



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.22.15.10 -TDI

**ESTUDO DA DISPERSÃO DE NANODIAMANTES
SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO
VERTICALMENTE ALINHADOS COMO EMISSORES
DE ELÉTRONS**

Cintia Macedo de Lima

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e João Roberto Moro, aprovada em 26 de fevereiro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DPHPM8>>

INPE
São José dos Campos
2013

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:**

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

Membros:

Dr. Antonio Fernando Bertachini de Almeida Prado - Coordenação Engenharia e Tecnologia Espacial (ETE)

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

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

Dr. Germano de Souza Kienbaum - Centro de Tecnologias Especiais (CTE)

Dr. Manoel Alonso Gan - Centro de Previsão de Tempo e Estudos Climáticos (CPT)

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

Dr. Plínio Carlos Alvalá - Centro de Ciência do Sistema Terrestre (CST)

BIBLIOTECA DIGITAL:

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

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:

Maria Tereza Smith de Brito - Serviço de Informação e Documentação (SID)

Luciana Manacero - Serviço de Informação e Documentação (SID)



Ministério da
**Ciência, Tecnologia
e Inovação**



sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.22.15.10 -TDI

**ESTUDO DA DISPERSÃO DE NANODIAMANTES
SOBRE NANOTUBOS DE CARBONO
VERTICALMENTE ALINHADOS COMO EMISSORES
DE ELÉTRONS**

Cintia Macedo de Lima

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Evaldo José Corat, e João Roberto Moro, aprovada em 26 de fevereiro de 2013.

URL do documento original:

<<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3DPHPM8>>

INPE
São José dos Campos
2013

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

Lima, Cintia Macedo.

L628e Estudo da dispersão de nanodiamantes sobre nanotubos de carbono verticalmente alinhados como emissores de elétrons / Cintia Macedo de Lima. – São José dos Campos : INPE, 2013.
xxiv + 73 p. ; (sid.inpe.br/mtc-m19/2013/03.22.15.10 -TDI)

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2013.

Orientadores : Drs. Evaldo José Corat, e João Roberto Moro.

1. Nanotubo de carbono verticalmente alinhado. 2. deposição de nanodiamante. 3. emissão por efeito de campo. 4. deposição por automontagem. 5. HFCVD I.Título.

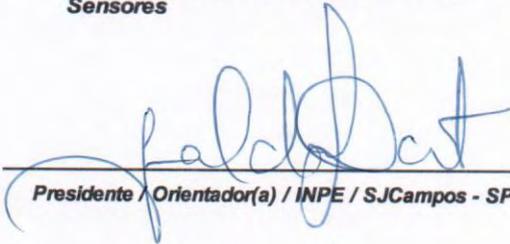
CDU 661.669

Copyright © 2013 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 © 2013 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.

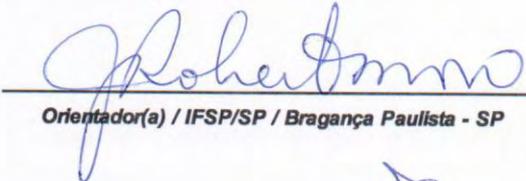
Aprovado (a) pela Banca Examinadora
em cumprimento ao requisito exigido para
obtenção do Título de **Mestre** em
**ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e
Sensores**

Dr. Evaldo José Corat



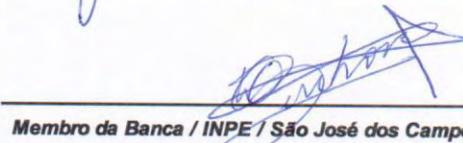
Presidente / Orientador(a) / INPE / SJC Campos - SP

Dr. João Roberto Moro



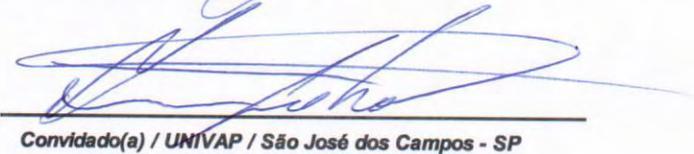
Orientador(a) / IFSP/SP / Bragança Paulista - SP

Dra. Divani Barbosa Gavinier



Membro da Banca / INPE / São José dos Campos - SP

Dr. Anderson de Oliveira Lobo



Convidado(a) / UNIVAP / São José dos Campos - SP

Este trabalho foi aprovado por:

maioria simples

unanimidade

Aluno (a): **Cintia Macedo de Lima**

São José dos Campos, 26 de Fevereiro de 2013

“A sabedoria entrará em teu coração e o conhecimento alegrará a tua alma. A reflexão te guardará e a inteligência velará sobre ti.”

Provérbios 2, 10-11

*A meus pais Paulo e Marina,
às minhas irmãs Paulyara e Elissa e
ao meu amado José Roberto*

AGRADECIMENTOS

A realização desta dissertação tornou-se possível devido à colaboração pronta e generosa de muitas pessoas. Destaco, em especial, o Prof. Dr. Evaldo José Corat, pela orientação do trabalho. Deixo meu agradecimento também ao meu segundo orientador, Prof. Dr. João Roberto Moro, pelas suas contribuições e orientações.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pelo auxílio financeiro de dois anos de bolsa de mestrado.

Ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) pela oportunidade de estudos e utilização de suas instalações.

Ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, pelo suporte dado à realização das atividades experimentais pelas medidas de emissão.

Aos Marcos Henrique Mamoru e Thebano Santos por serem solícitos no apoio teórico e experimental das medidas de emissão por efeito de campo.

À Maria Lúcia do Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE) pela caracterização por microscopia eletrônica de varredura e ao Hudson Zanin pelas imagens de alta resolução.

Tive o prazer de passar por este curso acompanhada de pessoas maravilhosas que me auxiliaram de muitas formas. Deixo meus agradecimentos e amizade aos colegas do LAS, Vagner Eduardo, Mildred, Guilherme, Marina, Samantha, Valerie, Silvelene, Dalva, Lays, Andréia, Fernanda e em especial ao Raonei, Divani, Marta, Adriana e à Kenya, amigos que se mostraram presentes em momentos cruciais.

Agradeço a meu esposo, José Roberto Romualdo, pelo apoio e incentivo concedidos durante a realização deste trabalho. Obrigada por estar sempre ao meu lado.

Devo a meus pais, Paulo e Marina, por tudo o que eles representam para mim. Agradeço a eles por todo o sacrifício, pelos exemplos e por seu amor e apoio incondicional.

RESUMO

Neste trabalho foram alcançadas estruturas híbridas de nanodiamante (ND) depositado sobre nanotubos de carbono funcionalizados com plasma de oxigênio (NTC-O₂). Este novo compósito (NTC-O₂/ND) possui disposição específica que traz novas respostas físicas no comportamento da emissão de elétrons por efeito de campo. Foi desenvolvida a parametrização das condições experimentais para obtenção dos NTC em reatores CVD de filamento quente por meio de nanopartículas de Fe obtidas por uma solução de nitrato férrico em etanol. Os NTC foram funcionalizados a plasma de O₂ por um sistema Plasma-DC Pulsado, com objetivo de modificação de sua superfície de super-hidrofóbica para super-hidrofílica. O processo de deposição dos ND foi realizado pela técnica de auto-montagem por meio da imersão dos NTC-O₂ em uma solução aquosa contendo ND, que foi disperso com o auxílio do polímero PSS. Foram cronometrados diversos tempos de interação da amostra de NTC-O₂ em suspensão no líquido com tempos de 1min, 5min, 10min, 30min e 60min. Foram desenvolvidas dez condições diferentes após a interação na solução: cinco amostras com secagem ao ar (Série_01) e cinco amostras com limpeza em água DI para subsequente secagem ao ar (Série_02). A morfologia e estrutura cristalina foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia Raman. O espectro Raman dos NTC-O₂/ND confirmam a incorporação das ND nos NTC-O₂, obtendo máxima variação da largura de linha da banda G (FWHM(G)) de 42% e, do aumento significativo da razão I_D/I_G em até 220 %. Medidas de emissão de elétrons foram efetuadas num dispositivo tipo diodo, revelando uma diminuição no limiar de campo em 23% (1,9 V/μm) em relação ao NTC-O₂.

DISPERSION NANODIAMONDS ON CARBON NANOTUBES AS FIELD ENHANCEMENT EMISSION

ABSTRACT

This work studied hybrid structures of nanodiamond (ND) deposited over functionalized carbon nanotubes with O₂ plasma (NTC-O₂). This new composite (NTC-O₂/ND) has specific configuration bringing new physical behavior for electron field emission. We developed the parameterization of experimental conditions to obtain the NTC by hot filament CVD reactor through Fe nanoparticles obtained from a solution of ferric nitrate in ethanol. The NTC were functionalized with O₂ plasma by a DC-Pulsed Plasma system to modify their surface from superhydrophobic to superhydrophilic. The ND deposition process was determined by electrostatic self-assembly by deeping the NTC-O₂ in aqueous solution containing ND dispersed by the use of PSS polymer. Different deeping periods were studied as 1min, 5min, 10min, 30min and 60min. Ten conditions were analysed after ND deposition: five samples with only air drying (Serie_01) after deeping and, five samples with DI water cleaning for subsequent air drying (Serie_02). The morphology and crystalline structures of the sample were analyzed by scanning electron microscopy and by Raman spectroscopy. The NTC-O₂/ND Raman spectra under various times of interaction confirm the incorporation of ND on NTC-O₂. They presented a maximum variation of FWHM(G) of 42% and significant increase of the I_D/I_G ratio at most 220%. Measurements of field emission were carried out in diode-type equipment, showing a decrease in threshold electric field of 23% (1.9 V/μm) in relation to NTC-O₂.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Célula unitária para a estrutura CFC do diamante	5
Figura 2.2 - Ligações entre os átomos de carbono da grafite	6
Figura 2.3 - Diagrama da formação de NTCPS a partir de uma folha de grafite.....	7
Figura 2.4 - Nanotubos com $\theta=0^\circ$ (15,0); $\theta=30^\circ$ (9,9) e $\theta=19,0^\circ$ (12,6).....	7
Figura 2.5 - Esquema de um NTCPM com quatro tubos coaxiais [8]	8
Figura 2.6 - Possível arranjo da distribuição do PVP sobre NTCPS.....	9
Figura 2.7 - Esquema de um reator CVD de filamento quente.	12
Figura 2.8 - Desagregação ilustrativa das ND por oxidação com ácido nítrico quente (A-B), seguido de moagem com esferas (B-C).....	14
Figura 2.9 - Esquema das bandas de valência e de condução de semicondutores com NEA. a) NEA efetivo, b) NEA verdadeiro	16
Figura 2.10 - Interface metal-vácuo com efeito de carga imagem: a) sem campo elétrico e b) com campo elétrico aplicado. As linhas tracejadas indicam essa mesma interface sem o efeito da carga imagem.	19
Figura 2.11 - Linhas de campo em torno da estrutura cilíndrica de ponta arredondada	20
Figura 2.12 - Diagrama geral do MCA. (a) Curva comportamental I x V de acordo com o afastamento entre amostra-ânodo. (b) Gráfico V x d para determinação da distância inicial real. (c) Gráfico I x E com as distâncias reais definidas e em (d) Diagrama de FN.....	22
Figura 2.13 - Micrografia dos filmes obtidos dos ND nucleados sobre os NTC. (a) baixa ampliação; (b) Elevada ampliação de um núcleo de ND com NTC interligados.	24
Figura 2.14 - Micrografias de filmes crescidos sobre substratos de Si. (a) baixa ampliação; (b) elevada ampliação na zona de fronteira.	24
Figura 2.15 - Micrografia da parte seccional de uma amostra típica de nano hastes/ND/CNW.....	25
Figura 3.1 - Esquema HFCVD utilizado para crescimento de NTC	28
Figura 3.2 - Visão geral do sistema HFCVD	29
Figura 3.3 - Montagem do reator antes de iniciar o experimento	31
Figura 3.4 - Curva de aquecimento processo experimental de obtenção de NTC	32
Figura 3.5 - Visão geral do sistema de Plasma DC Pulsado	33
Figura 3.6 - Equilíbrio das tensões entre sólido, líquido e vapor, formando o ângulo de contato	35
Figura 3.7 - Visão geral do sistema experimental de emissão por efeito de campo ...	37
Figura 3.8 - Diagrama esquemático do sistema de alimentação elétrica e coleta de dados	38
Figura 4.1 - Filme típico de NTC crescido sob substrato de Ti6Al4V em (a) e ampliação de 200.000x em (b).....	39
Figura 4.2 - Amostras típicas de NTC-O ₂	40
Figura 4.3 - Filmes de NTC-O ₂ sob diversos tempos de interação. Em (a) 1min; (b) 5min; (c) 10min; (d) 30min e (e) 60min imerso em solução contendo ND seguido de secagem ao ar.....	41

Figura 4.4 - Filmes de NTC–O ₂ sob diversos tempos de interação. Em (a) 1min; (b) 5min; (c) 10min; (d) 30min e (e) 60min imerso em solução contendo ND com limpeza em água DI em seguida.....	42
Figura 4.5 - Espectro Raman estendido em (a) amostras típicas antes do tratamento à plasma de oxigênio e (b) após o tratamento.	43
Figura 4.6 - Deconvolução das bandas de primeira ordem em (a) NTC e (b) NTC-O ₂	44
Figura 4.7 - Raman de primeira ordem do pó de ND obtido via detonação. (a) efeito da fluorescência nos ND, (b) remoção do <i>background</i>	45
Figura 4.8 - Espectroscopia de espalhamento Raman da Série 01 para os tempos de interação em (a) 1min, (b) 05min, (c) 10min (d) 30min (e) 60min sem limpeza em água DI.....	47
Figura 4.9 - Espectroscopia de espalhamento Raman da Série_02 para os tempos de interação em (a) 1min, (b) 05min, (c) 10min (d) 30min (e) 60min seguido de limpeza em água DI.	49
Figura 4.10 - Ângulo de contato da água em amostras de NTC. (a) NTC sem tratamento de plasma de O ₂ . (b) NTC com tratamento de plasma de O ₂	51
Figura 4.11 - Emissão por efeito de campo para o NTC e NTC-O ₂ . (a) Comportamento I x E, (b) Gráfico FN.	53
Figura 4.12 - Emissão por efeito de campo da Série_01. (a) Comportamento I x E; (b) Gráfico FN. Com □ d0; ● d1; ▲ d2 e — Fit	54
Figura 4.13 - Emissão por efeito de campo da Série_02. (a) Comportamento I x E; (b) Gráfico FN. Com □ d0; ● d1; ▲ d2 e — Fit	56

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - <i>Turn-on</i> e <i>Threshold field</i> de emissão por efeito campo.....	17
Tabela 3.1 - Lista de peças do aparato experimental HF-CVD	29
Tabela 4.1 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman antes e após o tratamento à plasma de O ₂ da superfície do NTC.....	45
Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos da Série_01 pelos espectros Raman de acordo com o tempo de imersão na solução ND sem limpeza subsequente.	48
Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman de acordo com o tempo de imersão na solução ND com limpeza subsequente.....	50
Tabela 4.4 – Síntese dos dados da análise de emissão por efeito de campo da distância real, E _{th} , E _{100μA} e α para NTC e NTC-O ₂	52
Tabela 4.5 – Principais dados das medidas de FE da Série_01	55
Tabela 4.6 – Principais dados das medidas de FE da Série_02	57
Tabela 4.7 – Média dos principais dados das medidas de FE da Série_1 e Série_2 em comparativo com NTC-O ₂	57

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

CFC	Estrutura cúbica de face centrada
CTI	Centro de Tecnologia e Inovação
CVD	Proveniente do inglês <i>Chemical Vapour Deposition</i>
DIMARE	Laboratório de Diamantes e Materiais Relacionados
DLC	Proveniente do inglês <i>Diamond-Like Carbon</i>
FE	Proveniente do inglês <i>Field Emission</i>
FN	Fowler-Nordheim
HFCVD	Proveniente do inglês <i>hot filament chemical vapour deposition</i>
INPE	Instituto Nacional de Pesquisas espaciais
LAS	Laboratório Associado e Sensores
MCA	Método da Curva aproximada
ND	Nanodiamante
NEA	Proveniente do inglês <i>negative electron affinity</i>
NTC	Nanotubo de carbono
NTC-O ₂	Nanotubo de carbono oxidado
NTC-O ₂ /ND	Compósito de nanotubo de carbono oxidado e nanodiamante
NTCPM	Nanotubos de carbono de parede múltipla
NTCPS	Nanotubos de carbono de parede simples
PSS	Polímero do inglês polystyrene sulfonate
RDX	Hexogeno - C ₃ H ₆ N ₆ O ₆
SDS	Polímero do inglês sodium dodecyl sulfate
TNT	Trinitrotolueno C ₆ H ₂ .(NO ₂). ₃ CH ₃
URSS	União das Repúblicas Socialistas Soviéticas

LISTA DE SÍMBOLOS

sp^1, sp^2, sp^3	Hibridizações do elemento carbono
σ, π	Ligações/Orbitais do elemento carbono
x, y, z	Eixo de ligações do carbono
C_n	Vetor quirai
\vec{a}_1, \vec{a}_2	Vetores unitários da rede hexagonal
n, m	Números inteiros
θ	Ângulo de enrolamento da folha
π_e, π_e^*	Banda de valência e de condução da folha de grafeno
K, Γ, M, T	Pontos de simetria do Grafeno
φ	Ângulo de helicidade
J	Densidade de corrente
a, b	Coefficientes constantes da equação de Fowler-Nordheim
E	Campo elétrico
E_{th}	Limiar do campo elétrico
W	Função Trabalho
$t(y), v(y), y$	Parâmetros de correção da Equação de Fowler Nordheim, referente ao abaixamento Schottky.
π	Número pi
e	Carga do elétron
m_e	Massa do elétron
\hbar	$h/2\pi$
I	Corrente eletrônica
I_e	Corrente eletrônica de referência
I_{th}	Limiar de corrente para emissão
V	Tensão entre catodo e anodo
β	Fator de aumento de campo elétrico devido a presença de pontas
d	Distância entre anodo e catodo
χ	Afinidade positiva
φ_{BB}	Dobramento das bandas de condução e de valência
χ_{eff}	Afinidade positiva efetiva $\chi_{eff} = \varphi_{BB} - \chi < 0$

χ_{true}	Afinidade positiva verdadeira $\chi_{true} = \phi_{BB} + \chi < 0$
D	Banda do espectro Raman de materiais grafiticos, que identifica a presença de desordem estrutural, localizada em torno de 1350cm^{-1} para excitação laser de 514,5 nm.
G	Banda do espectro Raman, que identifica material grafitico, localizada em torno 1580 cm^{-1} , independente da energia de excitação
D'	Banda do espectro Raman de materiais grafiticos, que identifica a presença de desordem estrutural, localizada em torno de 1620cm^{-1} para excitação laser de 514,5 nm.
G'	Banda do espectro Raman de materiais grafitico, localizada em torno de 2945 cm^{-1} , para excitação laser de 514,5 nm.
D+G	Combinação das bandas D e G do espectro Raman de grafite, localizada em torno de 2945 cm^{-1} , para excitação laser de 514,5 nm.
2D'	Sobretom da Banda D', localizado em torno de 3244 cm^{-1} para excitação do laser em 514,5 nm.
FWHM (G)	Proveniente do inglês full width at half maximum - largura a meia altura das bandas G do espectro Raman
$\gamma_{S/V}$	Ângulo entre sólido/vapor
$\gamma_{L/V}$	Ângulo entre líquido/vapor
$\gamma_{S/L}$	Ângulo entre sólido/líquido
ϕ	Ângulo de contato para definição da molhabilidade

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	REVISÃO DE CONCEITOS	5
2.1	Nanotubos de carbono	5
2.1.1	Estrutura atômica	6
2.1.2	Propriedades eletrônicas	8
2.1.3	Funcionalização dos NTC	9
2.1.4	Síntese de NTC por CVD	10
2.1.4.1	Síntese com catalisador formado <i>in situ</i>	11
2.1.4.2	Síntese com catalisador previamente depositado	11
2.2	Nanodiamantes obtidos via detonação	13
2.3	Emissão por efeito de campo	16
2.3.1	Tipos de emissão de elétrons	18
2.3.2	Teoria de Fowler-Nordheim	18
2.3.3	Fator de aumento de campo β	20
2.3.4	Medindo a emissão por campo	20
2.4	Compósitos a base de NTC e ND	23
3.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	Obtenção de NTC em HFCVD	27
3.1.1	Situação inicial do reator HFCVD	27
3.1.2	Sistema experimental utilizado	27
3.1.3	Preparação das amostras	30
3.1.4	Montagem experimental do reator	31
3.1.5	Obtenção de nanotubos	31
3.2	Obtenção de NTC hidrofílico	33
3.3	Dispersão dos ND sobre NTC	34
3.4	Caracterização	35
3.4.1	MEV	35
3.4.2	Raman	35
3.4.3	Molhabilidade	35
3.4.4	Emissão de elétrons por efeito de campo	36
4.	RESULTADOS	39
4.1	Resultados – Microscopia Eletrônica de Varredura	39

4.2	Resultados – Espectroscopia de Espalhamento Raman	43
4.2.1	Funcionalização em plasma de O ₂	43
4.2.2	NTC-O ₂ com ND disperso	45
4.2.2.1	Sem limpeza	46
4.2.2.2	Com limpeza	48
4.3	Resultados – Molhabilidade	50
4.4	Resultados – Emissão de elétrons por efeito de campo	51
5.	CONCLUSÕES.....	59
6.	TRABALHOS FUTUROS	63
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
	ANEXO A	73

1. INTRODUÇÃO

A manipulação dos materiais em uma escala nanométrica favoreceu o avanço de muitas tecnologias e viabilizou inúmeros propósitos e contextos que antes eram inviáveis. A nanotecnologia vem despertando muito interesse, pois, o tão desejado controle em nível atômico e molecular sobre os processos industriais e laboratoriais estão sendo atingidos. Os materiais carbonosos surgem neste cenário para aprimorar suas características mecânicas, químicas e elétricas, permitindo abrir um grande espaço de oportunidades para aplicação destes em vários âmbitos tecnológicos.

Dentre os materiais carbonosos, o nanodiamante (ND) e os Nanotubos de Carbono (NTC) são materiais de interesse pelo domínio em pequenas dimensões. Compostos pelo mesmo elemento, o carbono, possuem propriedades físico-químicas e aspectos estruturais distintos somente pela forma de organização e ligação atômica.

O grande interesse neste trabalho é obter uma estrutura híbrida dos ND com os NTC para que suas propriedades se completem para maximizar seus efeitos na área de emissão de elétrons por efeito de campo. O ND, além de uma função trabalho baixa tem superfície com eletro afinidade negativa (NEA), o que permite uma fácil emissão dos elétrons com energia de emissão alta. Os NTC possuem razão de aspecto elevada fazendo deste, um material formidável para a emissão por efeito de campo, devido ao alto fator de amplificação de campo (β), pelo efeito de ponta.

