **Proceedings of the 30th International Electric Propulsion Conference**, Florence: IEPC, 2007, p. 171.1-171.6. Disponível em: <<http://sgc.engin.umich.edu/erps/>>. Acessado em: 15 dez. 2010.
- GIVARGIZOV, E. I. et al. Cold emission from the single-crystalline microparticle of diamond on a Si tip. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v. 14, n. 3, p. 2030-2033, May 1996a.
- GIVARGIZOV, E. I. et al. Growth of diamond particles on sharpened silicon tips for field emission. **Diamond and Related Materials**, v. 5, n. 9, p. 938-942, July 1996b.

- GIVARGIZOV, E. I. et al. Fabrication of field emission display prototype based on Si field emission arrays with diamond coating. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v. 15, n. 2, p. 450-453, March 1997.
- GOMER, R. Theory of field emission. In: _____ (Ed.). **Field emission and field ionization**. New York: Harvard University Press, 1961. chapter 1, p. 1-31. ISBN (1563961245).
- GOOD, R. H.; MÜLLER, E. W. Field emission in electron emission gas discharge. In: _____ (Ed.). **Handbuch der physik**. Berlin: Springer-Verlag, 1956. chapter 2, p. 176-231.
- GRÖNING, O. et al. Field emitted electron energy distribution from nitrogen-containing diamond-like carbon. **Applied Physics Letters**, v. 71, n. 16, p. 2253-2255, October 1997.
- HABLANIAN, M. H. Vacuum Systems. In: _____ (Ed.). **High vacuum technology - a practical guide**. New York: Marcel Dekker, Inc., 1997. chapter 4, p. 77-134. ISBN (0-8247-9834-1).
- HEER, W. A.; CHÂTELEIN, A.; UGARTE, D. A carbon nanotube field emission electron source. **Science**, v. 270, n. 5239, p. 1179-1180, November 1995.
- HIMPSEL, F. J. et al. Quantum photoyield of diamond (111) - stable negative-affinity emitter. **Physical Review B - Condensed Matter**, v. 20, n. 2, p. 624-627, July 1979.
- HOYT, R.; FORWARD, R. The terminator tether: autonomous deorbitof LEO spacecraft for space debris mitigation. In: AEROSPACE SCIENCES MEETING & EXHIBIT, 38., Reno, Nevada, 2000. **Proceedings of the 38th Aerospace Sciences Meeting & Exhibit**. Reno: AIAA, 2000. p AIAA-00-O329. Disponível em: <<http://www.tethers.com/papers/TTReno00.pdf>>. Acessado em: 15 dez. 2010.

- HUANG, L. et al. Cuprite nanowires by electrodeposition from lyotropic reverse hexagonal liquid crystalline phase. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 2, p. 876-880, February 2002.
- IJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v. 354, n. 6348, p. 56-58, November 1991.
- IJIMA, S.; ICHIHASHI, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. **Nature**, v. 363, n.6430, p. 603-605, June 1993.
- ION ENGINE.SVG. **DS1 ion engine diagram**. 2007. Altura: 1423 pixels. Largura: 2154 pixels. Formato SVG vetorial. Disponível em : <
http://en.wikipedia.org/wiki/File:Ion_engine.svg>. Acessado em: 15 dez. 2010.
- KANG, H. K. et al. Enhancement of emission characteristics for field emitters by n-doped hydrogen-free diamond-like carbon coating. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v. 17, n. 1, p. 246-249, January 1999.
- KARABUTOV, A. V. et al. Comparison of field electron emission from dlc films produced by four different deposition techniques. **Diamond and Related Materials**, v. 7, n. 6, p. 802-806, June 1998.
- KLYSTRON.GIFF. [Sem título]. 2008. Altura: 505 pixels. Largura: 400 pixels. Formato GIFF bitmap. Disponível em:
<<http://accessscience.com/content/Klystron/365400#365400FG0010>>. Acessado em: 15 dez. 2010.
- KU, T. K. et al. Enhanced electron emission from phosphorous and boron-doped diamond-clad Si field emitter arrays. **Thin Solid Films**, v. 290-291, p. 176-180, December 1996.
- LEE, S. et al. Field emission from diamond-like carbon films and fabrication of gated diamond-like carbon field emitter. **Ultramicroscopy**, v. 17, n. 1-4, p. 17-22, June 1998.