Um emissor de elétrons ideal seria formado por NTC com a extremidade revestida por ND. As dimensões dos nanotubos dariam a amplificação do efeito de pontas e o diamante daria a função trabalho baixa e a afinidade eletrônica negativa. A vantagem é aumentar a capacidade de geração de elétrons, reduzindo os efeitos de carga espacial e o potencial de emissão.

A proposta deste trabalho é estudar o processo de obtenção de filmes de NTC recobertos por ND. Consistindo este processo em duas fases: A primeira é desenvolver o processo de produção de nanotubos de carbono de paredes múltiplas em reatores CVD aquecido por filamento quente (HFCVD, do inglês "*hot filament chemical vapour deposition*"). A meta é encontrar os parâmetros de crescimento ideais que garantam alinhamento, densidade, cristalinidade e homogeneidade da superfície. Obteve-se através do controle da temperatura de crescimento, pressão de trabalho,

fluxo de gases, tempo de crescimento, quantidade de filamentos, distância entre filamentos e diâmetro destes além da distância entre porta-filamentos e suporte de amostras.

A segunda fase é desenvolver o processo de deposição dos ND pelo método de semeadura por auto-montagem, com o objetivo de encontrar o melhor tempo de interação das nanopartículas de diamante com o filme de NTC, a fim de garantir a melhor distribuição de ND para que aumente os efeitos da emissão de elétrons por efeito de campo.

Este trabalho foi realizado no grupo de Diamantes e Materiais Relacionados (DIMARE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), e teve seu início no desenvolvimento do processo para a produção dos NTC, incluindo adaptações em reatores de filamento quente e estudos de processamento de catalisadores nanométricos de partículas de ferro, além de englobar a caracterização morfológica e estrutural dos materiais obtidos.

A dispersão dos ND foi avaliada quanto ao tempo de interação dos filmes de NTC na solução contendo as nanopartículas e a influência do banho em água deionizada após esta interação. Portanto, boa parte do tempo de execução foi destinada a aspectos básicos desta tecnologia. Os estudos foram baseados na caracterização por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de espalhamento Raman. Após obtidas as estruturas compósitas de ND sobre NTC foi feita a caracterização de emissão de elétrons por efeito de campo.

O capítulo 2 fornece uma revisão bibliográfica dos principais temas estudados com sub-capítulos abrangendo: uma introdução ao método de obtenção de NTC via CVD e as formas de funcionalizar sua superfície, um correlato dos ND e as técnicas de semeadura por auto-montagem e, uma breve introdução ao efeito de emissão de elétrons em materiais.

No capítulo 3, a parte experimental é dividida em três fases para obtenção do material final consistindo na obtenção dos NTC, funcionalização destes e na deposição dos ND sobre o mesmo, incluindo métodos de caracterização morfológica e estrutural.

O capítulo 4 exhibe resultados sobre a morfologia dos filmes avaliados por microscopia eletrônica de varredura e cristalinidade por meio dos espectros Raman dos NTC

obtidos via HFCVD, NTC funcionalizados por plasma de O₂ e dos ND dispersos sobre os NTC sob diversos tempos de interação. Mostra também os resultados de medida de molhabilidade dos NTC obtidos via HFCVD e funcionalizados por plasma de O₂. Medidas de emissão de elétrons (curvas I x V/μm) e de Fowler-Nordeim ($\ln(I/V^2) \times 1000/V$) estão apresentadas. Foram desenvolvidos dois tipos de séries para investigar o comportamento das nanopartículas de ND. Em seguida à interação da solução contendo as nanopartículas de ND: (a) Série_01 secagem ao ar e (b) Série_02 imersão em água DI com subsequente secagem ao ar.

No capítulo 5 estão as conclusões dos estudos efetuados, no capítulo 6 sugestões de trabalhos futuros finalizando no capítulo 7 com as Referências Bibliográficas.

2. REVISÃO DE CONCEITOS

2.1 Nanotubos de carbono

O carbono é um elemento notável por várias razões. Suas formas alotrópicas apresentam estruturas variadas, esta grande diversidade de estruturas pode se formar devido às três hibridizações: sp^3 , sp^2 e sp . Tal elemento pode formar estruturas amorfas, como no caso dos DLC, até altamente cristalinas como nos monocristais de diamante[1].

O diamante o material mais duro na natureza, com dureza 10,0 na escala de Mohs. A alta densidade de carbono deve-se às ligações covalentes em que cada átomo se liga a outros quatro fazendo hibridização sp^3 , o que gera uma forte ligação σ com o átomo adjacente. Sua estrutura cristalina cúbica de face centrada (CFC), mostrada na Figura 2.1 confere-lhe tal propriedade [2].

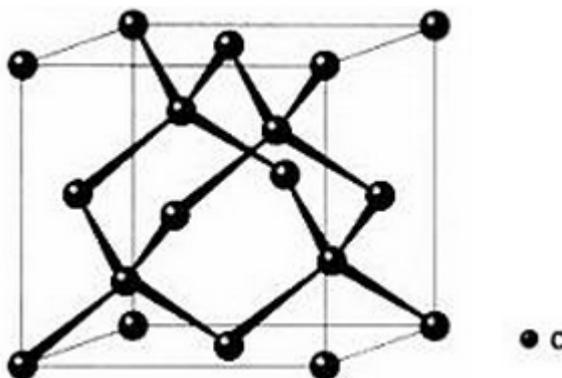


Figura 2.1 - Célula unitária para a estrutura CFC do diamante

Fonte: Adaptada de CLUGSTON e FLEMMING (2000)

A grafite, a forma mais comum de aparecimento de carbono sólido na natureza, cuja estrutura é mostrada na Figura 2.2. Cada átomo de carbono apresenta hibridização sp^2 , assim os anéis carbônicos contendo seis átomos se posicionam num plano achatado formando fortes ligações σ . No diamante os átomos de carbono formam planos alternados entrelaçando-se uns aos outros, no grafite formam ao plano dos anéis carbônicos um orbital p_z normal com característica de interação fraca π , com um ou mais átomos vizinhos entre as lamelas [2].



Figura 2.2 - Ligações entre os átomos de carbono da grafite

Fonte: Adaptada de CLUGSTON e FLEMMING (2000)

Existem outras formas de organização do carbono como o diamante amorfo conhecido como DLC (do inglês *Diamond-Like Carbon*), fuligem, carvão, fulerenos, grafenos, nanotubos de carbono, etc, todos com suas características de formação estrutural e química específica, configurando propriedades distintas entre si [1].

A síntese de estruturas moleculares na forma de fulerenos desenvolvida por Kroto e colaboradores [3] levou à observação dos NTC por Sumio Iijima em 1991 [4] durante os estudos da superfície dos eletrodos de grafite utilizados para a síntese de fulerenos. Apresentou um novo tipo de estrutura finita de carbono de estrutura filamentosas com diâmetros nanométricos, e podem ser pensados como folhas de grafites enroladas em forma cilíndrica.

2.1.1 Estrutura atômica

Do ponto de vista estrutural, há dois tipos de NTC que podem apresentar alta perfeição [5]: os nanotubos de carbono de parede simples (NTCPS), que podem ser considerados como uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma para formar um tubo cilíndrico, e os nanotubos de carbono de parede múltipla (NTCPM) que compreendem um conjunto de nanotubos concêntricos.

A maioria das propriedades dos NTCPS depende do seu diâmetro e ângulo *chiral* ou “helicidade”, φ . Estes dois parâmetros resultam dos chamados índices de Hamada (n,m). Os NTCPS podem ser construídos enrolando uma folha de grafeno de tal modo que dois sítios coincidam cristalograficamente. O vetor C_h chamado *chiral*, que define a direção do enrolamento, é definido mediante dois números inteiros (n,m)

e pelos vetores unitários da rede hexagonal \vec{a}_1 e \vec{a}_2 da folha de grafeno ($\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$) como mostrado na Figura 2.3 [6]

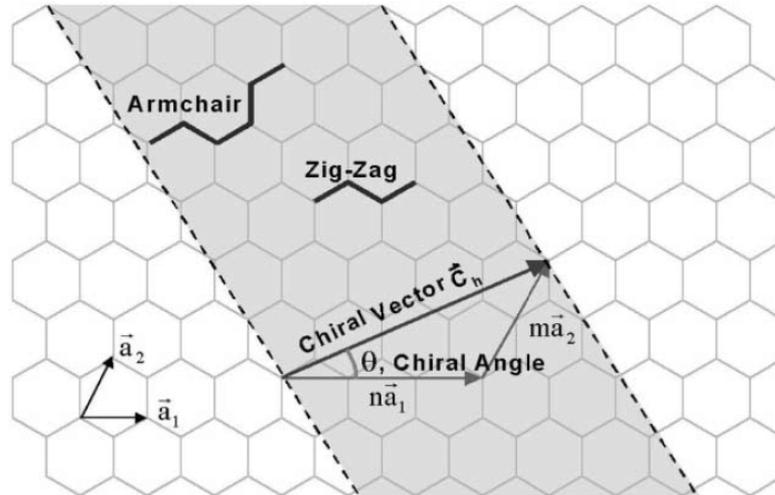


Figura 2.3 - Diagrama da formação de NTCCPS a partir de uma folha de grafite
 Fonte: THOSTENSON, *et al* (2001)

Dependendo dos valores relativos do par (n, m) , os NTCCPS podem ser: (a) $n = m$ ($\theta = 30^\circ$) são os *armchair*, (b) $m = 0$ ($\theta = 0^\circ$) são formados os nanotubos *zig-zag*, ou (c) *chiral* quando $n \neq m \neq 0$ ($0 < \theta < 30^\circ$) e estão definidos pelo ângulo de helicidade φ . Se φ varia de 0 a 30° podem ser gerados tubos partindo do tipo *zig-zag* até o *armchair* como limites, passando pelos tubos *chiral*. As três variedades de NTCCPS são ilustradas na Figura 2.4 [7]

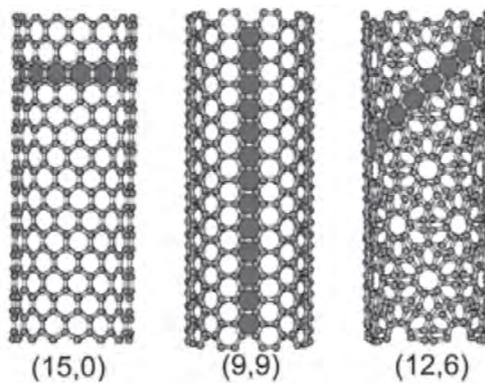


Figura 2.4 - Nanotubos com $\theta=0^\circ$ (15,0); $\theta=30^\circ$ (9,9) e $\theta=19,0^\circ$ (12,6)
 Fonte: FILHO, *et al* (2007)

Os NTCPM, que são o objeto de nossos estudos, são nanotubos constituídos por duas ou mais camadas de cilindros coaxiais [4], ilustrado na Figura 2.5 [8] geralmente possuem diâmetros entre 10 e 100 nm.

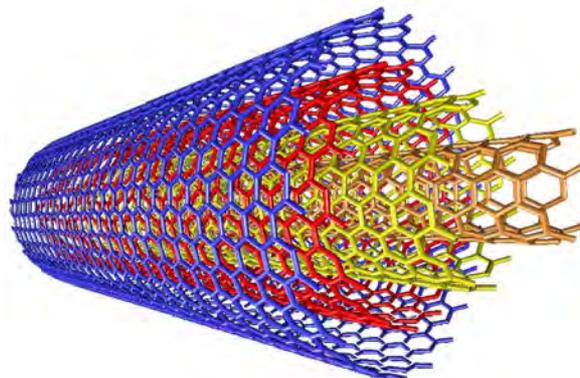


Figura 2.5 - Esquema de um NTCPM com quatro tubos coaxiais [8]

Fonte: SMITH (2012)

2.1.2 Propriedades eletrônicas

Cada célula unitária na folha de grafite tem dois átomos de carbono. O átomo de carbono tem quatro elétrons de valência. Três destes formam ligações tipo σ com os átomos vizinhos com interações covalentes e um elétron com interação fraca de van der Waals entre cada folha forma o sistema eletrônico π que está relacionado com as propriedades eletrônicas de transporte.

Em geral, o caráter metálico ou semicondutor do NTCPM é determinado pelos índices n e m . Devido às propriedades de simetria do grafeno tem-se a seguinte classificação: se $n-m$ for múltiplo de 3 é semicondutor de *gap* quase nulo, se $n-m$ não for múltiplo de 3 é semicondutor. No caso especial onde $n=m$ o NTC é metálico.

As propriedades eletrônicas dos NTCPM perfeitos assemelham-se às propriedades dos NTCPM, por causa do fraco acoplamento entre os cilindros de carbono concêntricos [9]. Além disso, por se tratarem de estruturas quasi-unidimensionais, o transporte eletrônico nos NTC metálicos ocorre de forma balística, isto é, sem espalhamento, o que possibilita a condução de correntes através de grandes extensões do NTC sem aquecimento [10].

2.1.3 Funcionalização dos NTC

As diferentes formas de funcionalização corroboram para que as propriedades da química de superfície dos NTC sejam aperfeiçoadas. Neste caso, átomos ou moléculas podem ser adsorvidos ou ligados aos nanotubos alterando de alguma forma as propriedades, tornando-os interessantes ampliando seu potencial de aplicação.

Comparado com os fulerenos, os NTC apresentam baixa solubilidade em solventes orgânicos comuns, possuem superfícies com alta estabilidade química, portanto, poucos átomos e moléculas podem interagir diretamente com suas paredes, sistemas muito reativos são necessários para modificar tal propriedade para que aconteça alguma modificação [11].

Existem duas formas de funcionalização de NTC, com meios de interação fraca chamado de não-covalente e meios de interação forte chamado de covalente. Uma das principais vantagens da funcionalização não-covalente é que as propriedades eletrônicas dos NTC são mantidas. Deve-se à conservação da estrutura sp^2 e à conjugação dos átomos. Um exemplo ilustrativo do uso dessa característica é a solubilização dos NTC envolvendo-os com cadeias poliméricas, tais como o SDS [12] (do inglês *sodium dodecyl sulfate*), PVP (do inglês *polyvinyl pyrrolidone*) e PSS (do inglês *polystyrene sulfonate*) [13]. A região hidrofóbica dessas moléculas interage com a superfície dos NTC, modificando a interface entre substâncias polares e os tubos. A Figura 2.6 ilustra uma possível configuração do encapsulamento do polímero sobre um NTC.

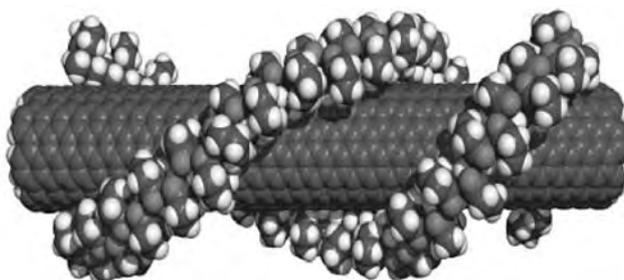


Figura 2.6 - Possível arranjo da distribuição do PVP sobre NTCPS

Fonte: O'CONNEL, *et al* (2001)

A funcionalização química dos NTC por interação covalente assume rotas químicas de interação com as paredes dos NTC. As formas são diversas destacando-se a dopagem substitucional, introdução de grupos carboxílicos e oxidação.

A oxidação de NTC ganhou atenção nas tentativas de purificar e aumentar a reatividade química da rede de grafite sejam pelos métodos de ataque químico [14], foto-oxidação [15], plasma de oxigênio [16] ou tratamento via CVD [17]. Uma das primeiras funcionalizações relatadas foi a oxidação utilizando ácidos fortes, que também reagem com os catalisadores utilizados na síntese dos NTC [18]. Fazendo deste método uma forma de tratamento de purificação e modificação de polarização da superfície.

A resposta química e física da interação do oxigênio sobre os NTC depende da magnitude da reação. A presença de grupos contendo oxigênio facilita a esfoliação dos NTC aumentando a solubilidade em solventes polares [18]. O método de tratamento de plasma se destaca uma vez que tem a vantagem de ser não poluente, ter a possibilidade de ser escalonado, ter os tempos de reação nos quais são muito mais curtos em comparação com outros métodos de modificação química, e dependendo dos parâmetros do plasma pode, também, proporcionar uma ampla variedade de grupos funcionais. Parâmetros de operação de descarga de plasma, tais como a composição do gás, pressão e potência de plasma podem ser ajustadas para fornecer estes grupos funcionais diferentes.

2.1.4 Síntese de NTC por CVD

Desde que Iijima tornou conhecidos os NTC diversas técnicas de síntese foram desenvolvidas, sendo que as mais utilizadas são: (i) descarga por arco, (ii) ablação por laser e (iii) deposição química a partir de vapor. Cada uma delas apresenta vantagens e desvantagens fazendo com que cada técnica assuma um propósito específico no que se diz respeito às características morfológicas, estruturais e volume de produção.

As primeiras técnicas a serem desenvolvidas foram a de descarga por arco e ablação a laser [19]. Ambas são capazes de produzir NTCPs como NTCPM e continuam sendo utilizadas até o momento.

A deposição dos átomos de carbono consiste basicamente na decomposição térmica de precursores voláteis, como os hidrocarbonetos metano, acetileno, benzeno, etc. A técnica CVD se tornou popular depois que José–Yacaman et al. [20] foi capaz de obter NTC com mesma estrutura cristalina reportada por Iijima. A forma de ativação do gás caracteriza o tipo de reator, as principais técnicas de obtenção de NTC por CVD (do inglês *Chemical Vapour Deposition*) correspondendo à deposição química de gases a

partir da fase vapor. Dentre as técnicas que abrangem este método as mais estudadas são por Filamento Quente [21], Plasma [22] e CVD Térmico [23]. O processo CVD é considerado um método de média temperatura, pois envolve faixas de trabalho entre 600–1200 °C.

A técnica CVD é hoje uma das mais desenvolvidas, por que uma de suas principais características é a obtenção de grandes quantidades de NTC de alta qualidade cristalina, determinação de características como o alinhamento sobre um substrato.

A deposição de NTC via CVD assume várias vantagens em relação a outros métodos. O maior deles é o custo por ser um processo de baixa energia não necessita de sistemas robustos de alimentação, permite produzir de modo contínuo, escalonamento viável e permite condições de dopagem.

Existem dois métodos principais de síntese CVD: utilizando catalisadores formados *in situ* na fase gasosa e utilizando catalisadores previamente depositados.

2.1.4.1 Síntese com catalisador formado *in situ*

Neste tipo de síntese, dois gases precursores são importantes no processo de formação e crescimento. O primeiro, com função catalisadora e outro como fonte de carbono. São introduzidos no reator acrescidos ou não de um gás inerte para facilitar o arraste de ambos. Ativação térmica necessária para que estas partículas sejam ativadas durante o fluxo para crescimento simultâneo do NTC. Encontrando uma superfície de anteparo (substrato) o filme de NTC é formado constantemente, pois a todo o momento novas partículas colaboram no crescimento.

Os precursores de catalisadores são freqüentemente compostos organometálicos, gasosos, líquidos, sólidos ou dissolvido em solvente orgânico, que servirá também como um precursor de carbono (aerossóis de benzeno, n-hexano, xileno, tolueno, cânfora etc.).

2.1.4.2 Síntese com catalisador previamente depositado

Neste caso, o catalisador é previamente depositado sobre um substrato que precise atender dois principais requisitos: (a) Ponto de fusão maior que 1200 °C. Esse fator impede a utilização de diversos materiais, tais como plásticos, alumínio e diversos

outros metais que apresentem pontos de fusão menores. (b) Inércia química. Substratos de materiais compostos com o ferro e cobalto dificultam o crescimento do diamante CVD, devido à grande solubilidade do carbono nesses materiais.

A natureza e tamanho das partículas do catalisador são dois elementos principais que influenciam fortemente o tipo, qualidade e rendimento dos nanotubos sintetizados. Os mais utilizados são metais de transição tais como Ni, Fe e Co. No entanto, é possível crescer NTC a partir de uma ampla variedade de metais, incluindo metais nobres [24] e semicondutores [25].

O argumento para a escolha destes metais como catalisadores para o crescimento de NTC por CVD se deve provavelmente ao diagrama de fase entre esses metais e o carbono. Sob altas temperaturas o carbono tem solubilidade finita nesses metais, o que leva à formação de uma solução metal-carbono que permite um determinado mecanismo de crescimento que interage com a molécula de hidrocarboneto precursora e o metal.

O fluxo gasoso a caminho do substrato passa por uma região de ativação, seja ele um filamento quente, plasma de micro-ondas ou uma descarga elétrica, que fornece a energia à espécie gasosa. Essa ativação causa a fragmentação das moléculas em radicais livres, que na presença da partícula catalisadora proporciona a formação e crescimento dos NTC. A Figura 2.7 mostra um esquema de um reator CVD de filamento quente.

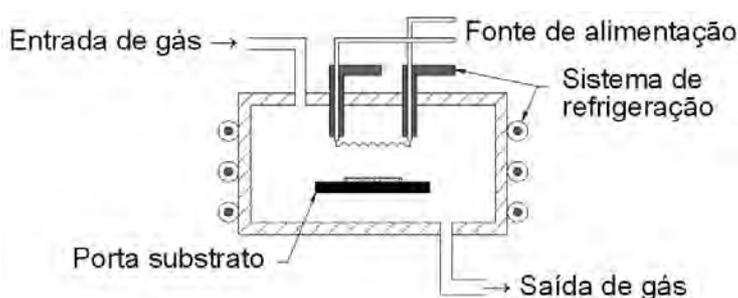


Figura 2.7 - Esquema de um reator CVD de filamento quente.

Em ambos os métodos de crescimento de NTC o processo da formação da partícula catalisadora é essencial para garantia da qualidade dos NTC, no aspecto da distribuição e tamanho dos diâmetros, alinhamento e comprimento [26].

2.2 Nanodiamantes obtidos via detonação

As primeiras partículas de diamante de tamanho nanométrico foram produzidas pelo método de detonação pela URSS em 1960. Somente em 1990, uma série de avanços importantes levaram a um maior interesse nessas partículas, que agora são conhecidas como nanodiamantes (ND) obtidos por detonação.

Exemplos de evoluções importantes deste material são como suspensão coloidal destas partículas individuais; utilização de ND fluorescentes como alternativa atóxica; pontos semicondutores quânticos para imageamento biomédico; sensores nano magnéticos; ajuste de propriedades com uso de reatividade química da superfície por molhamento e técnicas químicas gasosas para utilização em compósitos e fixação de drogas e biomoléculas; técnicas de purificação ambientalmente benignas com elevada pureza e controle da química sob baixo custo de produção [27].

Os ND podem ser produzidos a partir de explosivos moleculares, que fornecem fonte de carbono e energia para conversão das ligações carbonosas em ligações do tipo sp^3 tetraédricas. São utilizados explosivos com um balanceamento negativo para o oxigênio como, por exemplo, uma mistura de 60% em peso de TNT ($C_6H_2(NO_2)_3CH_3$) e 40% em peso de hexogeno - RDX - ($C_3H_6N_6O_6$) são detonadas em uma câmara metálica fechada preenchido com gelo ou por um gás inerte do tipo nitrogênio ou dióxido de carbono líquido ou sólido [27].

O produto resultante é uma mistura de partículas de diamante de 4–5 nm de diâmetro, com alótropos de carbono e outras impurezas. O produto da reação contém até 75% em peso de diamante. Dependendo do meio de arrefecimento e rendimento do carbono é 4–10% em peso do explosivo [28].

Os ND obtidos por este processo não podem ser utilizados diretamente, uma série de tratamentos é necessária a fim de desagregar/desintegrar os aglomerados e purificá-los. Na busca de soluções coloidais de ND individuais 4–5 nm de diâmetro, Osawa et al (2007) [29] desenvolveu recursos como a moagem com microesferas de cerâmicas (ZrO_2 ou SiO_2) ou por desintegração ultra-sônica assistida por microesferas. As desvantagens da moagem é a contaminação com material das esferas, da geração de camadas gráficas na superfície dos nanodiamantes, carbono amorfo e

contaminantes metálicos confinados dentro dos agregados de ND nas quais são liberados durante a moagem.

O diamante é quimicamente inerte permitindo artifícios de purificação e limpeza de característica bastante agressiva. O processo de purificação é principalmente realizado por agentes oxidantes líquidos para remoção de carbono não-diamante, como ácido nítrico, mistura de ácido sulfúrico e ácido nítrico, dicromato de potássio em ácido sulfúrico, KOH/KNO₃, peróxido de sódio, HNO₃/H₂O₂ sob pressão, ácido perclórico [28]. A Figura 2.8 [30] mostra o processo de desagregação, purificação por ácido das ND [30]. Notar que os fragmentos de camadas amorfas ainda permanecem dispersas na solução coloidal.

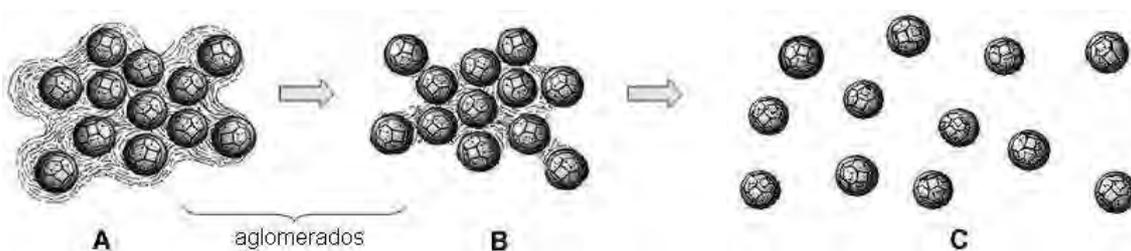


Figura 2.8 - Desagregação ilustrativa das ND por oxidação com ácido nítrico quente (A-B), seguido de moagem com esferas (B-C)

Fonte: LIANG, *et al* (2009)

Quando estas nanopartículas são imersas em água, a tendência natural é se aglomerar formando microestruturas. Esta aglomeração é intensa o suficiente para que a química e a física de superfície sejam cruciais no desenvolvimento desta tecnologia. O grande entrave é a aglomeração espontânea, devido às forças de atração de Van der Waals e área de contato elevada [31].

Para contornar este efeito foram feitas muitas tentativas para manter estas nanopartículas desaglomeradas. Grandes avanços foram obtidos nesta área com o uso combinado de agitadores de alta energia e de tensoativos.

Os tensoativos, também chamados de surfactantes, são substâncias que diminuem a tensão superficial ou influenciam a superfície de contato entre duas partes, seja no estado líquido ou sólido. São moléculas de baixo peso molecular, constituídas por duas partes, uma hidrofílica e outra hidrofóbica. Em soluções aquosas, centenas de

agentes tensoativos podem ficar juntos de modo a minimizar os contatos entre as partes hidrofóbicas e as moléculas de água.

Mecanismos similares de associação espontânea ocorrem por macromoléculas que são feitas a partir de segmentos de polímeros que apresentam propriedades opostas em relação à do solvente [32]. Ademais, utilizam-se polímeros com a finalidade de interação com os ND e a água a fim de que seja contornado o efeito de aglomeração.

Estudos desenvolvidos por Campos *et al.* (2013), alcançaram resultados inovadores utilizando o polímero aniônico PSS em meio aquoso [33]. Foi empregado agitação de alta energia do tipo ultrassom com esferas de zircônia. A finalidade do polímero é de envolver o ND a fim de criar um invólucro aniônico que retarda a reaglomeração. Utilizado para desenvolver a técnica de auto-montagem de filmes de ND como semeadura no processo da confecção de janelas de diamante CVD.

Uma característica interessante dos ND são as distribuições dos núcleos nas quais convergem para uma estrutura bastante específica [34] permitindo modificações químicas, inclusão de grupos funcionais e adsorção de moléculas na superfície [27]. Sabe-se que os filmes de diamante com uma camada de passivação de hidrogênio exibem uma chamada afinidade eletrônica negativa (NEA de *Negative Electron Affinity*), uma condição onde o nível de vácuo cai abaixo do mínimo de banda de condução. Esta propriedade fornece um mecanismo para mitigar a carga espacial [35], os elétrons serão emitidos a partir da banda de condução com energia proporcional ao nível de vácuo, sendo emitidos com uma energia cinética significativa.

Krainsky e Asnin (1998) demonstraram claramente que a NEA está correlacionada com as terminações da superfície em hidrogênio [36]. Existem duas possibilidades teóricas para um material semiconductor ter NEA, seja através de uma afinidade negativa efetiva ou uma afinidade negativa verdadeira, como mostra a Figura 2.9, no caso de NEA efetiva, Figura 2.9a, o material tem afinidade positiva (χ), mas devido ao dobramento (ϕ_{BB}) das bandas de valência (VB) e de condução (CB) na região da superfície, pode resultar em um nível de vácuo menor que a banda de condução, de forma que $\chi_{eff} = \phi_{BB} - \chi < 0$. No caso do NEA verdadeiro, Figura 2.9b, a afinidade é intrinsecamente negativa ($\chi < 0$) e ela surge devido à formação de uma camada de dipolo na superfície. Neste caso o NEA é observado mesmo para bandas planas na

superfície. No caso geral, $\chi_{true} = \phi_{BB} + \chi < 0$. O que se demonstra é que para o diamante totalmente terminado em hidrogênio existe um comportamento de NEA verdadeiro e, à medida que a cobertura de hidrogênio se reduz existe uma transição para um NEA efetivo.

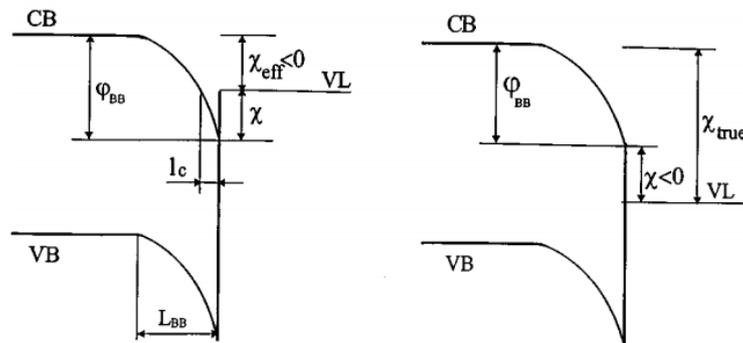


Figura 2.9 - Esquema das bandas de valência e de condução de semicondutores com NEA.
a) NEA efetivo, b) NEA verdadeiro
Fonte: KRAINSK e ASNIN (1998)

De acordo com a Figura 2.15 e os resultados de Krainisky e Asnin (1998), a energia mínima dos elétrons emitidos é tanto maior quanto maior a cobertura de hidrogênio, sendo, portanto, pré-condição no desenvolvimento de emissores em diamante [36].

O fato de o diamante ter NEA é fundamental no processo de emissão, pois os elétrons são emitidos sem uma barreira de potencial, já com uma energia mínima relativamente alta, que evita a formação de uma região de carga espacial em torno do emissor. A formação da carga espacial em emissores comuns se dá pelo acúmulo de elétrons que são emitidos e não têm energia suficiente para se deslocar das proximidades do emissor [35].

2.3 Emissão por efeito de campo

Os elétrons estão confinados em um material por um potencial. Para que possam escapar deste, devem de alguma forma superar a barreira de potencial. O tunelamento acontece para fora do material quando essa barreira é reduzida pela aplicação de um campo elétrico externo, por exemplo. Este processo é chamado de “emissão por efeito de campo” ou simplesmente “emissão por campo” (FE de *Field Emission*).

FE de nanoestruturas é objeto de intensa investigação experimental e teórica. O objetivo desses estudos é explorar as propriedades dos materiais sob campos elétricos em nanoescala para utilizar essas propriedades nas aplicações tecnológicas. Os NTC são excelentes emissores por campo e candidatos a tecnologia de *displays*, fontes de elétrons, instrumentos de alta resolução por feixe de elétrons e, células solares termiônicas [37,38,39].

Propriedades típicas de emissão dos materiais carbonosos foram estudadas por vários autores. A Tabela 2.1 lista os principais valores alcançados no estudo da emissão de elétrons em materiais carbonosos [40].

Tabela 2.1 - *Turn-on* e *Threshold field* de emissão por efeito campo

Amostra emissora	$E_{\text{tur-on}}$ [V/ μm]	$E_{\text{threshold}}$ [V/ μm]
Diamante [41]	24	40
Diamante dopado com B [41]	16	30
Diamante recoberto com Cs [42]	10	28
Diamante dopado com N [43]	1,5	>>8
NTC múltiplas paredes [40]	2,6	4,6

Fonte: Adaptada de ZHU, *et al* (1995); GEIS, *et al* (1995); OKANO, *et al* (1995) e BONARD, *et al* (1998);

Obs.: O “turn-on field” é o campo elétrico necessário para obtenção de uma densidade de corrente de emissão de 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ e o “threshold field” é o campo necessário para obtenção de densidade de corrente de 10mA/cm².

São muitas as maneiras de alterar significativamente as propriedades de emissão dos NTC. Estudos experimentais como dopagem [44], decoração por partículas, modificações na distribuição organizacional [45], formação de compósitos e muito outros métodos são formas para aumentar a FE.

O estudo teórico de FE abrange conteúdos da mecânica quântica, análises comportamentais tanto de onda como de partículas. Fowler e Nordheim (FN) estudaram e desenvolveram a teoria de FE [46]. Esta teoria descreve a emissão de elétrons a partir de uma superfície plana do metal na presença de um campo elétrico.

A abordagem FN permite calcular a densidade de corrente de elétrons emitidos a partir de um campo, desde que a área emissora seja conhecida. Alguns aspectos experimentais de emissão podem ser modelados para os NTC.

2.3.1 Tipos de emissão de elétrons

Elétrons estão confinados a uma estrutura por um potencial, que é devido à atração dos núcleos carregados positivamente. A fim de escapar deste potencial e ser emitido, um elétron deve de alguma forma superar esse potencial. As principais formas são: (i) absorvendo energia de um fóton, (ii) aquecendo o material e (iii) aplicando uma diferença de potencial.

Se um elétron absorve a energia de um fóton, por exemplo, pode aumentar sua energia suficiente para se superar a barreira de potencial. Podemos definir função trabalho (W) como a energia mínima que, quando absorvida por um elétron, permitirá que ele escape. A absorção de fótons é o chamado efeito fotoelétrico e foi explicado por Einstein em 1905. Se a emissão estiver correlacionada com o aquecimento do material, chama-se de emissão termiônica [47]. Em ambos os casos, o elétron escapa através da obtenção de uma energia que excede a barreira de potencial.

Outra maneira é através da aplicação de um campo elétrico externo e a forma de superação se dá através do tunelamento quântico. O tunelamento depende fortemente da altura e da largura da barreira de potencial. Assim, quanto menores forem esses parâmetros, maior será a probabilidade de que um elétron atravesse por ela. Aplicando-se um campo elétrico, é possível diminuir essa largura e aumentar a probabilidade de tunelamento [48].

2.3.2 Teoria de Fowler-Nordheim

Inicialmente, Fowler e Nordheim estudaram e desenvolveram a teoria de FE. Nesse estudo, eles analisaram a emissão de elétrons da superfície de metais com base numa interface metal-vácuo ideal sob efeito de um campo elétrico uniforme. Para essa interface, a altura da barreira de potencial é a função trabalho do metal, que é igual à diferença de energia entre o nível de Fermi e o nível do vácuo [46,48,49].

Posteriormente, introduziu na teoria correções devido aos efeitos de carga imagem que geram ligeiras modificações no formato da barreira de potencial. De acordo com essa correção, quando um elétron é ejetado para o vácuo, o campo elétrico na região

externa ao metal se comporta como se existisse uma carga imagem dentro do metal, modificando a barreira de potencial, como mostrado na Figura 2.10. Essa carga imagem tem as mesmas características do elétron, porém, com polaridade contrária.

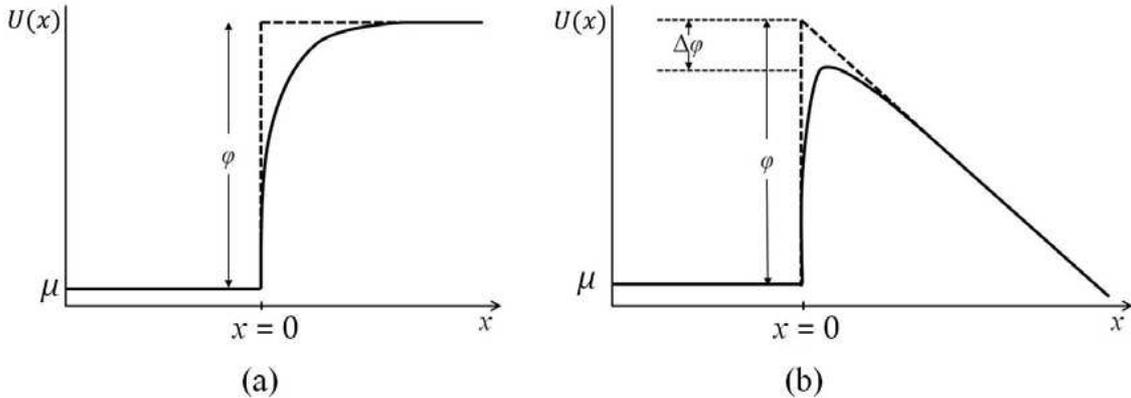


Figura 2.10 - Interface metal-vácuo com efeito de carga imagem: a) sem campo elétrico e b) com campo elétrico aplicado. As linhas tracejadas indicam essa mesma interface sem o efeito da carga imagem.

O abaixamento e a curvatura da barreira de potencial é devido à força imagem sentida por um elétron emitido próximo a superfície metálica. As duas funções $t^2(y)$ e $v(y)$, são funções elípticas adimensionais calculadas por Burgess *et al.* (1953) e aproximadas por Spindt *et al.* (1976) [50]. Tais considerações são importantes, pois estes cálculos têm relevância técnica, nos seguintes aspectos: (a) mecanismo pelo qual é iniciado o *breakdown* em alta tensão, (b) mecanismo de transferência de elétrons em alguns tipos de diodo e outros dispositivos eletrônicos, e (c) mecanismo de emissão de fontes de cátodo frio [51].

$$t^2(y) = 1.1$$

$$v(y) = 0.95 - y^2 \tag{2.1}$$

A densidade de corrente de elétrons emitida J é calculada considerando: (i) probabilidade de tunelamento dos elétrons através da barreira de potencial por meio da equação de Schrödinger unidimensional, (ii) densidade de corrente eletrônica atravessando uma superfície no espaço dos momentos e (iii) distribuição de Fermi-Dirac. A equação de FN relaciona a densidade de corrente de emissão, J (A/m^2), o campo elétrico na superfície E (V/m) e a função trabalho do metal W (eV), como exibido na Eq. 4.2:

$$J = \frac{aE^2}{Wy} \exp\left(-b \frac{W^{3/2}}{E} v(y)\right) \left[\frac{A}{m^2}\right] \quad (2.2)$$

Onde a e b são coeficientes constantes e y se refere ao abaixamento Schottky da barreira da função trabalho.

2.3.3 Fator de aumento de campo β

Um ponto importante ao se estudar emissão por efeito de campo é a morfologia da superfície emissora. NTC possuem razão de aspecto elevada e sua característica age a seu favor aumentando o campo elétrico em comparação a uma superfície plana. A Figura 2.11 apresenta as linhas de campo na extremidade de um perfil semelhante de um NTC, indicando um aumento do campo elétrico nessa região [52].

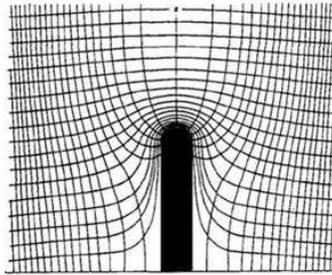


Figura 2.11 - Linhas de campo em torno da estrutura cilíndrica de ponta arredondada
Fonte: UTISUMI (1991)

A dedução formal para um campo não uniforme é complicada e o que se faz na prática é levar em conta esse aumento de campo substituindo o campo E por um campo uniforme βE . O fator β é o chamado fator de aumento de campo. Introduzindo esse fator na equação 4.2, teremos na equação 4.3 chamada de equação de FN modificada.

$$J = \frac{aE^2 \beta^2}{W} \exp\left(-b \frac{W^{3/2}}{\beta E}\right) \quad (2.3)$$

2.3.4 Medindo a emissão por campo

O método da curva de aproximação (MCA) é uma ferramenta que permite caracterizar a emissão de elétrons com relação à aplicação de um campo elétrico [53]. Na prática,

o método envolve a determinação das correntes de emissão (I_{th}) 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 modificando apenas a distância entre a amostra e o ânodo. 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 ($I \times V/\mu\text{m}$). Os mesmos dados também são utilizados para gerar o diagrama de FN. As principais características do arranjo experimental do MCA são:

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.

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. Pois, a medida da corrente de emissão combinada com o conhecimento da variação da distância de espaçamento permite estimar iterativamente a posição real inicial do cátodo com precisão micrométrica.

A Figura 2.12 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 espaçamento inicial da superfície da amostra. Em cada coleta, o ânodo e o cátodo estão posicionados a distâncias d diferentes. No exemplo, a medição é conduzida afastando-se o ânodo, de modo que $d_0 < d_1 < d_2$.

Para determinação da distância real definimos uma corrente de referência I_e . No caso do exemplo da Figura 2.12a, as tensões de limiar obedecem a relação $V_{e0} < V_{e1} < V_{e2}$ isto ocorre porque são necessárias tensões mais elevadas para produzir o mesmo campo elétrico para obter o mesmo valor de I_e .

Realizadas as três coletas de dados, os valores de V e d são então dispostos em um gráfico, formando a curva de aproximação do MCA ($V \times d$) conforme Figura 2.12 em (b). 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 ponto em que a reta intercepta o eixo x corresponde à distância real inicial. Com a distância inicial definida é possível gerar o gráfico $E(V/\mu\text{m}) \times I(A)$ em (c) e o Gráfico de FN em (d).

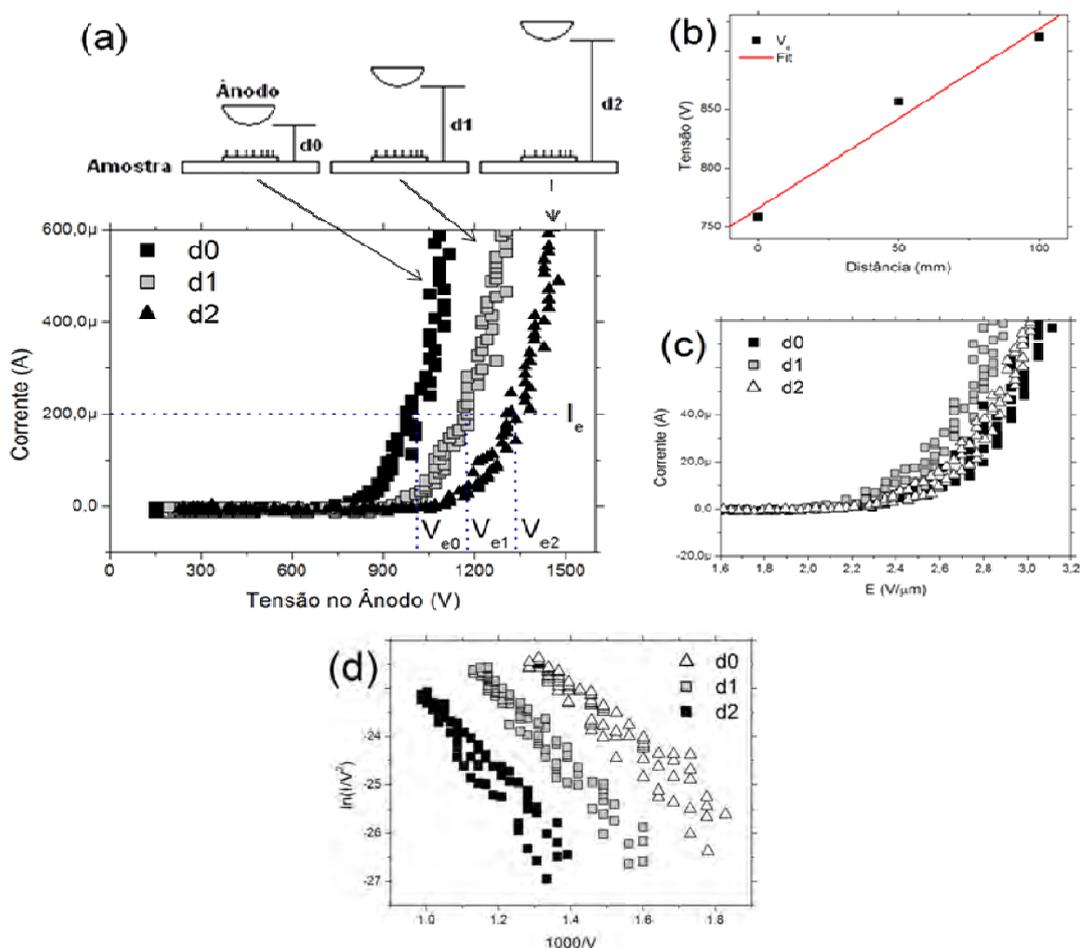


Figura 2.12 - Diagrama geral do MCA. (a) Curva comportamental $I \times V$ de acordo com o afastamento entre amostra-ânodo. (b) Gráfico $V \times d$ para determinação da distância inicial real. (c) Gráfico $I \times E$ com as distâncias reais definidas e em (d) Diagrama de FN.