- LIN, C. -M. et al. Electron field emission characteristics of planar field emission array with diamond-like carbon electron emitters. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 38, n. 2A, p. 890-893, February 1999.
- LIU, J. et al. Field emission characteristics of diamond coated silicon field emitters. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v. 13, n. 2, p. 422-426, March 1995.
- LOREZINI, E.; SANMARTIN, J. **Electrodynamics tethers in space**. In: SCIENTIFIC AMERICAN. New York: Scientific American Inc, August 2004. p. 50-57.
- MAMMANA, V. P. **Novos processos e configurações para mostradores de displays planos**. 2000, 164 f. (USP/IF/SBI-063/2000). Tese de Doutorado em Física. Universidade de São Paulo (USP). Instituto de Física, São Paulo, 2000.
- MAMMANA, V. P. (2004) et al. Approach curve method for large anode-cathode distances. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v. 22, n. 2, p. 715-720, March/April 2004.
- MAMMANA, V. P. **Desenvolvimento de emissores de elétrons baseados em membranas** – Projeto FAPESP jovem pesquisador. Campinas: CTI Renato Archer, 2005. 67p. (Relatório Científico 2004-2005, processo 02/00250-2).
- MAMMANA, V. P. **Desenvolvimento de emissores de elétrons baseados em membranas** – Projeto FAPESP jovem pesquisador. Campinas: CTI Renato Archer, 2006. 46p. (Relatório Científico 2005-2006, processo 02/00250-2).
- MAMMANA, V. P. (2007) et al. Selection of nanostructures for porous field-emission display. **Journal of Society for Information Display**, v. 15, n. 11, p. 959-967, November 2007a.
- MAMMANA, V. P. **Desenvolvimento de emissores de elétrons baseados em membranas** – Projeto FAPESP jovem pesquisador. Campinas: CTI Renato Archer, 2007b. 67p. (Relatório Científico 2006-2007, processo 02/00250-2).

- MAMMANA, V. P. **Desenvolvimento de emissores de elétrons baseados em membranas** – Projeto FAPESP jovem pesquisador. Campinas: CTI Renato Archer, 2008. 122p. (Relatório Científico 2007-2008, processo 02/00250-2).
- MAMMANA, V. P. et al. **Relatório síntese da avaliação do programa de inclusão digital da SECIS/MCT**. Campinas: CTI Renato Archer, 2010. 281p.
- MARCONI, M. A; LAKATOS, E. M. Ciência e conhecimento científico. In: _____ (Ed.). **Metodologia do trabalho científico**. São Paulo: Atlas, 1992. cap. 1, p. 15-43. ISBN (85-224-2439-X).
- MYERS, A. F. et al. Characterization of amorphous carbon coated silicon field emitters. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v. 14, n. 3, p. 2024-2029, May 1996.
- YAHACHI, S. **Developing carbon nanotube-based field emission display—Magic of pro-tean carbon**. Nagoya University, Nagoya, Japão, 2004 . Entrevista. Publicada em 1 set. 2004. Disponível em:
<<http://www.nanonet.go.jp/english/mailmag/2006/070a.html>>. Acessado em: 15 dez. 2010.
- PHOTONICS. **Patent Dispute Ends Canon, Toshiba SED Joint Venture**. Artigo publicado em 12 jan. 2007. Disponível em: <<http://www.photonics.com/Article.aspx?AID=28217>>. Acessado em: 15 dez. 2010.
- PURCELL, E. M. Campos Elétricos em torno de condutores. In: _____ (Ed.). **Eletricidade e magnetismo**. São Paulo: Edgar Blucher, 1973. Capítulo 3, p. 77-100.
- REUTERS. **Canon to freeze development of home-use SED TVs**. Artigo publicado em 25 maio 2010. Disponível em:
<<http://www.reuters.com/article/idUSTRE64O03I20100525>>. Acessado em: 15 dez. 2010.