2.4 Compósitos a base de NTC e ND

Estudos foram realizados para que as propriedades físicas e mecânicas dos NTC superem outros materiais. Desde propriedades eletrônicas e condutividade térmica únicas, onde a rigidez, força e resistência mecânica suprimem a qualquer material atual. Os NTC oferecem enormes oportunidades para o desenvolvimento de sistemas fundamentalmente novos.

Os ND se destacam em suas propriedades tanto quanto os NTC, contudo, o diamante possui uma propriedade em particular que é sua eletroafinidade negativa proveniente das terminações em hidrogênio no processo de deposição via CVD configurando uma função trabalho baixa. Combinando as principais propriedades dos NTC (transporte eletrônico e elevada razão de aspecto) com os ND (eletro afinidade negativa e função trabalho baixa) oferecem possibilidades para o desenvolvimento de materiais compósitos de alto desempenho para o estudo da emissão de elétrons.

Existem muitos estudos buscando a viabilização da comunização das propriedades dos NTC com outros materiais como polímeros [54], cerâmicas [55], metais [56,57] e diamante [58,59]. As aplicações utilizando NTC e ND são vastas e pouco estudo foi desenvolvido para potencializar as propriedades de ambos para o desenvolvimento deste novo material híbrido.

Alguns estudos direcionam apenas a obtenção de nanoestruturas híbridas de NTC/ND como no caso de Schankar *et al.* (2008) e Yang *et al.* (2004) ambos tratam do crescimento de NTC/ND através da técnica HFCVD porém, diferenciam-se sob aspectos na forma de distribuição dos NTC e ND [60,61]. Schankar *et al.* (2008) obtém uma espécie de *cluster* de NTC interligados com ND por meio da dispersão de NTC sobre um substrato de Si crescendo ND sobre esta camada. A Figura 2.13 apresenta os resultados por MEV mostrando a interação entre os dois materiais.

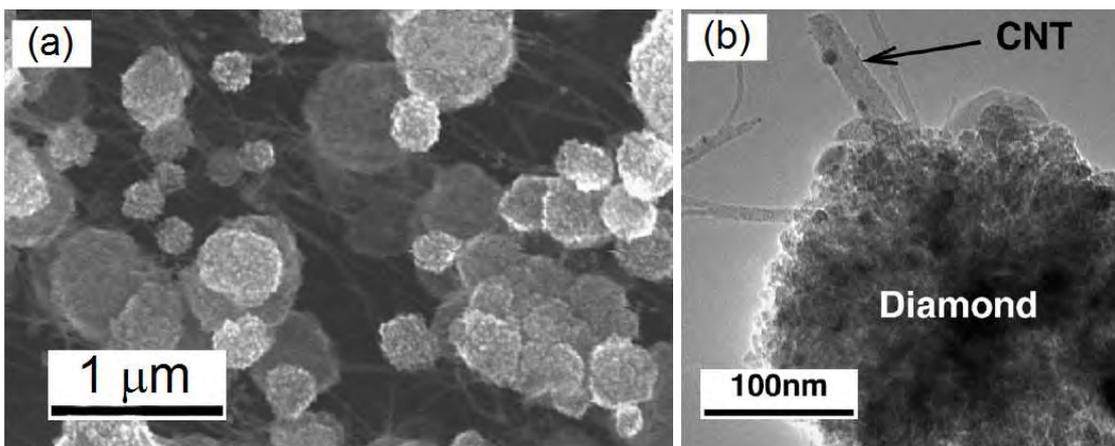


Figura 2.13 - Micrografia dos filmes obtidos dos ND nucleados sobre os NTC. (a) baixa ampliação; (b) Elevada ampliação de um núcleo de ND com NTC interligados.

Fonte: SHANKAR, *et al* (2008)

Yang *et al.* (2004) sintetiza NTC e diamante sob regiões específicas do substrato através da deposição seletiva do catalisador e processo de semeadura do diamante [50]. A Figura 2.14 apresenta imagens dos resultados obtidos por esta técnica. Através de máscaras a partícula catalisadora e o pó de diamante foram depositados em regiões distintas sobre o substrato. Em cada região obteve-se estruturas distintas de carbono sob mesma condição experimental.

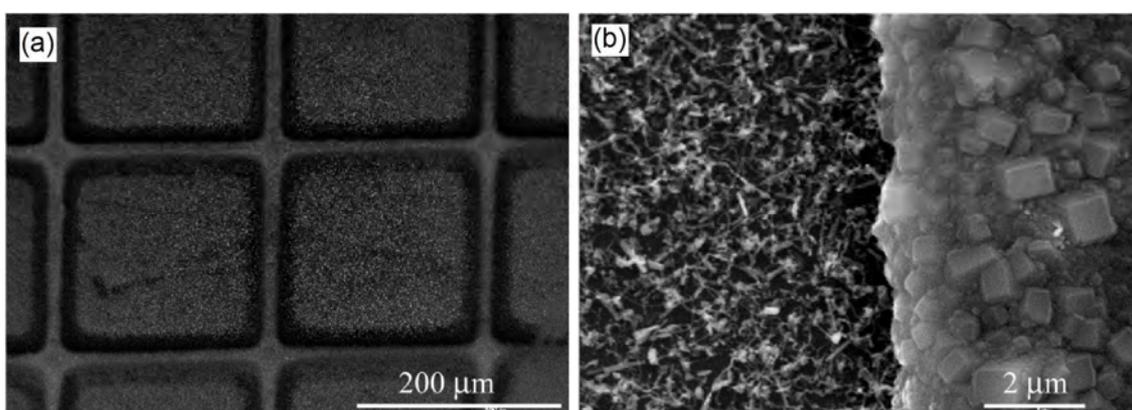


Figura 2.14 - Micrografias de filmes crescidos sobre substratos de Si. (a) baixa ampliação; (b) elevada ampliação na zona de fronteira.

Fonte: YANG, *et al* (2004)

Existem poucos trabalhos utilizando outras técnicas CVD para obter estruturas de alótropos do carbono para aumento e maximização do comportamento da emissão por campo. Sazakoa e Nishimura (2011) investigaram o comportamento da emissão por efeito de campo em nano hastes de carbono crescidas sobre uma bi-camada de ND e

folhas de grafeno agregadas (CNW – *carbon nanowall*) [62]. A Figura 2.15 mostra micrografias de uma secção transversal da amostra com os três elementos. Os autores alcançaram densidade de corrente de emissão à $1\text{mA}/\text{cm}^2$ sob limiar de emissão de campo de $0,95\text{ V}/\mu\text{m}$.

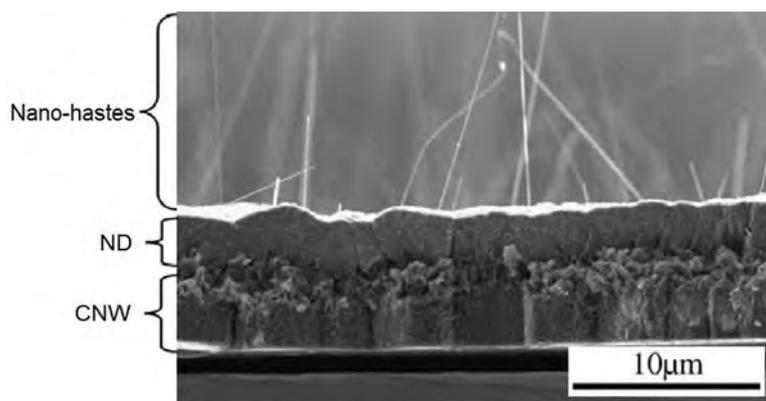


Figura 2.15 - Micrografia da parte seccional de uma amostra típica de nano hastes/ND/CNW.

Fonte: Adaptado de SASAKOA e NISHIMURA (2011)

Mediante estes relatos e outros que existem na literatura com a finalidade de aumentar a emissão por efeito de campo não existe algum que obedeça às condições pré estabelecidas para este trabalho: Investigar o comportamento da emissão por efeito de campo em nanoestruturas formadas a partir de um substrato com NTC verticalmente alinhado, e sobre esta superfície, ter o ND depositado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo será abordada a metodologia empregada para a obtenção dos filmes de nanotubos de carbono (NTC), dos nanotubos de carbono modificados por oxidação a plasma de oxigênio (NTC-O₂), para se tornarem super-hidrofílicos e, ainda, da dispersão dos nanodiamantes (ND) sobre os NTC-O₂ (NTC-O₂/ND). Seguem também descritos, os procedimentos e técnicas utilizados para caracterização destas amostras.

3.1 Obtenção de NTC em HFCVD

Nesse capítulo é descrito a parte experimental dos testes propostos para o crescimento de NTC por meio do método CVD por filamento quente (HFCVD). Primeiramente, é descrito o sistema experimental utilizado e, depois, são abordadas as fases de ajustes do reator HFCVD. Em seqüência, são apresentados os procedimentos no preparo das amostras. Por último, são descritas as condições de crescimento dos testes para obtenção dos NTC, utilizados para escolha do diâmetro do filamento e a distância amostra-filamento.

3.1.1 Situação inicial do reator HFCVD

As técnicas de crescimento de NTC em que o Laboratório DIMARE do INPE possui domínio são as por microondas e CVD térmico. Quando esse trabalho se iniciou, o laboratório já possuía o reator HFCVD, e era utilizado para crescimentos de diamante. Uma série de procedimentos foi então realizada na parametrização do processo para que a técnica HFCVD fosse mais um *knowhow* para o grupo abrangendo a tecnologia de crescimento de NTC.

3.1.2 Sistema experimental utilizado

Entre os diversos equipamentos do Laboratório de DIMARE do INPE, para o crescimento de NTC por filamento quente foram utilizados os seguintes:

- a) Transdutores de Pressão Absoluta MKS Baratron;
- b) Controladores de Fluxo de Massa MKS;
- c) Medidores de fluxo digitais MKS 247 Tipo C com 4 entradas;
- d) Medidor de pressão Edwards;

- e) Fonte de Tensão DC Suplítec;
- f) Termopar de cromel-alumel;
- g) Reator HFCVD para crescimento de diamante de até 20 cm²;
- h) Medidor de temperatura Autonics

A Figura 3.1 mostra o esquema do sistema utilizado e a Tabela 3.1 contém lista de peças referente aos itens descritos na Figura 3.1 e Figura 3.2 uma fotografia do reator utilizado para crescimento de NTC.

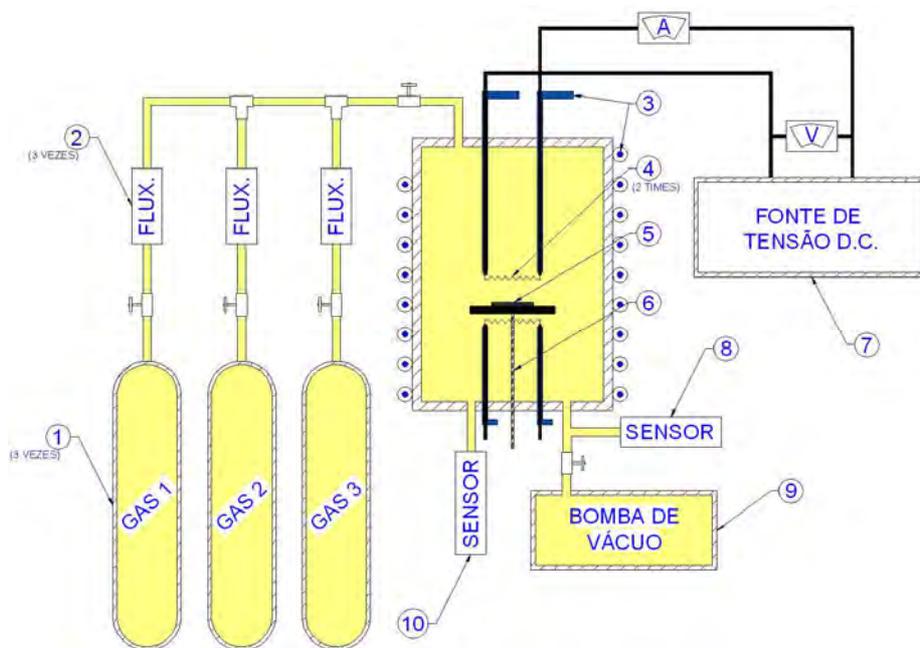


Figura 3.1 - Esquema HFCVD utilizado para crescimento de NTC

Os gases hidrogênio (H₂), nitrogênio (N₂) e metano (CH₄) são guardados em cilindros distintos, e misturados após a passagem por três fluxímetros digitais. Após a passagem pelo misturador, são introduzidos na câmara de vácuo do reator, que é refrigerada à água na sua parte externa.

Tabela 3.1 - Lista de peças do aparato experimental HF-CVD

Ref.	Descrição	Ref.	Descrição
1	Cilindros de gases	6	Termopar cromel-alumel
2	Fluxímetros de vazão mássica	7	Fonte de alimentação DC
3	Refrigeração à água	8	Sensor de pressão I
4	Filamento de tungstênio	9	Bomba de vácuo rotativa
5	Amostra	10	Sensor de pressão II

A câmara é ligada a uma bomba de vácuo, que mantém a pressão constante no interior da mesma, propiciando uma das condições de crescimento do NTC. Sensor de pressão do tipo Barocel monitora a pressão na câmara e do tipo Pirani na entrada da bomba.

Os filamentos são alimentados por uma fonte de tensão DC. Os condutores de corrente de dentro do reator são blindados e refrigerados à água, evitando-se um aquecimento excessivo.

Uma fonte de aquecimento auxiliar, composta de um filamento espiralado, feito manualmente, de tungstênio, fica alojado no interior do suporte do substrato, serpenteando toda área com a finalidade de incremento de temperatura durante o processo experimental.



Figura 3.2 - Visão geral do sistema HFCVD

3.1.3 Preparação das amostras

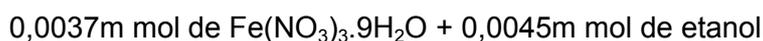
Foi definido como substrato chapas delgadas de liga de titânio Ti6Al4V com espessura de 1mm e área de 10 x 10 mm. O processo HFCVD é por meio da síntese por catalisador pré-depositado. Para que seja depositado o filme catalisador a amostra precisa passar por tratamentos prévios, como:

- a) Corte das amostras nas dimensões 10 x 10mm
- b) Remoção de óxidos da superfície por meio de lixamento com lixas d'água com granulometria no máximo 350micra;
- c) Tratamento térmico em forno tipo mufla
- d) Limpeza do substrato, em acetona em banho de ultra-som, com a finalidade de desgordurar e retirar resíduos de poeira.

Antes do tratamento térmico é necessário realizar o lixamento com lixas d'água, pois os óxidos formados na superfície impede uma formação do filme uniforme de oxinitreto de titânio além da rugosidade obtida, que favorece uma boa retenção da solução contendo a partícula catalisadora sobre a superfície.

Para utilização deste material como suporte para crescimento é preciso formar uma camada intermediária com função de barreira de difusão, dos gases e da partícula catalisadora, na forma de oxinitreto de titânio (TiN/TiO₂). Esta camada é formada por meio do aquecimento ao ar, em forno tipo mufla, sob temperatura de 550 °C por 5min para formação da camada.

Para o crescimento dos NTC foi utilizado o Fe como metal catalisador obtido a partir de uma solução alcoólica contendo nitrato de ferro nona-hidratado (Fe(NO₃)₃·9H₂O) diluído em álcool etílico na concentração:



A solução foi agitada em banho ultrassônico por cerca de 10 minutos, até atingir uma total dissolução do nitrato férrico. O recobrimento foi obtido por meio da técnica de *dip coating* realizado manualmente com ajuda de uma pinça diafragmática fixando a

amostra no sentido da largura. Mergulhado verticalmente na solução e seca ao ar nesta mesma posição.

3.1.4 Montagem experimental do reator

Para todos os experimentos foi definida a seguinte configuração de montagem inicial do reator HFCVD: disposição de três filamentos lineares de tungstênio de 200 μ m eqüidistantes em 7mm sobre o porta-filamentos; contrapesos blindados por cerâmica; pressão de fundo em 0,1Torr. Entrada de gás ajustada para incidir o fluxo perpendicularmente sobre a amostra. A Figura 3.3 apresenta uma imagem ilustrativa da montagem do reator.

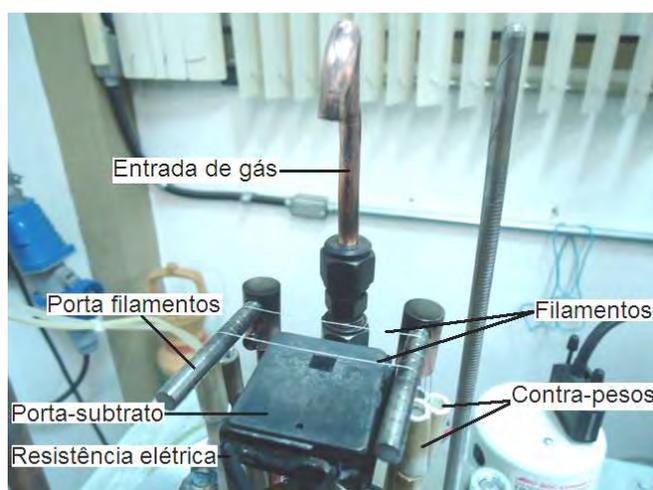


Figura 3.3 - Montagem do reator antes de iniciar o experimento

3.1.5 Obtenção de nanotubos

Após um longo estudo paramétrico, o processo de obtenção de NTC se resumiu em duas fases: (1) Pré-tratamento para formação da partícula catalisadora e (2) Deposição dos NTC. Com a amostra preparada e o filme de nitrato férrico recobrimdo a superfície a amostra foi posicionada no ponto médio eqüidistante entre os filamentos da extremidade. Alcançando o vácuo de fundo foram incluídos no sistema os gases H₂ e N₂ com taxa de fluxo de 100 sccm e 10 sccm respectivamente. Ajustando a pressão em 20 Torr aciona-se aquecimento do suporte em torno de 350 °C e aplicação de uma corrente contínua nos filamentos de 30 A. A contagem do tempo de experimento foi padronizada a partir do momento em que a temperatura alcança 580 °C. Nestas condições em um tempo de 5min a temperatura atinge 650–670 °C, linearmente. Nesta fase ocorre a formação da partícula catalisadora. Sob mesma condição, para

crescimento dos nanotubos de carbono o gás CH_4 é adicionado à mistura sob fluxo de 14 sccm. A corrente é reduzida para 24 A e temperatura diminui para 630 °C. O processo transacional de inclusão do terceiro gás e ajuste de corrente possui duração de 15 segundos sendo que o processo completo de deposição de NTC ocorre em 5min adicionais. A Figura 3.4 mostra a curva de aquecimento padrão durante o aquecimento, pré-tratamento e crescimento dos NTC.

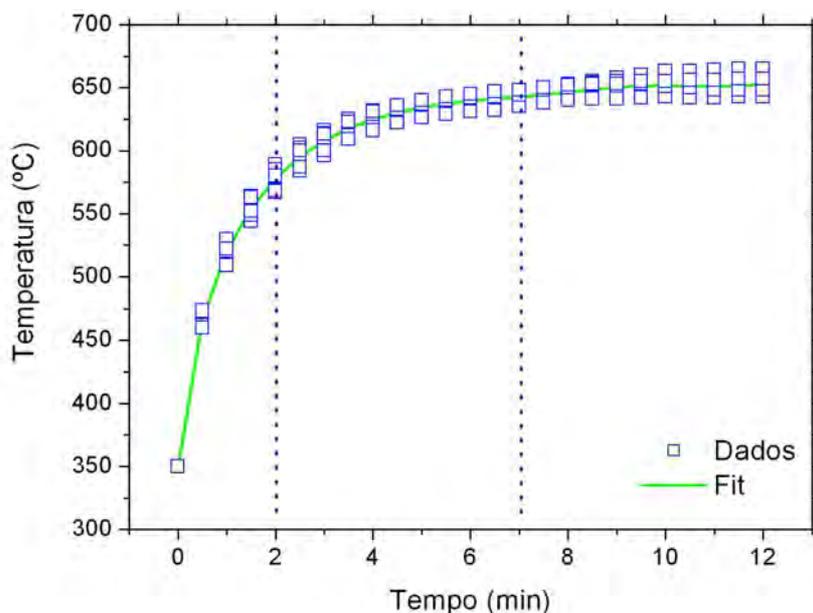


Figura 3.4 - Curva de aquecimento processo experimental de obtenção de NTC.

Após este período, o fluxo de CH_4 é interrompido, pressão reduzida para 10 Torr, fonte de alimentação de ambos sistemas de aquecimento são desligados e a temperatura cai para a temperatura ambiente em 20min. Para retirada da amostra no interior da câmara o fluxo dos gases restantes são interrompidos e vácuo de 0,1 Torr é alcançado.

É importante ressaltar que as condições aqui descritas são apropriadas para o reator utilizado. Para a sua reprodução em outros reatores fica caracterizada a necessidade de promover, de modo contínuo, durante o aquecimento do substrato, o processo de formação das partículas catalisadoras e, a introdução do metano apenas quando a temperatura está estabilizando em seu patamar. A faixa de temperatura, tanto para a formação das partículas catalisadoras quanto o crescimento dos NTC é crítica. A temperatura medida, no caso destes experimentos é apenas uma referência, uma vez que é a temperatura medida no porta-substrato e não na superfície da amostra.

3.2 Obtenção de NTC hidrofílico

A hidrofilicidade dos NTC deste trabalho foi obtida utilizando tratamento a plasma de O_2 . Para esse procedimento, utilizou-se um reator montado pelo grupo DIMARE, que está ajustado para utilizar a técnica de plasma DC pulsado. Por meio da Figura 3.5 segue uma imagem da visão geral do sistema.

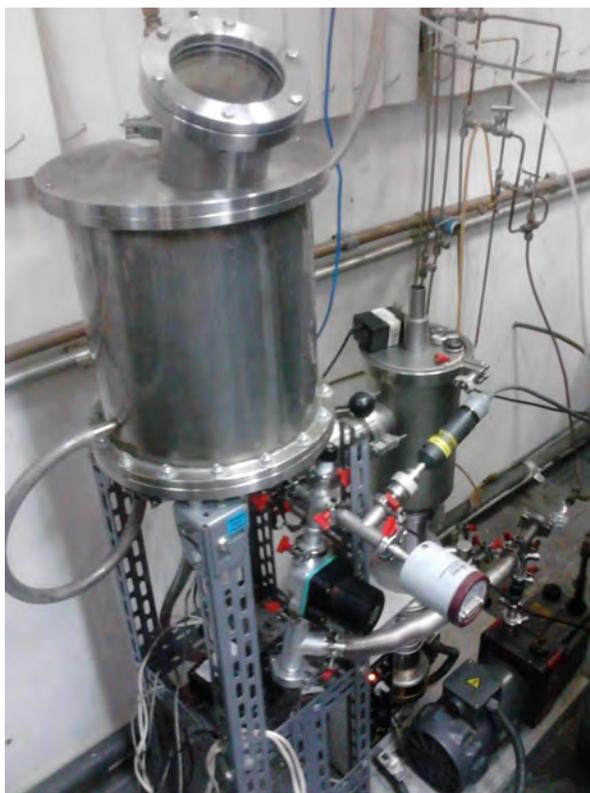


Figura 3.5 - Visão geral do sistema de Plasma DC Pulsado

Nessa técnica utiliza-se uma fonte chaveada pulsada e bipolar, com características especiais de pulsos de saída, para a geração do plasma e tratamento das amostras utilizadas neste trabalho. A fonte tem uma frequência de operação que pode ser ajustada entre 10 e 80 kHz com uma duração do pulso variável de 5 a 95 % do ciclo total. Para este trabalho, a fonte foi configurada na frequência de 20 kHz e uma duração de pulsos de 47 % do período total.

O gás utilizado foi o O_2 com fluxo de 1 sccm controlado através de controladores de fluxo de massa. Os parâmetros adotados nesta etapa referem-se ao estudo desenvolvido por Ramos, S.C. *et al* (2011) [65] no qual definiu as seguintes condições: Tempo de tratamento a plasma: 2 minutos, Tensão aplicada: - 700 V e Pressão de

trabalho: 80 mTorr. O ataque em plasma de O₂, nessas condições, viabilizou uma profunda modificação superficial dos NTC, promovendo a inclusão de grupos carboxílicos altamente polares sobre a superfície. Como principal resultado dessa modificação superficial, os NTC se convertem de hidrofóbicos instáveis para hidrofílicos, habilitando-os para inúmeras aplicações.

3.3 Dispersão dos ND sobre NTC

O processo de deposição dos nanodiamantes obtidos por detonação é feito através da técnica automontagem [63] com partículas no tamanho de 4nm sobre o filme de NTC-O₂. A solução contendo nanopartículas foi preparada em um recipiente de teflon contendo 5gr de ND, 400mL de água_DI e 30% da solução em PSS.

Para interação física com o líquido foram acrescentadas 250gr de esferas de zircônia, com diâmetro entre 0,6–0.4mm. Na desaglomeração das partículas de 4nm de ND foi empregado um ultrassom de alta energia (750W modelo VCX750-SONICS) por um período de 1hora.

Uma amostra contendo NTC-O₂ foi posicionada no centro de um béquer, foi retirado parte da solução do frasco contendo ND/Água_DI/PSS com ajuda de uma pipeta e bomba manual e despejado dentro do béquer adjacente à amostra, o volume foi o suficiente para cobri-la. Por meio da diferença de polarização catiônica/aniônica dos componentes, a interação ocorre de maneira eletrostática formando camada a camada o filme de ND sobre a superfície. Foi cronometrado diversos tempos de interação da amostra em suspensão no líquido como 1min, 05min, 10min, 30min e 60min. Após passar tais períodos a solução foi removida por meio de uma pipeta com bomba manual.

O processo de secagem foi realizado de duas maneiras diferentes: (1) secagem ao ar chamado de Série_01 ou (2) banho em água_DI seguido de secagem ao ar chamado de Série_02. Foram desenvolvidas dez condições diferentes após o tempo de descanso na solução: cinco séries com amostras sem imersão em água DI e cinco séries com imersão em água DI. Nesta etapa do trabalho desenvolvemos o estudo correlacionando a variação da distribuição das partículas com o tempo de descanso na solução com o intuito de avaliar o melhor tempo de interação nanopartículas/NTC-O₂.

3.4 Caracterização

3.4.1 MEV

Para a realização das análises morfológicas das amostras analisadas neste trabalho foi usado o microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM 5310 VPI, instalado no laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE). Com ampliações que variaram entre 100 a 25.000 vezes.

3.4.2 Raman

Os espectros das amostras analisadas foram coletados pelo sistema micro Raman, modelo Renishaw 2000, com excitação no visível (514,5 nm), utilizando um laser de argônio. Foram feitas inúmeras tentativas para aquisição dos espectros Raman de todas as amostras que abrangem este trabalho (NTC, NTC-O₂, ND e NTC-O₂/ND) foi definido uma configuração específica para aquisição dos dados por meio da ampliação de 200 vezes e metade da potência do laser foi possível obter espectros com pouco ruído com apenas 3 acumulações.

3.4.3 Molhabilidade

Aplicando a técnica de ângulo de contato, torna-se possível quantificar a capacidade dos líquidos serem molhantes ou não-molhantes a determinadas superfícies sólidas. Ou por outro ponto de vista, determina a molhabilidade de um sólido por um líquido.

O ângulo de contato surge do equilíbrio das tensões sólido/vapor ($\gamma_{S/V}$), líquido/vapor ($\gamma_{L/V}$), e sólido/líquido ($\gamma_{S/L}$), quando estas três fases estão presentes. A Figura 3.6 ilustra este comportamento, com Θ sendo ângulo de contato.

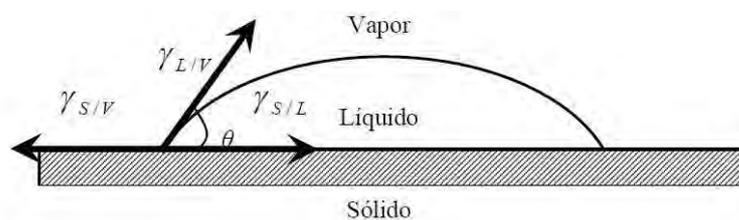


Figura 3.6 - Equilíbrio das tensões entre sólido, líquido e vapor, formando o ângulo de contato.

Fonte: Adaptado de GENNES, *et al* (2004)

De um modo geral, quando um líquido revelar ângulo de contato superior a 90° ele é considerado não molhante, caso contrário é considerado como molhante. [64] Esta

regra é muito bem aceita para água, porém para outros líquidos como o óleo são definidos ângulos entre 60° e 70° como valores alternantes para este regime.

A molhabilidade da superfície é largamente dependente da energia de superfície e influencia o grau de contato entre o filme e as nano-partículas dispersas na água. Quanto maior a molhabilidade maior é a interação da superfície do filme com o líquido [65,66].

Foi utilizada a análise do Ângulo de Contato (AC) para avaliar a molhabilidade dos filmes de NTC e NTC-O₂. O equipamento utilizado para a realização destas medidas foi o goniômetro Kruss, modelo Easy Drop Contact Angle Measuring Instrument (EasyDrop DSA 20) instalado no LAS/INPE. O método utilizado para as medidas do AC foi o Sessile Drop, em temperatura ambiente e pressão atmosférica.

As medidas foram realizadas imediatamente após a interação da gota com a superfície, o que minimizou efeitos de perturbações pelo processo de evaporação ou adsorção. Os experimentos de molhabilidade para as amostras foram repetidos em 3 regiões de cada amostra.

3.4.4 Emissão de elétrons por efeito de campo

As medidas de emissão foram realizadas no Centro de Tecnologia da Informação (CTI) Renato Archer que possui uma câmara de alto vácuo, desenvolvida pelo CTI, capaz de controlar precisamente a distância entre o catodo e o anodo, tensão aplicada, bem como a corrente mensurada em um sistema automático de coleta de dados.

O aparato experimental é mostrado na Figura 3.7 para as medições da FE na Figura 3.7 é mostrado um diagrama esquemático do sistema de alimentação elétrica e coleta de dados. As amostras avaliadas nos testes de emissão foram os filmes de NTC antes e após o tratamento a plasma, amostras com e sem enxágüe sob tempo de interação de 1min, 5min e 30min.



Figura 3.7 - Visão geral do sistema experimental de emissão por efeito de campo

Este sistema de emissão por efeito de campo é composto por:

- câmara de vácuo em aço inox
- bomba turbomolecular
- bomba mecânica
- medidores de pressão do tipo penning e do tipo pirani
- espaçador mecânico do porta-amostra
- fonte de alta tensão DC
- osciloscópio
- gerador de função

A câmara alcança alto vácuo por meio de um sistema ligado em série por uma bomba turbomolecular à bomba mecânica. O sistema também conta com filtros de óleo, válvula gaveta, e uma linha de nitrogênio para a quebra de vácuo.

O sistema de aquisição 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, R2, posicionado entre o cátodo e o terra. A corrente de emissão é calculada a partir dos valores de tensão registrados nesse segundo

canal. Na Figura 3.8 é mostrado um diagrama esquemático do sistema de alimentação e coleta de dados.

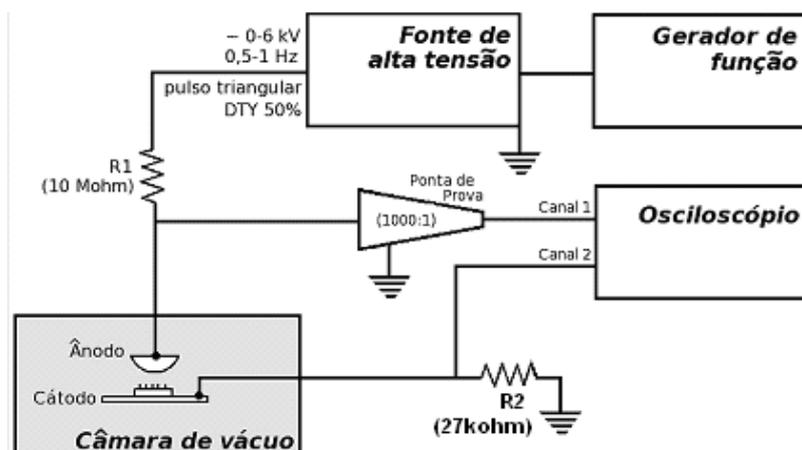


Figura 3.8 - Diagrama esquemático do sistema de alimentação elétrica e coleta de dados.

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 de passadores de tensão e corrente.

As amostras são posicionadas sobre um suporte metálico fixada com o uso de cola de prata sobre o catodo. Este conjunto permanece isolado eletricamente por meio de buchas de teflon. O ânodo tem o formato de uma calota esférica, com raio de 11 mm.

A relação entre a diferença de potencial e o campo elétrico aplicado é manipulada por um mecanismo de deslocamento mecânico linear do porta-amostra com precisão micrométrica. A resistência R1 foi inserida no circuito para evitar um fenômeno chamado *spike* e, também, como sistema de segurança de proteção das fontes e amperímetro.

4. RESULTADOS

Neste capítulo seguem descritas as caracterizações do processo de obtenção dos NTC, NTC-O₂ e os importantes avanços do estudo dos NTC-O₂/ND em termos da sua distribuição, alcançada neste trabalho, através da modificação superficial promovida pelo processo de oxidação a plasma de oxigênio. Apresenta-se na última seção deste capítulo, a caracterização de emissão por efeito de campo dos NTC-O₂/ND.

4.1 Resultados – Microscopia Eletrônica de Varredura

Os NTC foram sintetizados pelo processo HFCVD, tendo como nanopartícula catalisadora o Fe. A Figura 4.1a mostra imagens obtidas por MEV dos NTC alinhados ao substrato. Estes foram sintetizados sob as condições já citadas no capítulo anterior. O diâmetro médio dos NTC está entre 30–70 nm e o comprimento médio dos tubos está em torno de 15µm. A alta densidade dos NTC proporcionou perpendicularidade e alinhamento dos tubos. Para verificação do diâmetro destes a Figura 4.1b apresenta MEV de alta resolução com ampliação de 200.000 vezes.

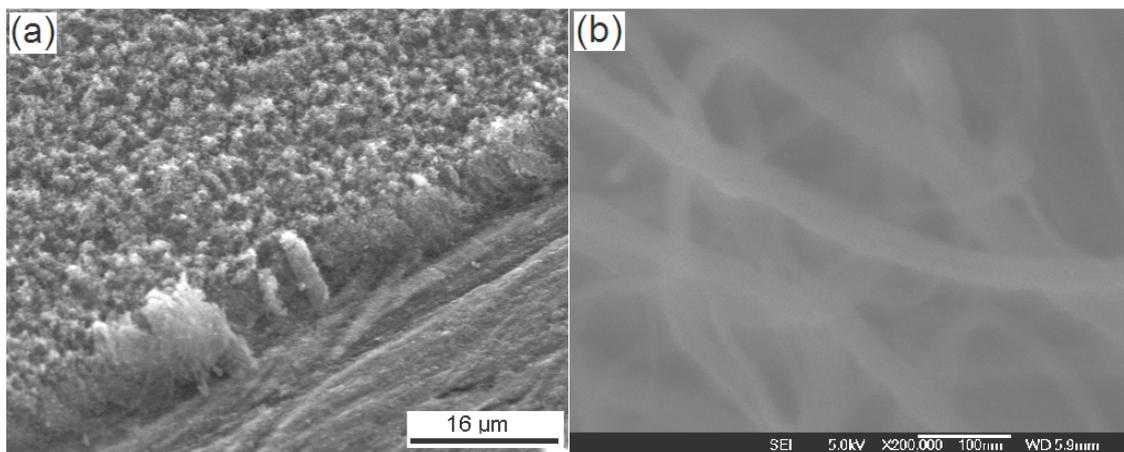


Figura 4.1 - Filme típico de NTC crescido sob substrato de Ti6Al4V em (a) ampliação de 2000x em (b) ampliação de 200000x.

A técnica de oxidação à plasma de O₂ não modifica substancialmente a morfologia superficial dos NTC, porém ocorre a modificação química de sua superfície, de tal forma que a interação física com fluidos passa de hidrofóbico para hidrofílico tornando-se possível a utilização de fluidos polares. A Figura 4.2 apresenta imagem do NTC após a modificação por oxidação à plasma.

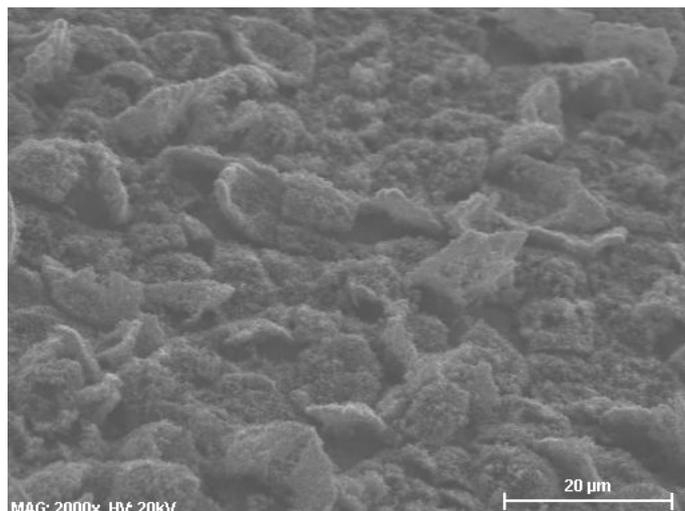


Figura 4.2 - Amostras típicas de NTC-O₂

A dispersão dos ND sobre os NTC-O₂ foi realizada sob diversos tempos de interação combinado ou não de imersão em água DI. Para a Série_01 cujas amostras foram apenas secas ao ar mostrou um aumento dos acidentes na superfície quanto ao tempo de exposição dos NTC-O₂ com as nanopartículas. Considerando a morfologia ao longo do topo formado pelos feixes de NTC-O₂ o aspecto topográfico aumentou conforme o tempo de interação se estende. A Figura 4.3 mostra os filmes de NTC-O₂ sob diversos tempos de interação. Em (a) imerso por 1min (b) 5min; (c) 10min; (d) 30min e (e) 60min na solução contendo ND e seco ao ar.

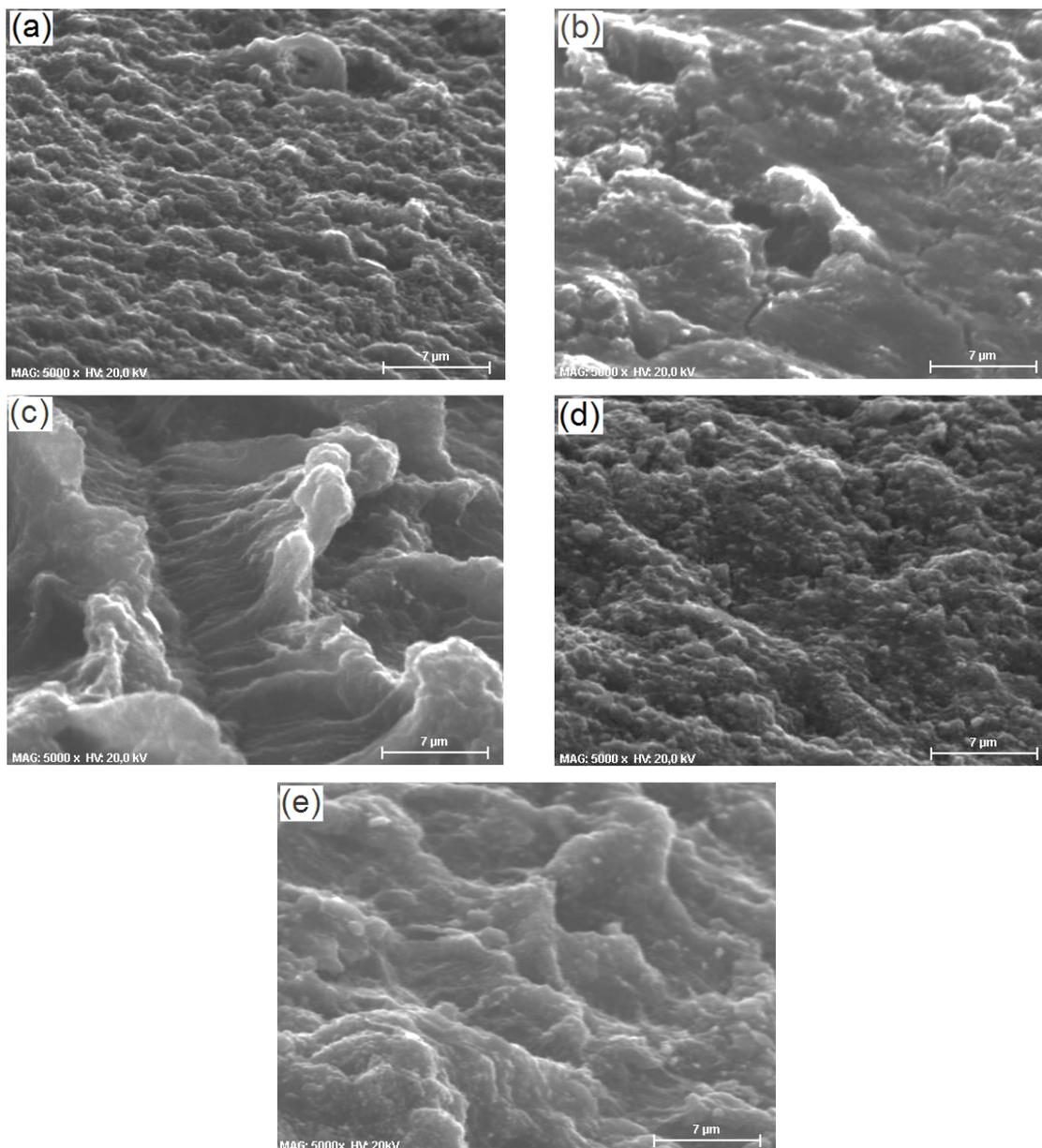


Figura 4.3 - Filmes de NTC-O₂ sob diversos tempos de interação. Em (a) 1min; (b) 5min; (c) 10min; (d) 30min e (e) 60min imerso em solução contendo ND seguido de secagem ao ar.

Para a Série_02 cujas amostras foram imersas em água DI foi nítida a relação do tempo de exposição dos NTC-O₂ com as nanopartículas em relação à variação de morfologia da superfície. Considerando apenas o topo formado pelos feixes de NTC-O₂ a intensidade dos acidentes diminuiu conforme aumenta o tempo de interação. A Figura 4.4 mostra os filmes de NTC-O₂ sob diversos tempos de interação seguido de limpeza em água DI e secagem ao ar. Em (a) imerso por 1min na solução contendo

ND, (b) imerso por 5min; (c) imerso por 10min; (d) imerso por 30min e (e) imerso 60min na solução contendo ND.

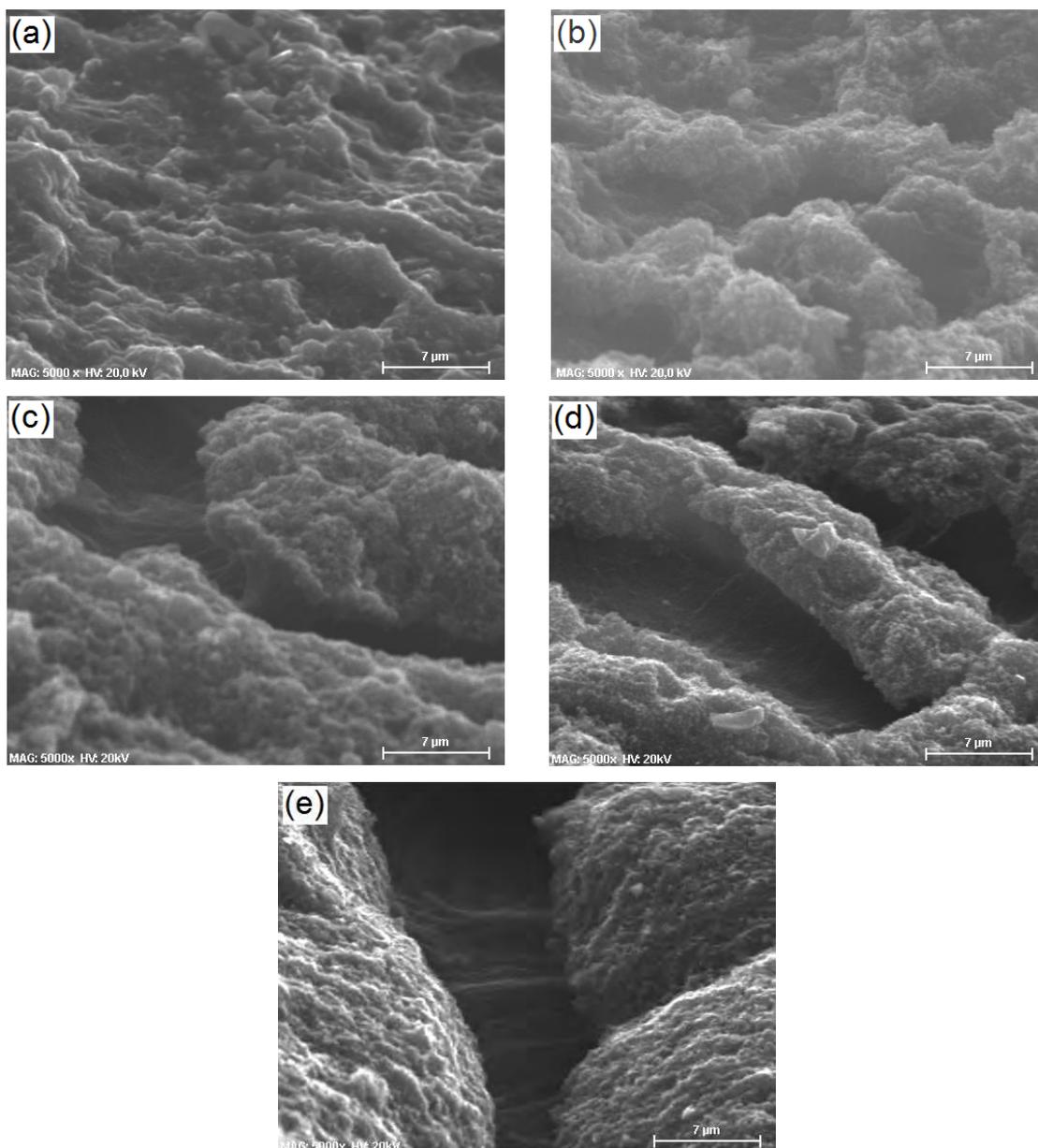


Figura 4.4 - Filmes de NTC-O₂ sob diversos tempos de interação. Em (a) 1min; (b) 5min; (c) 10min; (d) 30min e (e) 60min imerso em solução contendo ND com limpeza em água DI em seguida.