- ROCHA, M. S. F. et al. A statistical evaluation of the field emission for copper oxide nanostructures. **Applied Surface Science**, v. 254, p. 1859-1869, August 2008.
- ROMERO, J. G. V. et al. Síntese de nanotubos de carbono de paredes simples por sublimação de grafite em atmosfera de hélio. **Química Nova**, v. 25, n. 1, p. 59-61, fevereiro 2002.
- SAITO Y.; UEMURA, S. Field emission from carbon nanotubes and its applications to electron sources. **Carbon**, v. 38, n. 2, p. 169-182, 2000.
- SAKAI, K. et al. Flat Panel Displays Based on Surface-Conduction Electron Emitters. In: INTERNATIONAL DISPLAY RESEARCH CONFERENCE, 16., Birmingham, England, 1996. **Proceedings of Euro Display '96**. Birmingham: SID, October 1996. p. 569-572.
- SHIN, H. et al. Nanoporous structures prepared by an electrochemical deposition process. **Advanced Materials.**, v. 15, n. 19, p. 1610-1614, October 2003.
- SHIN, I. H.; LEE, T. D. Study on improved electron emission characteristics of micropatterned diamond-like carbon films. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v. 17, n. 2, p. 600-695, March 1999.
- SOARES, M. et al. Simulation of electron beam inside electrostatic field using legendre polynomials. In: INTERNATIONAL DISPLAY RESEARCH CONFERENCE, 26., Kent, Ohio, 2006. **Proceedings of the 26th International Display Research Conference**. Kent: SID, September 2006. p. 398-401.
- SPINDT, C. A. A thin film field emission cathode. **Journal of Applied Physics**, v. 39, n. 7, p. 3504-3505, June 1968.
- TAJMAR, M. Survey on FEEP neutralizer options. In: AIAA/ASME/SAE/ASEE JOINT PROPULSION CONFERENCE AND EXHIBIT, 38., Indianapolis, Indiana, July 2002. **Proceedings of the 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference and Exhibit**. Indianapolis: AIAA, 2002. p. 4243:1-10.

- TALIN, A. A. et al. Electron field emission from amorphous tetrahedrally bonded carbon films. **Journal of Vacuum Science and technology A**, v. 14, n. 3, p. 1719-1722, May 1996.
- TIROLLI, M. N. **Modelo computacional de ponteiros de emissão de campo**. 2007. 70 p. (vtls000424632). Dissertação de Mestrado em Engenharia Elétrica. Universidade Estadual de Campinas (Unicamp). Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Campinas, 2007. Disponível em: <<http://cutter.unicamp.br/document/?code=vtls000424632>>. Acessado em: 15 dez. 2010.
- VUOLO, J. H. **Visão humana**. 1996. 56 p. Apostila de laboratório do curso de Física. São Paulo: Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 1996.
- WANG, W. et al. Synthesis and characterization of CuO₂ nanowires by a novel reduction route. **Advanced. Materials.**, v. 14, n. 1, p. 67-69, January 2002.
- WANG, W. et al. Synthesis of CuO and Cu₂O crystalline nanowires using Cu(OH)(2) nanowire templates. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 12, p. 2756-2759, 2003.
- WEN, X. et al. Synthesis of Cu(OH)₂ and CuO nanoribbon arrays on a copper surface. **Langmuir**, v. 19, n. 14, p. 5898-5903, April 2003.
- WIELAND, M. J. et al. Field Emission photocathode array for multibeam electron lithography. **Microelectronic Engineering**, v. 57-58, p. 155-161, September 2001.
- WU, S.; CHEN, D. Synthesis of high-concentration Cu nanoparticles in aqueous CTAB solutions. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 273, n. 1, p.165-169, May 2004.
- XU, N. S.; HUQ, S. E. Novel cold cathodes materials and applications. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, v. 48, n. 2-5, p. 47-189, January 2005.

- YAMAMOTO, K. et al. Fabrication and Characterization of Surface Conduction Electron Emitters. In: SID INTERNATIONAL SYMPOSIUM, SEMINAR AND EXHIBITION, 43., Boston, Massachusetts, 2005. **SID Symposium Digest of Technical Papers**. Boston: SID, May 2005, v. 36, n. 1, p. 1933-1935.
- YAMAZAKI, E. Design and Performance of Shadow-mask Color Cathode Ray Tubes. In: HAWKES, PETER W. (Ed.). **Advances in Imaging and Electron Physics**. San Diego: Academic Press, 1999. chapter 3, p. 141-265.
- YAVAS, O. et al. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films on gated Si field emitter arrays for improved electron emission. In: MICROPROCESSES AND NANOTECHNOLOGY CONFERENCE, Yokohama, Japan, 1999. **Digest of Papers. Microprocesses and Nanotechnology '99**. Yokohama: MNC, July 1999. p. 140-141.
- YUMURA, M. et al. Synthesis and purification of multi-walled carbon nanotubes for field emitter applications. **Diamond and Related Materials**, v. 8, n. 2-5, p. 785-791, March 1999.
- ZHANG, W. et al. Controlled reaction on a copper surface: synthesis and characterization of nanostructured copper compound films. **Inorganic Chemistry**, v. 42, n. 16, p. 5005-5014, August 2003.
- ZHIRNOV, V. V. et al. Emission characterization of diamond-coated Si field emission arrays. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v. 15, n. 2, p. 446-449, March 1997a.
- ZHIRNOV, V. V. et al. Wide band gap materials for field emission devices. **Journal of Vacuum Science and technology A**, v. 15, n. 3, p. 1733-1738, May 1997b.
- ZHIRNOV, V. V. et al. "Standardization" of field emission measurements. **Journal of Vacuum Science and technology B**, v.19, n.1, p. 87-93, January 2001.