4.2 Resultados – Espectroscopia de Espalhamento Raman

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada para confirmação da presença dos materiais carbonosos presentes em todas as etapas do processo experimental. Espectros foram obtidos das amostras de NTC obtidos via HFCVD; dos NTC-O₂ e dos ND dispersos sobre os NTC-O₂ sob diversos tempos de interação.

4.2.1 Funcionalização em plasma de O₂

A Figura 4.5 apresenta o espectro Raman estendido dos NTC em (a) e do NTC-O₂ em (b) é possível identificar as bandas D, G, D', G', D+G, 2D' e um ombro à esquerda de G'.

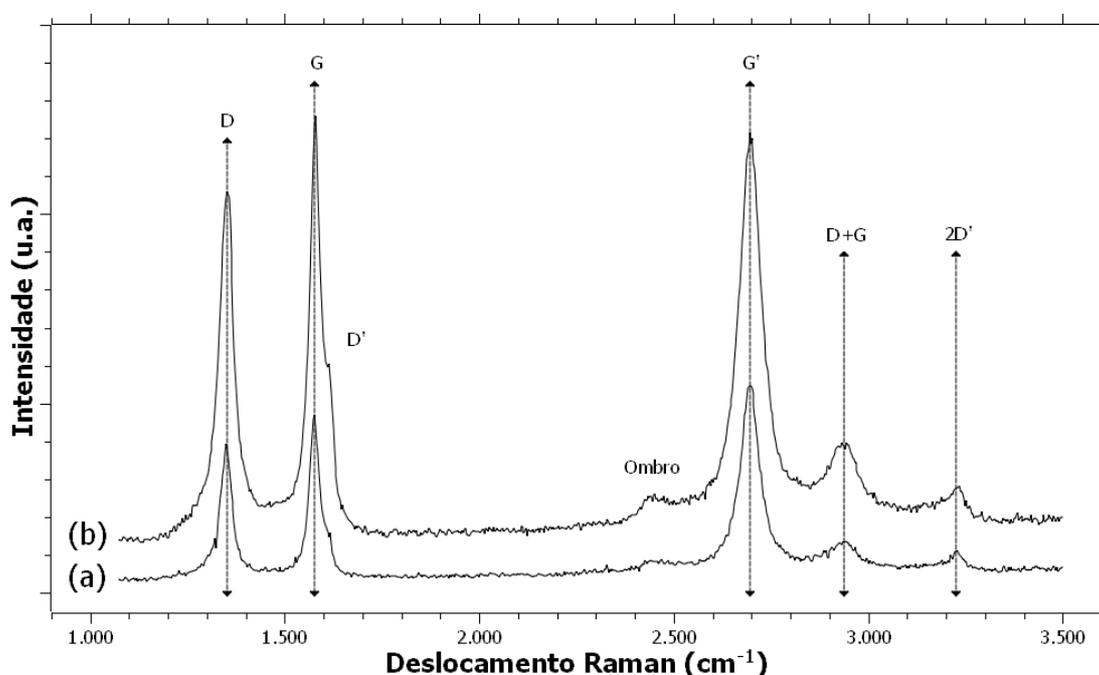


Figura 4.5 - Espectro Raman estendido em (a) amostras típicas antes do tratamento à plasma de oxigênio e (b) após o tratamento.

A Figura 4.6 apresenta o espectro Raman de primeira ordem dos NTC em (a) e dos NTC-O₂ em (b). Estes espectros foram coletados com comprimento de onda de excitação em 514,5 nm. Pode-se verificar que eles apresentam um forte pico na região em 1578 cm⁻¹ (banda G), uma banda estreita posicionada em 1350 cm⁻¹ (banda D), e uma banda pouco intensa em torno de 1615 cm⁻¹ (banda D'). Pode-se notar uma nítida diferença na razão da intensidade das bandas D e G antes e após o tratamento de

oxidação. O tratamento à plasma proporcionou uma diminuição da razão I_D/I_G em 57,5 %. Para cálculo da deconvolução foram utilizados Lorentzianas para a banda D e G e Gaussianas para banda D'.

Consideram-se os espectros dos NTC como típicos de materiais grafiticos. A origem das linhas D em materiais carbonosos tem sido atribuída como característica de desordem induzida devido ao efeito do tamanho finito de partículas ou distorção na rede. Em outras palavras, a intensidade relativa do pico D em relação ao G (I_D/I_G) depende do tamanho do domínio planar do cristal de grafite. [67] e, ainda, associada à incorporação de defeitos na estrutura dos NTC [68].

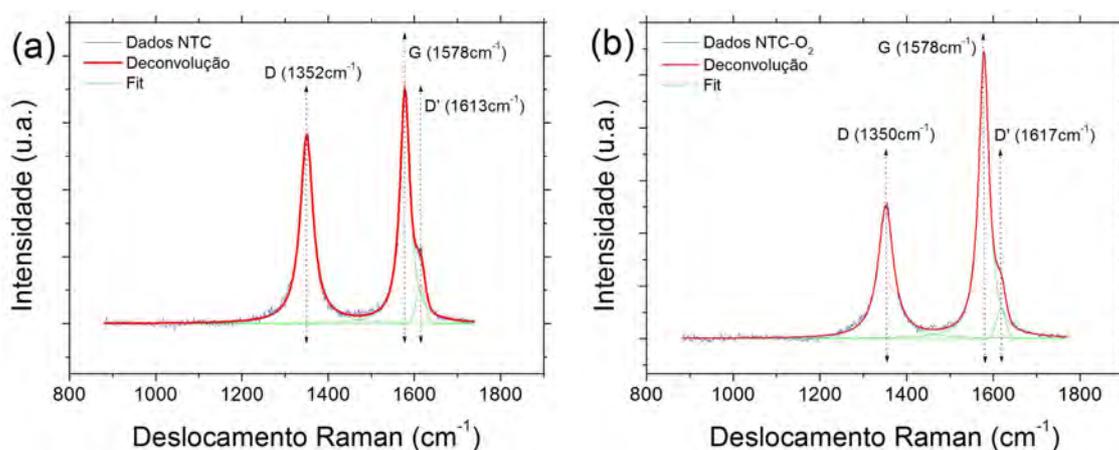


Figura 4.6 - Deconvolução das bandas de primeira ordem em (a) NTC e (b) NTC-O2.

Tanto FWHM(G) (do inglês - full width at half maximum) como a posição da banda G medem a desordem do material. FWHM(G) é mais sensível à desordem estrutural, enquanto que a posição da banda G é mais sensível à desordem topológica e organizacional. Os parâmetros obtidos por esses e outros espectros, como posição das bandas D e G, razão entre as intensidades das bandas D e G (I_D/I_G) estão resumidos na Tabela 4.1. O tratamento à plasma de O_2 melhorou a qualidade superficial dos NTC nos seguintes aspectos: reduziu a razão I_D/I_G em 70%, FWHM não diminuiu significativamente e não ocorreu deslocamento significativo da banda G.

Tabela 4.1 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman antes e após o tratamento à plasma de O₂ da superfície do NTC.

Amostra	Banda D [cm ⁻¹]	Banda G [cm ⁻¹]	I_D/I_G
NTC*	1349,88	1578,34	0,792
NTC-O ₂ *	1352,67	1578,52	0,463

*Amostra avaliada nos testes de emissão por efeito de campo

4.2.2 NTC-O₂ com ND disperso

A Figura 4.7 apresenta espectro Raman de primeira ordem do pó de diamante utilizado na composição da solução. O comprimento de onda em 514,5 nm proporciona um efeito chamado fluorescência. Este efeito impossibilita análise na configuração estendido nas quais abrangem faixas entre 1800–3400 cm⁻¹, pois, a fluorescência aumenta de tal forma que não é possível identificar bandas e picos.

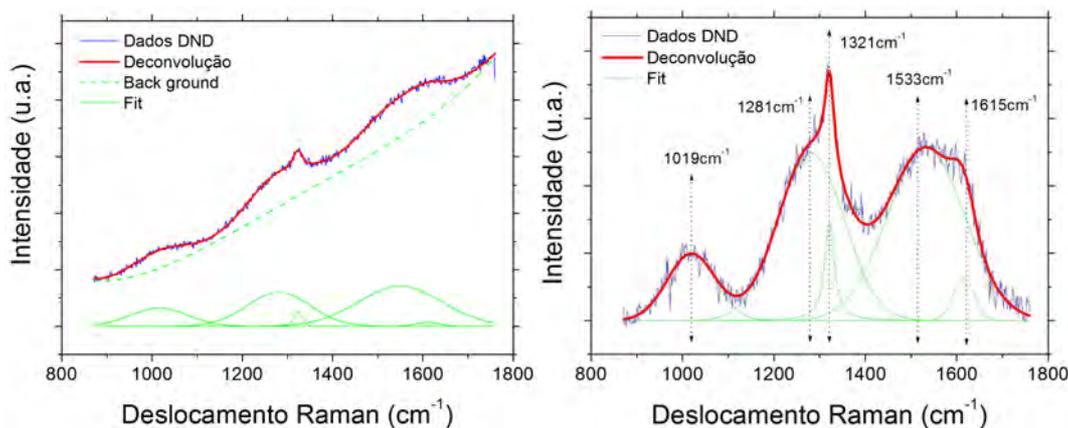


Figura 4.7 - Raman de primeira ordem do pó de ND obtido via detonação. (a) efeito da fluorescência nos ND, (b) remoção do *background*.

A deconvolução permite identificar um pico posicionado em 1321cm⁻¹ e 3 bandas largas e intensas em 1019cm⁻¹, 1281cm⁻¹ e 1533cm⁻¹ e uma pouco intensa localizada em 1615cm⁻¹. Para cálculo da deconvolução foram utilizados no *background* uma função polinomial de quarto grau e gaussianas para identificação das bandas.

4.2.2.1 Sem limpeza

Para análise do compósito NTC-O₂/ND foram estudados espectros de primeira ordem para verificação da interação do ND com os NTC-O₂. A Figura 4.8 apresenta o resultado para a Série_01 com seus respectivos tempos de interação de (a) 1min, (b) 05min, (c) 10min; (d) 30min e (e) 60min na solução contendo ND sem limpeza em água DI. Para cálculo da deconvolução dos espectros foi utilizada no background uma função polinomial de quarto grau, Lorentzianas para a banda D e G e Gaussianas para as demais. Os parâmetros obtidos por esses e outros espectros, como posição das bandas D e G, FWHM(G), I_D/I_G estão resumidos na Tabela 4.2.

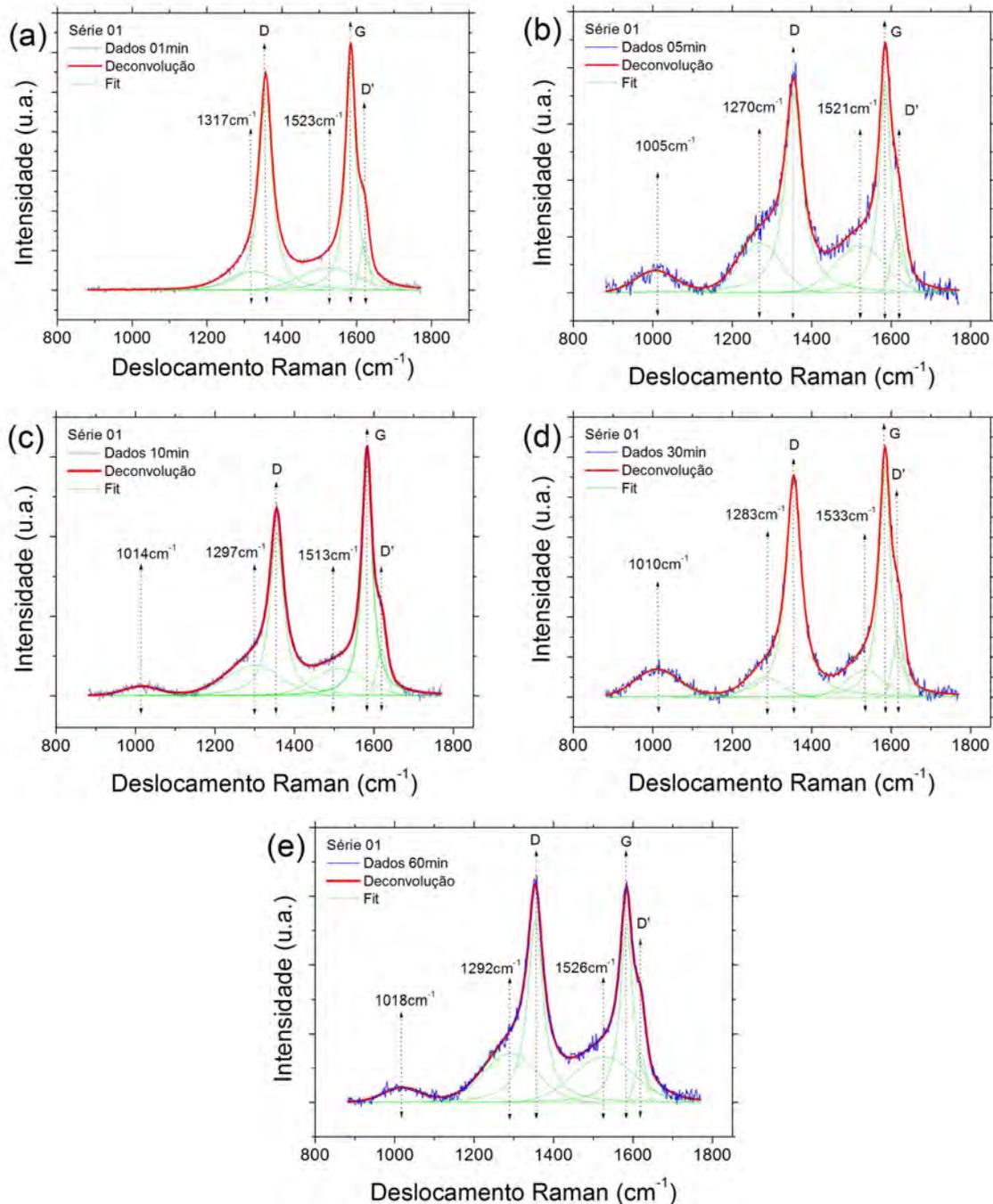


Figura 4.8 - Espectroscopia de espalhamento Raman da Série 01 para os tempos de interação em (a) 1min, (b) 05min, (c) 10min (d) 30min (e) 60min sem limpeza em água DI.

Quanto maior o tempo de interação da amostra com a solução contendo ND maior foi o efeito da fluorescência e novas bandas surgiram. Foi possível observar a banda em 1019 cm^{-1} exceto para a série com tempo de 1min. Duas bandas próximas em 1281 cm^{-1} e 1533 cm^{-1} podem ser observadas em todas as amostras, justifica-se o deslocamento destas bandas devido ao efeito de alargamento das bandas D e G

provocado pela oxidação à plasma e à curva de *background* para remoção da fluorescência.

Em todas as amostras da Série_01 ocorreu o deslocamento para a direita da banda G em no máximo de $6,244 \text{ cm}^{-1}$, do alargamento da banda G e do aumento significativo da razão I_D/I_G no máximo em 220 % o que evidencia a influência da camada superficial de ND sobre o NTC. Tais informações podem ser observadas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Parâmetros obtidos da Série_01 pelos espectros Raman de acordo com o tempo de imersão na solução ND sem limpeza subsequente.

Tempo [min]	Banda D [cm^{-1}]	Banda G [cm^{-1}]	FWHM (G) [cm^{-1}]	I_D/I_G
01*	1.356,698	1.584,249	16,334	0,869
05*	1.355,220	1.584,764	17,646	0,942
10	1.355,497	1.583,119	15,687	0,704
30*	1.355,043	1.584,448	17,457	0,942
60	1.354,245	1.583,767	19,463	1,020
NTC-O ₂ *	1.352,670	1.578,520	13,720	0,463

*Amostra avaliada nos testes de emissão por efeito de campo

4.2.2.2 Com limpeza

A espessura da camada de ND resultante do processo de deposição por automontagem é bastante sutil, obtendo por meio desta técnica camadas extremamente finas. A retirada do excesso de ND por meio da limpeza em água DI proporcionou uma maior homogeneidade na distribuição, diminuindo a rugosidade do filme de ND no topo dos feixes de NTC.

Na Figura 4.9 apresenta o resultado do espectro Raman da Série_02 para os tempos de interação por (a) 1min, (b) 05min, (c) 10min; (d) 30min e (e) 60min na solução contendo ND com limpeza em água DI. Para cálculo da deconvolução dos espectros foi utilizada no background uma função de primeiro grau, Lorentzianas para a banda D e G e Gaussianas para as demais. Os parâmetros obtidos por esses e outros espectros, como posição das bandas D e G, FWHM da banda G, I_D/I_G estão resumidos na Tabela 4.3.

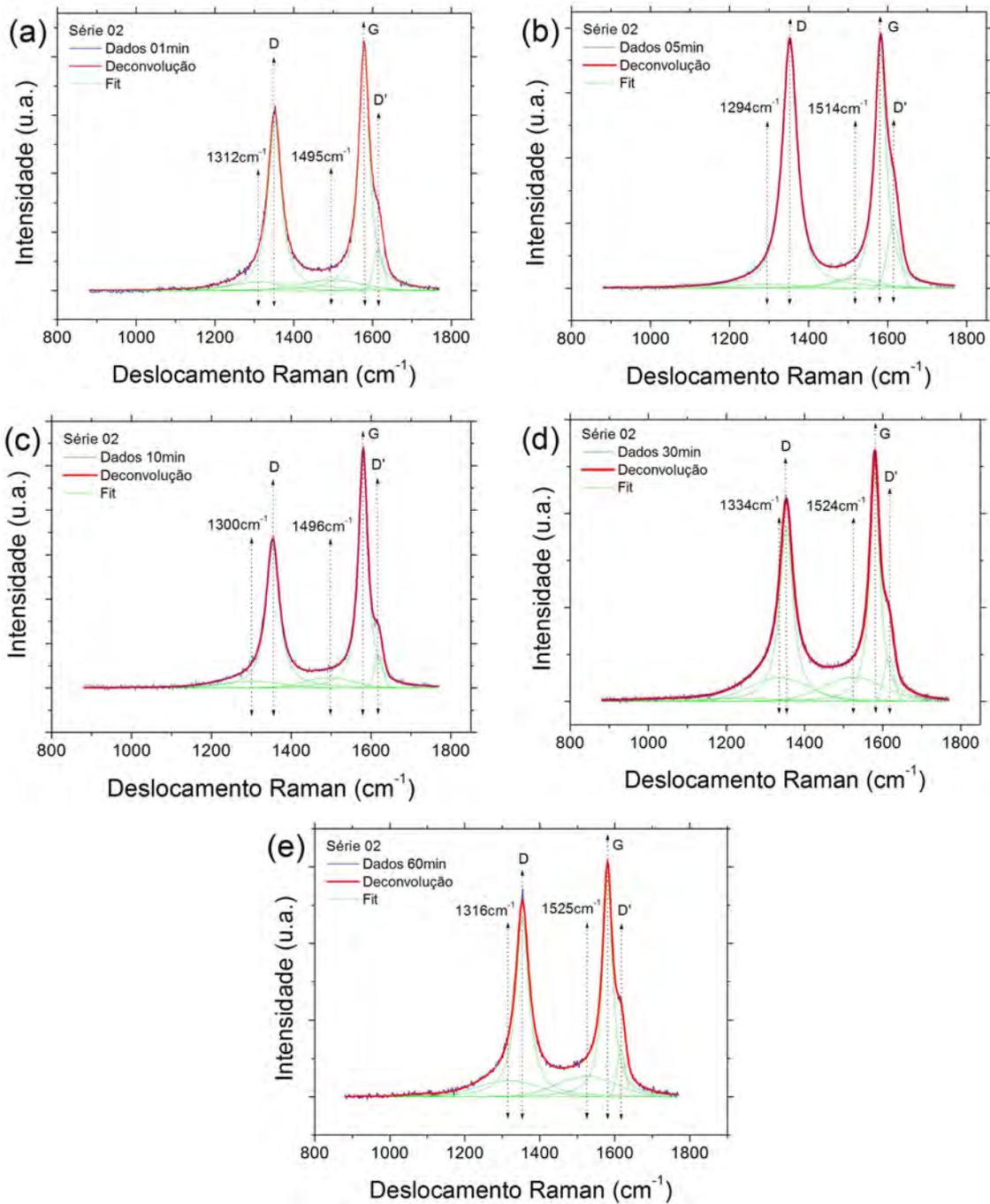


Figura 4.9 - Espectroscopia de espalhamento Raman da Série_02 para os tempos de interação em (a) 1min, (b) 05min, (c) 10min (d) 30min (e) 60min seguido de limpeza em água DI.

Em todas as amostras não foi possível identificar a banda em 1019 cm^{-1} além do baixo efeito da fluorescência, mostrando que o banho em água DI promoveu a retirada do excesso de ND e do PSS que intensificam tal efeito. Bandas posicionadas próximas em 1321 cm^{-1} e em 1533 cm^{-1} podem ser observadas em todas as amostras.