ANEXO A

Tabela 7.1. Sumário dos componentes utilizados para a construção do dispositivo de medição.

Bloco	Descrição da peça	Origem	Qtde	Material
Flange principal	Flange base de integração	usinado	01	Aço inox 304L
Porta amostras	Eixo de sustentação	usinado	03	Aço inox 304L
	Base	usinado	01	Aço inox 304L
	Grampos de fixação	usinado	02	Aço inox 304L
	Buchas isolantes	usinado	03	Teflon
	Arruelas isolantes	usinado	03	Teflon
	Parafuso allen M3x6	comprado	02	Aço inox 304L
	Parafuso allen M3 x 10	comprado	01	Aço inox 304L
	Porca M3	comprado	04	Aço inox 304L
Eixo do ânodo	Eixo de excursão	usinado	01	Aço inox 304L
	União macho	usinado	01	Aço inox 304L
	União fêmea	comprado	01	Cerâmica
	ânodo	usinado	01	Aço inox 304L
	Flange de acoplamento	usinado	01	Aço inox 304L
	Bucha de alinhamento inferior	usinado	01	Teflon
	Parafuso allen M3x6	comprado	01	Aço inox 304L
Dispositivo de vedação dinâmica	Corpo	usinado	01	Aço inox 304L
	Espaçador de anéis	usinado	01	Aço inox 304L
	Parafuso de pressão	usinado	01	Aço inox 304L
	Bucha de alinhamento superior	usinado	01	Teflon
	Anel de vedação	comprado	02	Borracha nitrílica
	Parafuso sext. M4 x 12	comprado	03	Aço inox 304L
Mecanismo de excursão	Base de encaixe da mola	usinado	01	Alumínio
	Flange de encaixe superior	usinado	01	Aço inox 304L
	Rolamento	comprado	01	Aço inox
	Bucha de acoplamento	usinado	01	Latão
	Micrômetro	comprado	01	-
	Esfera	comprado	01	Aço
Passadores de tensão e corrente	Tubos isolantes	comprado	02	Cerâmica
	Filamento rígido	comprado	02	Cobre
Mecanismo de ancoramento	Base de fixação	usinado	03	Aço inox 304L
	Eixo de sustentação	usinado	03	Aço inox 304L

Bloco	Descrição da peça	Origem	Qtde	Material
	Anel de ancoragem	usinado	01	Alumínio
	Bucha de alinhamento	usinado	03	Nylon
	Manipulo	usinado	03	Alumínio
	Parafuso de pressão	usinado	03	Aço
	Garra de pressão	usinado	03	Nylon
	Parafuso allen M3 x 5	comprado	06	Aço inox

PUBLICAÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS EDITADAS PELO INPE

Teses e Dissertações (TDI)

Teses e Dissertações apresentadas nos Cursos de Pós-Graduação do INPE.

Notas Técnico Científicas (NTC)

Incluem resultados preliminares de pesquisa, descrição de equipamentos, descrição e ou documentação de programa de computador, descrição de sistemas e experimentos, apresentação de testes, dados, atlas, e documentação de projetos de engenharia.

Propostas e Relatórios de Projetos (PRP)

São propostas de projetos técnico-científicos e relatórios de acompanhamento de projetos, atividades e convênios.

Publicações Seriadas

São os seriados técnico-científicos: boletins, periódicos, anuários e anais de eventos (simpósios e congressos). Constam destas publicações o *International Standard Serial Number* (ISSN), que é um código único e definitivo para identificação de títulos de seriados.

Pré-publicações (PRE)

Todos os artigos publicados em periódicos, anais e como capítulos de livros.

Manuais Técnicos (MAN)

São publicações de caráter técnico que incluem normas, procedimentos, instruções e orientações.

Relatórios de Pesquisa (RPQ)

Reportam resultados ou progressos de pesquisas tanto de natureza técnica quanto científica, cujo nível seja compatível com o de uma publicação em periódico nacional ou internacional.

Publicações Didáticas (PUD)

Incluem apostilas, notas de aula e manuais didáticos.

Programas de Computador (PDC)

São a sequência de instruções ou códigos, expressos em uma linguagem de programação compilada ou interpretada, a ser executada por um computador para alcançar um determinado objetivo. São aceitos tanto programas fonte quanto executáveis.