Em todas as amostras da Série_02 ocorreu o alargamento da banda G e do aumento significativo da razão I_D/I_G no máximo em 220% o que evidencia a influência da camada superficial de ND sobre o NTC.

Tabela 4.3 - Parâmetros obtidos pelos espectros Raman de acordo com o tempo de imersão na solução ND com limpeza subsequente.

Tempo [min]	Banda D [cm^{-1}]	Banda G [cm^{-1}]	FWHM (G) [cm^{-1}]	I_D/I_G
01*	1.351,383	1.578,769	16,318	0,7052
05*	1.352,697	1.582,080	17,267	1,0230
10	1.353,828	1.580,539	14,107	0,6084
30*	1.353,384	1.580,261	15,419	0,7599
60	1.353,613	1.580,890	15,940	0,8276
NTC-O ₂ *	1.352,670	1.578,520	13,720	0,4630

*Amostra avaliada nos testes de emissão por efeito de campo.

4.3 Resultados – Molhabilidade

O principal efeito do plasma de oxigênio sobre as amostras dos filmes NTC foi a conversão dos filmes de hidrofóbico para hidrofílico. A Figura 4.10 mostra imagens ópticas de uma gota de água, tomadas a partir de câmera CCD acoplada ao equipamento goniômetro, das amostras (a) NTC e (b) NTC-O₂. O ângulo de contato com a água, medido para as amostras antes e após o plasma, variou de $147,1^\circ$ para 0° , respectivamente. Isto comprova a grande modificação química promovida pelo plasma de oxigênio.



Figura 4.10 - Ângulo de contato da água em amostras de NTC. (a) NTC sem tratamento de plasma de O₂. (b) NTC com tratamento de plasma de O₂.

4.4 Resultados – Emissão de elétrons por efeito de campo

Por meio de cálculos descritos no Capítulo 2 é possível extrair informações relevantes como o valor do campo elétrico necessário para obter o limiar ($E_{10\mu A.}$) de emissão de corrente, aqui definida como uma corrente de 10 μ A e a razão $W^{3/2}/\beta$, que define a inclinação da curva (α) do gráfico de Fowler-Nordheim (FN).

Para análise dos resultados foram pré-definidos alguns critérios, como:

(i) Os afastamentos utilizados para determinação da distância inicial real foi de 50 μ m sendo utilizados três pontos de interação para definir tal medida, em todas as figuras seguintes está representado como d0, d1 e d2 os três espaçamentos, considerando que $d0 > d1 > d2$.

(ii) Para efetuar uma comparação entre os diferentes espaçamentos, em uma mesma amostra, fixou-se 100 μ A na corrente de emissão para analisar o campo elétrico correspondente. Estão ilustrados nas Figuras 4.11a até 4.18a as curvas para os três espaçamentos realizados. As escalas dos gráficos apresentados foram padronizados, de forma que as diferenças no comportamento de emissão de elétrons fiquem visualmente evidentes.

(iii) Para identificação do E_{th} foi adotado o limiar de corrente de emissão em 10 μ A para definir o valor do campo elétrico correspondente, representado no gráfico $I \times E$ ao longo da linha pontilhada em vermelho nas Figuras 4.11b até 4.18b.

De acordo com as condições estabelecidas a Tabela 4.4, Tabela 4.5 em Tabela 4.6 organizam todas as informações supracitadas para os NTC, Série_01 e Série_02 respectivamente.

O comportamento do FE nos NTC antes e após o tratamento de plasma de O₂ segue conforme a Figura 4.11 para o NTC e para o NTC-O₂.

Tabela 4.4 – Síntese dos dados da análise de emissão por efeito de campo da distância real, E_{th} , $E_{100\mu A}$ e α para NTC e NTC-O₂.

Série	d	d _{real} [μ m]	$E_{10\mu A}$ [V/ μ m]	$E_{100\mu A}$ [V/ μ m]	α
NTC	d0	194	2,84	3,57	5,09
	d1	297	2,88	3,66	7,66
	d2	397	2,96	3,82	9,94
NTC-O ₂	d0	245	2,56	3,12	6,38
	d1	295	2,45	2,90	8,12
	d2	345	2,42	2,95	9,09

O tratamento de plasma de O₂ nos NTC não provocou modificações significativas na média do $\bar{E}_{10\mu A}$ de 2,89 V/ μ m para 2,48 V/ μ m. Por meio do gráfico FN observa-se que a inclinação da reta α também não se altera significativamente. A variação dos valores observados se deve à variação geométrica com o afastamento do cátodo, pois para distâncias similares os valores também são similares, não havendo, portanto, variação significativa entre os fatores de aumento de campo (β) das amostras.

Ao longo de outros afastamentos efetuados nas amostras de NTC e NTC-O₂, ambas se destacaram pelo grande distanciamento entre o ânodo e a amostra sob potencial de 3,5 kV, (correspondente ao limite do equipamento) mostraram emissões na ordem de 75,8 μ A sob espaçamento de 597 μ m para o NTC e 88,5 μ A sob espaçamento de 1253 μ m para o NTC-O₂. Sugerindo que para as amostras de NTC-O₂ surgiram mais sítios emissores proporcionando uma maior intensidade sob espaçamentos maiores.

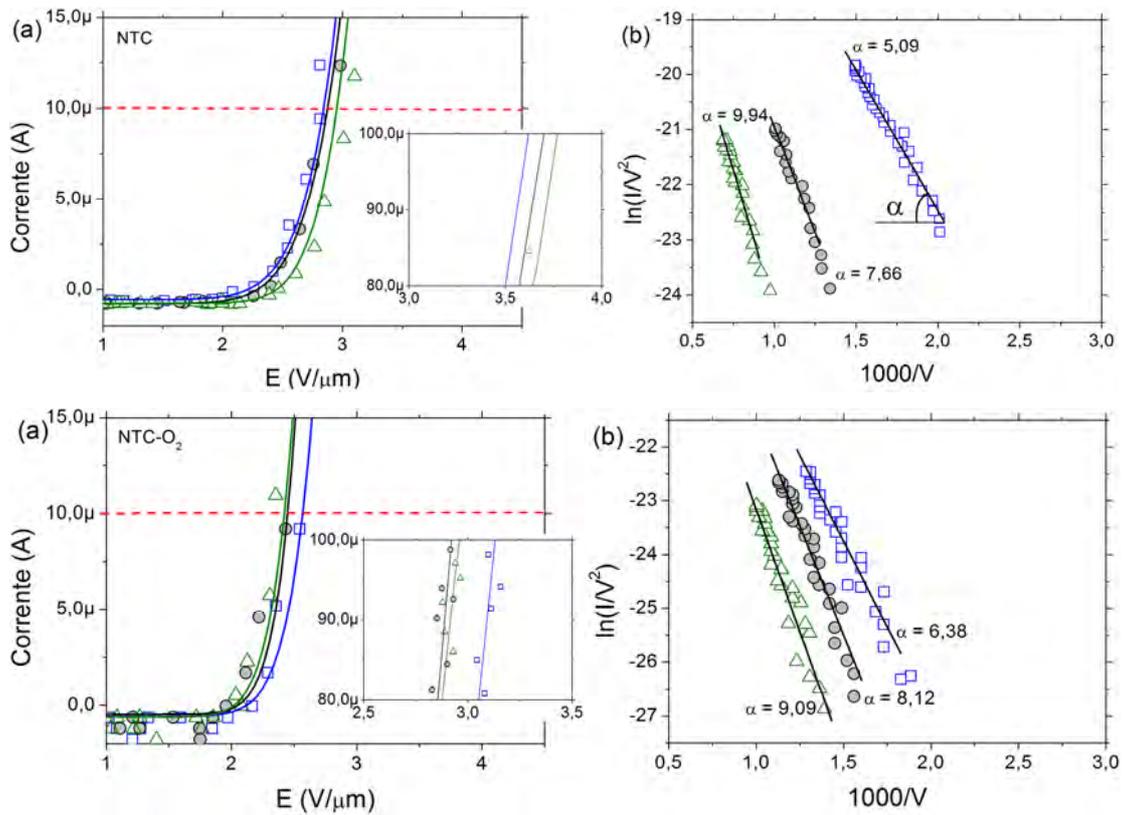


Figura 4.11 - Emissão por efeito de campo para o NTC e NTC-O₂. (a) Comportamento I x E, (b) Gráfico FN.

A Figura 4.12 apresenta dados das amostras que foram secas imediatamente após a imersão (Série_01). A imersão dos NTC-O₂ na solução contendo ND provocou significativas mudanças no comportamento emissivo dos elétrons. São apresentados os dados da Série_01 para 1min, 5min e 30min. Em (a) comportamento I x E em (b) ampliação na região do E_{th} e em (c) Gráfico FN. A Tabela 4.5 sintetiza os dados de emissão por efeito de campo para a Série_01 inclusive a distancia real.

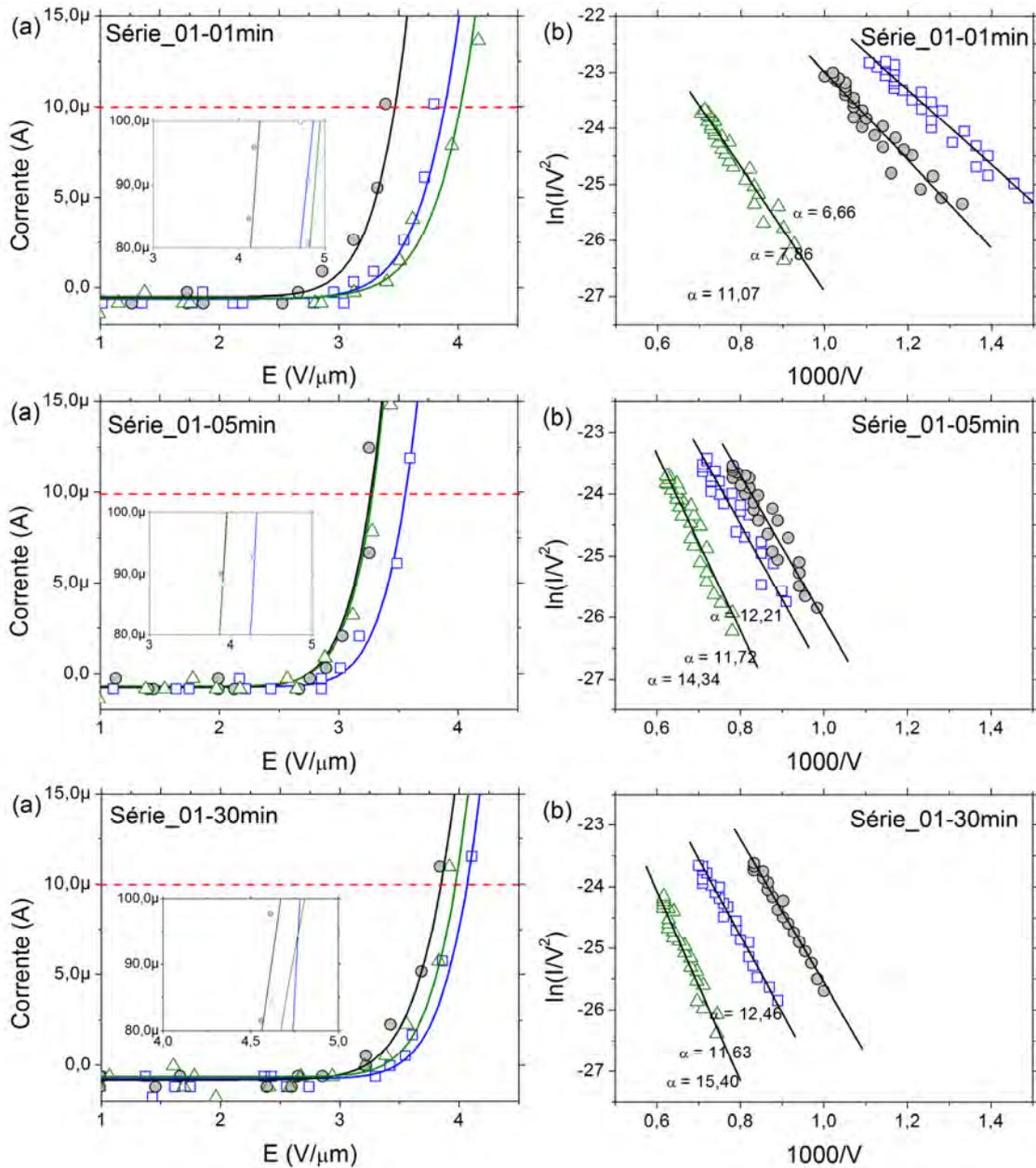


Figura 4.12 - Emissão por efeito de campo da Série_01. (a) Comportamento $I \times E$; (b) Gráfico FN. Com □ d0; ● d1; △ d2 e — Fit

Tabela 4.5 – Principais dados das medidas de FE da Série_01

Série	d	d_{real} [μm]	$E_{10\mu\text{A}}$ [V/ μm]	$E_{100\mu\text{A}}$ [V/ μm]	α
Série_01-1min	d0	185	3,88	4,86	6,66
	d1	235	3,47	4,25	7,86
	d2	285	4,02	4,94	11,07
Série_01-5min	d0	295	3,56	4,37	11,72
	d1	345	3,26	3,95	12,21
	d2	395	3,38	3,95	14,34
Série_01-30min	d0	251	4,07	5,00	11,63
	d1	301	3,84	4,65	12,46
	d2	351	3,97	4,79	15,40

O comportamento da emissão nas amostras da Série_01 mostrou que para tempos de imersão acima de 5 min a inclinação α do gráfico de FN aumentou significativamente em relação à Série_01-5min. Mostrando que o fator de aumento de campo (β) proporcionado pelos NTC foi encoberto pela camada de nanodiamante.

Houve um aumento do $E_{10\mu\text{A}}$ em todas as amostras sugerindo que a espessura criada deste 1min de interação com o ND/PSS influenciou no comportamento da emissão, uma vez que, o caráter isolante do diamante unido com o excesso do polímero favoreceu no aumento do limiar de emissão.

A Figura 4.13 apresenta dados da Série_02 das amostras que foram imersas em água DI e secas ao ar em seguida. Em (a) comportamento $I \times E$ em (b) ampliação na região do E_{th} e em (c) Gráfico FN. A Tabela 4.6 sintetiza os dados de emissão por efeito de campo para a Série_02 inclusive a distância real.

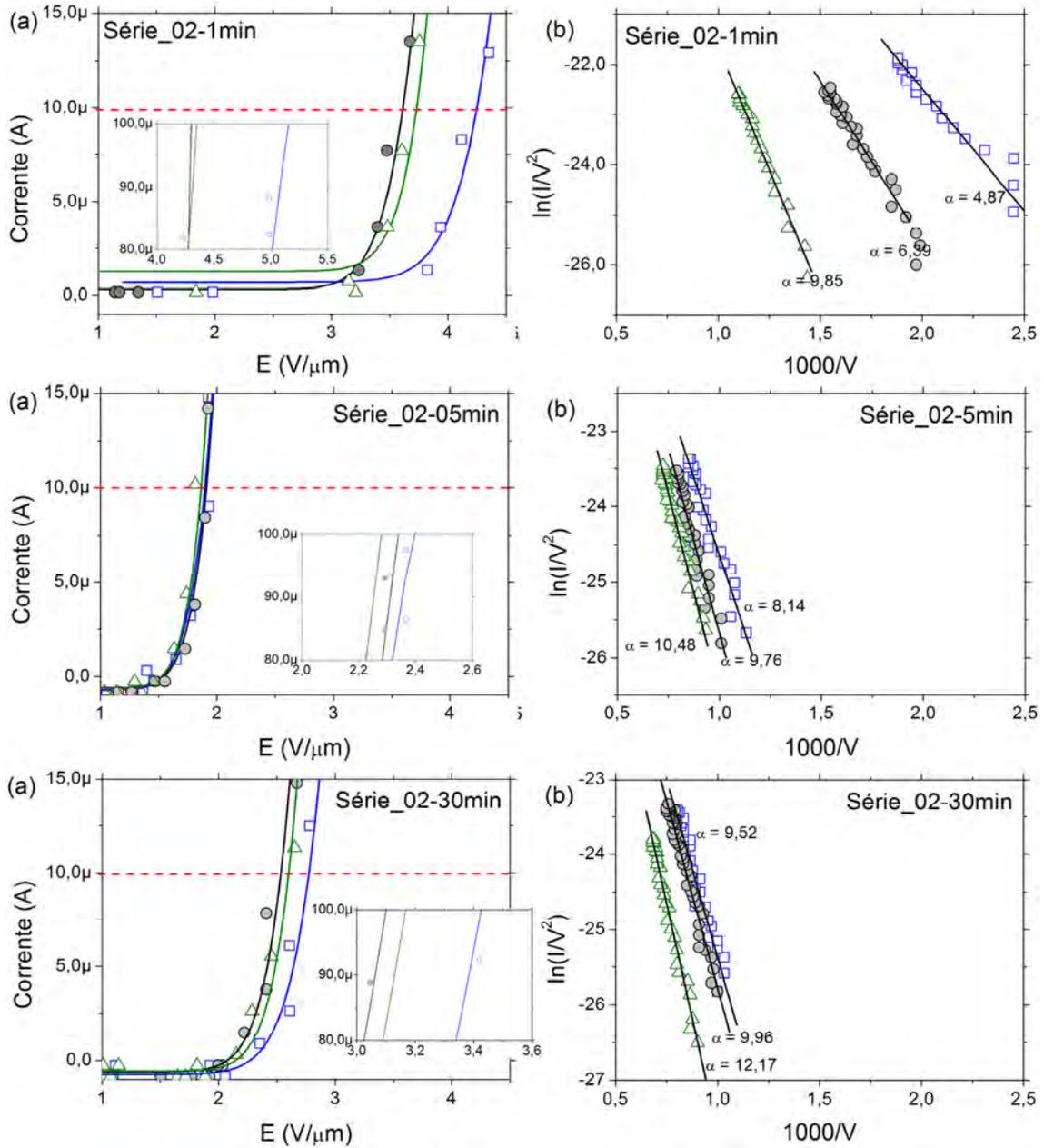


Figura 4.13 - Emissão por efeito de campo da Série_02. (a) Comportamento $I \times E$; (b) Gráfico FN. Com □ d0; ● d1; ▲ d2 e — Fit

Tabela 4.6 – Principais dados das medidas de FE da Série_02

Série	$d_{exp.}$	d_{real}	$E_{10\mu A}$ [V/ μm]	$E_{200\mu A}$ [V/ μm]	α
Série_02-1min	d0	105	4,25	5,16	4,87
	d1	155	3,61	4,44	6,39
	d2	205	3,73	4,33	9,85
Série_02-5min	d0	498	1,89	2,38	8,14
	d1	548	1,91	2,33	9,76
	d2	648	1,86	2,27	10,48
Série_02-30min	d0	365	2,76	3,42	9,52
	d1	415	2,52	3,08	9,96
	d2	465	2,60	3,16	12,17

Por meio do gráfico FN observa-se que a inclinação da reta α não se altera significativamente, evidenciando que a retirada do excesso de ND/PSS garantiu o efeito do fator de aumento de campo (β) dos NTC durante a emissão.

Dentre os tempos de imersão estudados a Série_02-5min obteve a melhor resposta no comportamento da emissão em relação ao NTC-O₂ reduzindo em mais de 20% no $E_{10\mu A}$. A Tabela 4.7 correlaciona a média dos resultados de todas as Séries estudadas em comparativo com o NTC-O₂.

Tabela 4.7 – Média dos principais dados das medidas de FE da Série_1 e Série_2 em comparativo com NTC-O₂

Série	$\bar{E}_{10\mu A}$ [V/ μm]	$\bar{E}_{10\mu A}$ [%]	$\bar{E}_{100\mu A}$ [V/ μm]	$\bar{E}_{100\mu A}$ [%]
Série_01-01min	3,79	52,82	4,68	56,52
Série_01-05min	3,40	37,10	4,09	36,79
Série_01-30min	3,96	59,68	4,81	60,87
Série_02-01min	3,86	55,65	4,64	55,18
Série_02-05min	1,89	-23,79	2,34	-21,74
Série_02-30min	2,63	6,05	3,22	7,69
NTC-O ₂	2,48		2,99	

Não existe um baixo limiar correlacionado com ângulo FN reduzido. Sugere-se que a camada de ND sobre a superfície dos NTC-O₂ trouxesse uma configuração de superfície sólida rugosa que minimizou o fator aumento de campo (β), característico dos NTC, prevalecendo o efeito da função trabalho. O excesso de ND na superfície corrobora no aumento do ângulo ' α ' de forma que para as amostras da Série_01-30min alcançasse o maior valor sob maior $E_{10\mu A}$.

5. CONCLUSÕES

Face aos resultados aqui obtidos, este trabalho de dissertação abre caminhos para um grande estudo da formação de estruturas híbridas de NTC-O₂/ND. Os experimentos, aqui apresentados, auxiliam o entendimento das condições necessárias para se obter estruturas específicas de NTC e do compósito NTC/ND. Dentre os aspectos relevantes desta dissertação destaca-se a discussão dos possíveis fenômenos físicos e químicos de interação destes dois materiais estudados, a identificação dos fatores que controlam a distribuição de ND sobre os NTC e, a resposta frente aos estudos preliminares de emissão por efeito de campo.

Uma importante realização deste trabalho foi a parametrização das condições experimentais desenvolvidas no processo de obtenção dos NTC via HFCVD. Este estudo foi uma evolução substancial para grupo DIMARE uma vez que as técnicas antes dominadas eram MWCVD e CVD Térmico. A técnica HFCVD mostra-se equiparável à técnica por microondas nos aspectos de boa qualidade cristalina com excelente reprodutibilidade, elevada densidade de sítios catalisadores e curto tempo de experimento. O controle quase rígido das variáveis garante tais características, mas as principais são o diâmetro do filamento (200µm), o processo de estabelecimento da barreira de difusão e de deposição da partícula catalisadora. Estes são parâmetros fundamentais para o crescimento dos NTC.

Foi desenvolvido um critério de caracterização Raman para as amostras NTC-O₂/ND. A característica natural de fluorescência nos ND foi ainda mais intensificada quando exposta ao polímero PSS. O comprimento de onda em 514 nm do laser não é favorável à leitura dos espectros de materiais com este tipo de característica. Muito ruído e elevado efeito de ascendência do gráfico impede a visualização de bandas e inclusive picos. Ademais, ficou definida uma configuração específica para aquisição dos dados. Por meio da ampliação de 200 vezes e metade da potência do laser foi possível obter espectros com pouco ruído e baixa luminescência. Isto evita o tratamento artificial dos dados o que poderia mascarar as informações.

A oxidação à plasma de O₂ promoveu a esfoliação dos NTC que aumentou de forma notável a solubilidade em solventes polares. Os resultados experimentais que avaliaram o ângulo de contato da água antes e pós-tratamento mostraram que sair de

valores na ordem de 147° para 0° em apenas dois minutos de exposição no plasma revela seu diferencial frente outras técnicas. Ademais, melhorou a qualidade superficial dos NTC reduzindo a razão de intensidade das bandas ID/IG em 70% sem alterar sua morfologia externa superficial.

A funcionalização química dos NTC via plasma de O_2 superou nossas expectativas no objetivo de interação com as ND. As características de modificação covalente deste método assumiram rotas químicas de interação forte com as paredes dos NTC, tornando-as não somente hidrofílicas, mas mostrando que o principal desta técnica é a inclusão de grupos funcionais e adsorção de moléculas nas paredes, tornando esta superfície altamente reativa.

O tratamento a plasma de O_2 favoreceu substancialmente no comportamento da emissão por efeito de campo nas amostras de NTC. Para o máximo espaçamento realizado, sob o mesmo potencial de 3,5 kV, a amostra de NTC- O_2 apresentava mais que o dobro da distância da amostra de NTC. Sugerindo que mais sítios emissores foram criados no processo de esfoliação à plasma de O_2 .

O polímero PSS colaborou positivamente em duas situações experimentais. A primeira enquanto estava no frasco da solução aquosa possuía a função de desagregação das ND e na segunda forma participou no processo de interação dos NTC- O_2 /ND. Sua função de diminuir a tensão superficial, influenciando a superfície de contato entre duas partes, seja no estado líquido ou sólido, obteve um papel importante no sucesso desta etapa do trabalho. No momento da imersão nos filmes de NTC- O_2 na solução contendo ND, considera-se que, ao encontrar a superfície altamente reativa dos NTC- O_2 ocorreu uma atração eletrostática intensa do conjunto PSS/ND com as paredes dos nanotubos.

Analisando o pó de ND obtido via detonação, utilizado nos experimentos deste trabalho, verificamos que o processo industrial de desagregação, purificação por ácido, conduzindo à fragmentação de camadas amorfas na superfície dos ND, produzem efeitos significativos, porém, a remoção de tais camadas não é completa. O espectro Raman obtido a partir do pó de ND confirma a presença desta camada amorfa, pelo fato da banda posicionada em 1533 cm^{-1} se sobressair em relação às outras.

O que foi chamado nesta dissertação de “grande entrave”, o fato da aglomeração espontânea dos ND se interagir fortemente entre si agiu em favor no processo de interação nos NTC. Esta forte atração que ocorre entre os ND ocorre da mesma forma entre os ND/NTC. As forças de Van der Waals, a área de contato elevada, a influência do polímero PSS e, a superfície oxidada dos NTC, intensificaram ainda mais o processo de interação conduzindo a uma incorporação efetiva das ND nos NTC.

Outro ponto a ser considerado é que independente do processo de limpeza em água DI o efeito da luminescência prevalece, porém, com pouca intensidade. Apontando que o elemento responsável pelo forte efeito de luminescência deve-se ao polímero PSS.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman dos NTC-O₂/ND, sob diversos tempos de interação, confirmam tal incorporação por meio das informações da FWHM(G) e I_D/I_G. Em ambas as séries o incremento de tempo aumentou de forma considerável a largura à meia altura, obtendo aumento máximo de 42%, e do aumento significativo da razão I_D/I_G, no máximo em 220 %. Estes valores estão em relação ao material antes de ser imerso na solução.

Os resultados por MEV apontam que o tempo de interação do líquido contendo ND influenciou na morfologia da superfície, diminuindo-a conforme o incremento de tempo. Para as amostras que foram limpas em seguida (Série_02) ocorreu uma diminuição da dos acidentes topográficos na superfície. Para as amostras que não passaram pela limpeza em água DI (Série_01) o excesso fez com que a morfologia microscópica na superfície aumentasse. No entanto, a redução do fator de aumento de campo (β), nestas amostras, indica que o efeito de pontas dos nanotubos foi perdido, ou seja, as partículas de ND suavizaram a superfície na escala de nanômetros. Todas as amostras da Série_01 mostraram que sua resposta de emissão por efeito de campo foi inferior à do NTC-O₂ mostrando que a quantidade de ND sobre a superfície foi desfavorável, aumentando o ângulo α e o valor do E_{th}.

A influência da limpeza em água DI exerceu significativas mudanças sobre o comportamento da emissão por campo. Dentre todas as amostras estudadas a Série_02-5min mostrou que sua resposta de emissão por efeito de campo foi superior à do NTC-O₂ indicando que a quantidade de ND sobre a superfície favoreceu o E_{th} sem que o ângulo α prejudicasse este ganho na propriedade. Ressalta-se que foi alcançada a

redução no E_{th} e $E_{100\mu A}$ em aproximadamente em 23% em relação ao NTC-O₂, sugerindo que as propriedades do ND colaboraram positivamente na efetivação da emissão por efeito de campo, alcançando intensidades de corrente elétrica próximas sob os diferentes potenciais aplicados $V_{d0} < V_{d1} < V_{d2}$.

6. TRABALHOS FUTUROS

Frente aos resultados promissores aqui apresentados e ao conhecimento adquirido ao logo deste projeto indicamos para futuras possibilidades:

- Aprofundar nos resultados obtidos como caracterização das outras séries desenvolvidas e definição da área emissora para cálculo da densidade de corrente, função trabalho e fator aumento de campo.
- Aplicar outras técnicas de emissão como emissão por efeito termiônico, a fim de obter respostas de emissão por efeito dos fótons e calor da luz solar com o intuito de desenvolver uma célula solar termiônica.
- Desenvolver técnicas de dopagem Tipo-N sobre a superfície do ND depositado sobre os NTC, com o propósito de reduzir a função trabalho.
- Aplicar técnicas de modificação da superfície no filme da partícula catalisadora a fim de aumentar o fator aumento de campo β . Técnicas como litografia e tratamento a laser com a finalidade de desenhar sítios emissores definidos a fim de encontrar a melhor configuração para a emissão por efeito de campo dos NTC e NTC-O₂/ND.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HOFFMAN, A. *et al.* Formation mechanism of nano-diamond films from energetic species: From experiment to theory. **Thin Solid Films**, v. 515, n.1, p.14-26, 2006. DOI:10.1016/j.tsf.2005.12.019.
- 2 CLUGSTON, M.; FLEMMING, R. **Advanced chemistry**. São Paulo: Oxford, 2000 617p.
- 3 KROTO, H. W. *et al.* C60: Buckminsterfullerene. **Nature**, v.318, p.162-163, 1985. DOI:10.1038/318162a0.
- 4 IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbon. **Nature**, v.354, p.56-58, 1991. DOI:10.1038/354056a0.
- 5 DRESSELHAUS, M. S. *et al.* **Science of fullerenes and carbon nanotubes**, Academic Press: San Diego, 1996.
- 6 THOSTENSON, E.T., *et al.* Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. **Composites Science and Technology**. v.61, n.13, p.1899-1912, 2001. DOI: 10.1016/S0266-3538(01)00094-X.
- 7 FILHO, A. G. S; FAGAN, S. B. Funcionalização de nanotubos de carbono. **Química nova**, v.30, n.7, p.1695-1703, 2007. DOI: 10.1590/S0100-40422007000700037.
- 8 SMITH, Paul. **Carbon nanotube specific**. Disponível em: <http://www.umi.surrey.ac.uk/people/profiles/postgrads?s_id=315>. Acesso em: 04 dez. 2012
- 9 DRESSELHAUS, M.; DRESSELHAUS, G.; Avouris, P. **Carbon nanotubes: synthesis, structure, properties, and applications**. Topics in applied physics, v.80, Springer: New York, 2000.
- 10 SAITO, J. **Carbon nanotube and related field emitters: fundamentals and applications**. v.12, Weinheim: Wiley-VCH, 2010.

- 11 ROSCA, I.D. *et al.* Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, v.43, p. 3124-3131, 2005. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.06.019.
- 12 O'CONNELL, M. J. *et al.* Band gap fluorescence from Individual single-walled carbon nanotubes. **Science**, v.297, n.5581, p.593-596, 2002.
DOI:10.1126/science.1072631
- 13 O'CONNELL, M. J. *et al.* Reversible water-solubilization of single-walled carbon nanotubes by polymer wrapping. **Chemical Physics Letters**, v.342, p. 265-271, 2001.
DOI: 10.1016/S0009-2614(01)00490-0.
- 14 ROSCA, I.D. *et al.* Oxidation of multiwalled carbon nanotubes by nitric acid. **Carbon**, v.43, n.15, p.3124-3131, 2005. DOI: 10.1016/j.carbon.2005.06.019.
- 15 SAVAGE, T. *et al.* Photoinduced oxidation of carbon nanotubes. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.15, n.35, p.5915-5921, 2003.
DOI:10.1088/0953-8984/15/35/301.
- 16 FELTEN, A; BITTENCOURT, C; PIREAUX, JJ. Gold clusters on oxygen plasma functionalized carbon nanotubes: XPS and TEM studies. **Nanotechnology**, v.17, n.8, p.1954-1959, 2006. DOI: 10.1088/0957-4484/17/8/026.
- 17 TSANG SC; HARRIS, PJF; GREEN, MLH. Thinning and opening of carbon nanotubes by oxidation using carbon dioxide. **Nature**, v.362, p.520-522, 1993. DOI: 10.1038/362520a0.
- 18 DATSYUK, V. *et al.* Chemical oxidation of multiwalled carbon nanotubes. **Carbon**, v.46, n.6, p.833-840, 2008. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.02.012.
- 19 HARRIS, P.J.F. Solid state growth mechanisms for carbon nanotubes. **Carbon**, v.45, n.2, p.229-239, 2007. DOI: 10.1016/j.carbon.2006.09.023.
- 20 JOSÉ-YACAMÁN, M. *et al.* Catalytic growth of carbon microtubules with fullerene structure. **Appl. Phys. Lett.**, v.62, n.2, p.202-205, 1993. DOI: 10.1063/1.109315.

- 21 YANG, Q.; XIAO, C.; CHEN, W.; SINGH, A.K.; ASAI, T.; HIROSE, A. Growth mechanism and orientation control of well-aligned carbon nanotubes. **Diam. and Related Mat.**, v.12, n.9, p.1482-1487, 2003. DOI: 10.1016/S0925-9635(03)00178-X.
- 22 MEYYAPPAN, M.; DELZEIT, L.; CASSELL, A.; HASH, D. Carbon nanotube growth by PECVD: a review. **Plasma Sources Sci. Technology**, v.12, n.2, p.205-216, 2003. DOI: 10.1088/0963-0252/12/2/312.
- 23 JUNG, M.; EUN, K. Y.; LEE, J.K.; BAIK, Y. J.; LEE, K. R.; PARK, J. W. Growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition. **Diamond and Related Materials**, v.10, n.3-7, p.1235-1240, 2001. DOI: 10.1016/S0925-9635(00)00446-5.
- 24 ESCONJAUREGUI, S. *et al.* The reasons why metals catalyze the nucleation and growth of carbon nanotubes and other carbon nanomorphologies. **Carbon**, v.47, n.3, p.659-669, 2009. DOI: 10.1016/j.carbon.2008.10.047.
- 25 HUANG, S. *et al.* Metal-Catalyst-Free Growth of Single-Walled Carbon Nanotubes on Substrates. **Journal of the American Chemical Society**, v.131, n.6, p.2094-2095, 2009. DOI:10.1021/ja809635s.
- 26 MOISALA, A. *et al.* The role of metal nanoparticles in the catalytic production of single-walled carbon nanotubes - a review. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v.15, n.42, p.25-, 2003. DOI: 10.1088/0953-8984/15/42/003.
- 27 MOCHALIN, V.N. *et al.* The properties and applications of nanodiamonds. **Nature nanotechnology - review**, v.7, p.11-23, 2012. DOI: 10.1038/nnano.2011.209.
- 28 DOLMATOV, V. Y. Detonation synthesis ultra dispersed diamonds: Properties and applications. **Russian Chemical Reviews**, v.70, n.7, p.607-626, 2001. DOI: 10.1070/RC2001v070n07ABEH000665.
- 29 OZAWA, M. *et al.* Preparation and behavior of brownish, clear nanodiamond colloids. **Adv. Mater.** v.19, n.9, p.1201-1206, 2007. DOI: 10.1002/adma.200601452.
- 30 ŌSAWA, E. Recent progress and perspectives in single-digit nanodiamond. **Diamond & Related Materials**, v.16, n.12, p.2018-2022, 2007. DOI: 10.1016/j.diamond.2007.08.008.

31 LIANG, Y. *et al.* A General Procedure to Functionalize Agglomerating Nanoparticles Demonstrated on Nanodiamond. **ACS Nano**, v.3, n.8, p.2288-2296, 2009.

DOI: 10.1021/nn900339s.

32 BERRET, J.F. *et al.* **Electrostatic self-assembly**: a new route towards nanostructures. Disp. em: <<http://arxiv.org/ftp/cond-mat/papers/0501/0501083.pdf>>.

Acesso em: 22 mar. 2013.

33 CAMPOS, R.A. *et al.* Development of nanocrystalline diamond windows for application in synchrotron beamlines. **J. Vacuum**, v.89, p.21-25, 2013.

DOI: 10.1016/j.vacuum.2012.09.007.

34 ALEKSENSKIY, A.E. *et al.* Deagglomeration of Detonation Nanodiamonds.

Nanoscience and Nanotechnology Letters, v.3, n.1, p.68-74, 2011.

DOI: 10.1166/nnl.2011.1122.

35 SMITH, J.R. *et al.* Using negative electron affinity diamond emitters to mitigate space charge in vacuum thermionic energy conversion devices. **Diamond and Related Materials**. v.15, n.11-12, p.2082-2085, 2006. DOI: 10.1016/j.diamond.2006.09.011.

36 KRAINSKY, I. L.; ASNIN, V. M. Negative electron affinity mechanism for diamond surfaces. **Appl. Phys. Lett.**, v.72, n.20, p.2574-2576, 1998. DOI: 10.1063/1.121422.

37 TALIN, A.A. *et al.* Field emission displays: a critical review. **Solid State electronics**, v.45, n.6, p.963-976, 2001. DOI: 10.1016/S0038-1101(00)00279-3.

38 GHIS, A. *et al.* Sealed vacuum devices: fluorescent microtip displays. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v. 38, n.10, p.2320-2322, 1991.

DOI: 10.1109/16.88518.

39 CHOI, W.B. *et al.* Field emission from silicon and molybdenum tips coated with diamond powder by dielectrophoresis. **Applied Physics. Letters**, v.68, n.5, p.720-722, 1996. DOI: 10.1063/1.116585.

40 BONARD, J. M. *et al.* Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes.

Ultramicroscopy, v.73, p.7-15, 1998. DOI: 10.1016/S0304-3991(97)00129-0.

- 41 ZHU, W. *et al.*, Defect-enhanced electron field emission from chemical vapor deposited diamond. **Journal Appl. Phys**, v.78, n.4, p.2707-2711, 1995.
DOI: 10.1063/1.360066.
- 42 GEIS, M.W. *et al.* Electron field emission from diamond and other carbon materials after H₂, O₂, and Cs treatment. **Appl. Phys. Lett.**, v.67, n.9, p.1328-1330, 1995.
DOI: 10.1063/1.114529.
- 43 OKANO, K. *et al.* Low-threshold cold cathodes made of nitrogen-doped chemical-vapour-deposited diamond. **Nature**, v.381, p.140-141, 1996. DOI: 10.1038/381140a0.
- 44 GLERUP, M.; KRSTIĆ, V.; EWELS, C.; HOLZINGER, C.; LIER, G. V. Doping of carbon nanotubes. In: Wei Chen (ed.). **Doped nanomaterials and nanodevices**. 2007. Disponível em: <<http://www.ewels.info/science/publications/papers/2008.DopingChapter.pdf>>. Acesso em: 09 mar. 2013.
- 45 FAN, S. *et al.* Self-oriented regular arrays of carbon nanotubes and their field emission properties. **Science**, v.283, n.5401, p.512-514, 1998.
DOI: 10.1126/science.283.5401.512.
- 46 FOWLER, R. H.; NORDHEIM, L., Electron Emission in Intense Electric Fields. **Proceedings of the Royal Society of London Series A**, v.119, n.781, p.173-181, 1928.
- 47 DRISCOLL, J. A. **Electron field emission in nanostructures: a first-principles study**. 2011. 197p. Tese (Doutorado de filosofia em física) - Faculty of the Graduate School of Vanderbilt University, Nashville, 2011. Disponível em: <http://etd.library.vanderbilt.edu/available/etd-03152011-155603/unrestricted/jad_dissertation.pdf> Acesso em: 22 abr. 2013.
- 48 BONARD, J.M. *et al.* Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism. **Appl. Phys. A**, v.69, p.245-254, 1999. DOI: 10.1007/s003399900113.
- 49 BARBOSA, T. C. **Emissão de elétrons por efeito de campo em dispositivos de grafeno**. 2012. 59p. Dissertação (Mestrado em física) – Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012. Disponível em:

<http://www13.fisica.ufmg.br/posgrad/Dissertacoes_Mestrado/decada2010/tiago-campolina/TiagoCampolina-diss.pdf> Acesso em: 22 abr. 2013.

50 SPINDT, C. A.; BRODIE, I.; HUMPHREY, L; WESTERBERG, E.R. Physical properties of thin film field emission cathodes with molybdenum cones. **Journal of Applied Physics**, v.47, n.12, p.5248-5263, 1976. DOI: +10.1063/1.322600.

51 FORBES, R. G. Simple good approximations for the special elliptic functions in standard Fowler-Nordheim tunneling theory for a Schottky-Nordheim barrier. **Appl. Phys. Lett.** v.89, n.11, p. 113122 - 113122-3, 2006. DOI: 10.1063/1.2354582.

52 UTSUMI, T. Vacuum Microelectronics - Whats New and Exciting - Keynote Address. **IEEE Transactions on Electron Devices**, v.38, n.10, p.2276-2283, 1991. DOI:10.1109/16.88510.

53 MAMMANA, V. P. et al. Approach curve method for large anode-cathode distances. **Journal of Vacuum Science and Technology B**, v.22, n.2, p.715-720, 2004. DOI: 10.1116/1.1651547.

54 ANDREWS, R., WEISENBERGER, M.C. Carbon nanotube polymer composites. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v.8, n.1, p.31-37, 2004. DOI:10.1016/j.cossms.2003.10.006

55 PEIGNEY, A.; LAURENT, C., FLAHAUT, E.; ROUSSET, A. Carbon nanotubes in novel ceramic matrix nanocomposites. **Ceramics International**, v.26, n.6, p.677-683, 2000. DOI:10.1016/S0272-8842(00)00004-3.

56 XU, C.L.; WEI, B.Q.; MA, R.Z.; LIANG, J.; MA, X.K.; WU, D.H. Fabrication of aluminum-carbon nanotube composites and their electrical properties. **Carbon**, v.37, n.5, p.855-858, 1999. DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00285-1.

57 CHEN, X. *et al.* Carbon-nanotube metal-matrix composites prepared by electroless plating. **Composites Science and Technology**, v.60, n.2, p.301-306, 2000. DOI: 10.1016/S0266-3538(99)00127-X.

- 58 FERNANDES, A.J.S. *et al.* Nano carbon hybrids from the simultaneous synthesis of CNT/NCD by MPCVD. **Diamond & Related Materials**, v.18, n.2-3, p.160-163, 2009. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.08.015.
- 59 TERRANOVA, *et al.* Controlled evolution of carbon nanotubes coated by nanodiamond: the realization of a new class of hybrid nanomaterials. **Chem. Mater.**, v.17, n.12, p.3214-3220, 2005. DOI: 10.1021/cm0502018.
- 60 SHANKAR, N. *et al.* Growth of nanodiamond/carbon-nanotube composites with hot filament chemical vapor deposition. **Diamond & Related Materials**, v.17, n.1, p.79-83, 2008. DOI: 10.1016/j.diamond.2007.10.031.
- 61 YANG, Q. *et al.* Selective growth of diamond and carbon nanostructures by hot filament chemical vapor deposition. **Diamond & Related Mat.**, v.13, n.3, p.433-437, 2004. DOI: 10.1016/j.diamond.2003.11.076.
- 62 SASAOKA, H.e NISHIMURA, K. Investigation of field emission properties of nanorods formed on nanostructured laminated film **Diamond & Related Materials**, v.20, n.2, p.259-263, 2011. DOI: 10.1016/j.diamond.2010.12.009.
- 63 KIM, J.H. *et al.* Ultra thin CVD diamond film deposition by electrostatic self-assembly seeding process with nano-diamond particles. **Journal of Nanoscience and Nanotech.**, v.9, n.7, p.4121-4127, 2009. DOI: 10.1166/jnn.2009.M20.
- 64 GENNES, P.G.; QUÉRÉ, D.; BROCHARD-WYART, F. **Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves.** New York: Springer, 2004.
- 65 RAMOS, S.C. *et al.* Wettability control on vertically-aligned multi-walled carbon nanotube surfaces with oxygen pulsed DC plasma and CO₂ laser treatments. **Diam. and Relat. Mat.**, v.19, n.7-9, p.752-755, 2010. DOI: 10.1016/j.diamond.2010.01.044.
- 66 RAMOS, S. C. **Controle da molhabilidade de nanotubos de carbono verticalmente alinhados.** 2011. 184 p. (sid.inpe.br/mtc-m19/2011/11.29.13.22-TDI). Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2011. Disponível em: <<http://urlib.net/8JMKD3MGP7W/3ASLRE8>>. Acesso em: 10 abr. 2013.

67 FERRARI, A.; ROBERTSON, J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon. **Physical Review B**, v.61, n.20, p.14095-14107, 2000.

DOI: 10.1103/PhysRevB.61.14095.

68 ZHU, W.; MISER, D.; CHAN, W.; HAJALIGOL, M. Characterization of multiwalled carbon nanotubes prepared by carbon arc cathode deposit. **Materials Chemistry and Physics**, v. 82, n.3, p.638-647, 2003. DOI: 10.1016/S0254-0584(03)00341-9.

ANEXO A – PUBLICAÇÕES E CONGRESSOS

Frente aos resultados promissores aqui apresentados e ao conhecimento adquirido ao longo deste projeto indicamos para futuras possibilidades:

- XI SBPMat. Growth method and parameterization carbon nanotube by hot filament CVD reactors. 2012. (Congresso).
- XXXIII Congresso Brasileiro de Aplicação de Vácuo na Indústria e na Ciência. Estudo da dispersão de nanodiamantes sobre nanotubos de carbono verticalmente alinhados. 2012.
- Simpósio de Gaseificação e Biomassa. 2012. (Simpósio).
- 3º Workshop em Engenharia e Tecnologia Espaciais. Growth of carbon nanotubes by hot filament chemical vapour deposition. 2012. (Encontro).