UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP
305M810T3467

NOVOS PROCESSOS E CONFIGURAÇÕES PARA MOSTRADORES PLANOS DE INFORMAÇÃO

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ex. 1
SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
3467
INSTITUTO DE FÍSICA

VICTOR PELLEGRINI MAMMANA

ORIENTADORA: PROFA. DRA. MARIA CECÍLIA B. S. SALVADORI

TESE APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE DOUTOR EM CIÊNCIAS NA ÁREA DE FÍSICA

COMISSÃO EXAMINADORA:

PROF. DR. JOEL PEREIRA DE SOUZA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

PROF. DR. CARLOS HENRIQUE DE BRITO CRUZ
UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

PROF. DR. IVAN CUNHA NASCIMENTO
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

PROF. DR. FRANK PATRICK MISSELL
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

SÃO PAULO

2000

530.0284
M265n
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Mammana, Victor Pellegrini

Novos Processos e Configurações para Mostradores Planos de Informação. São Paulo, 2000.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo. Instituto de Física – Departamento de Física Aplicada

Orientador: Profa. Dra. Maria Cecília B. S. Salvadori
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Field Emission Displays –FED;
2. Flat Panel Displays-FPD;
3. Emissão de Elétrons;
4. Diamante; 5. Nanotubo.

USP/IF/SBI-063/2000

Resumo

Um dos desafios mais importantes para a indústria de bens eletrônicos de consumo é o desenvolvimento de um dispositivo mostrador de informação *(display)* que atenda aos requisitos de alta qualidade de imagem, grande área, baixo consumo de energia e baixo custo. O *display* de emissão de campo (*field emission display*, ou FED) representa a tecnologia com maior potencial para atender a estes requisitos. No entanto a baixa durabilidade e a baixa confiabilidade dos protótipos baseados em emissores metálicos impedem que esta tecnologia entre no mercado. Neste trabalho, investigam-se duas abordagens que podem representar uma solução para estas deficiências: a melhora do vácuo na câmara de emissão e o emprego de nanotubos de carbono como emissores. No que se refere à melhora das propriedades de vácuo num FED, este trabalho propõe um novo tipo de emissor baseado em uma membrana porosa. Cálculos teóricos referentes às propriedades de vácuo e ao fator de amplificação do campo eletrostático são apresentados para esta nova configuração, sendo proposto um modelo para determinar o limite superior do fator de amplificação do campo. No que se refere à parte experimental, é demonstrado que membranas porosas de diamante de fato funcionam como emissores, de acordo com a proposta. O desempenho destas membranas é comparado com o de condutores metálicos planos, com e sem um recobrimento de *diamond-like carbon*. São apresentadas imagens dos *spots* de emissão em poros, e um estudo da estabilidade de emissão de longo prazo é realizado. No que se refere aos nanotubos de carbono, este trabalho propõe um novo processo de tratamento dos nanotubos em arco de plasma que resulta em melhora das propriedades de emissão destas estruturas. Um estudo da estabilidade de emissão dos nanotubos também é apresentado, sendo que uma degradação sistemática da emissão é relatada para o caso de nanotubos mono-parede (*single-wall*).

Abstract

One of the most important challenges to the electronics industry is the production of a flat panel display which fulfills the requirements of high quality image, large area, low power and low cost. Field Emission Display (FED) is the technology in best conditions to face these requirements. However, the short lifetime and low reliability of FED prototypes based on metallic emitters are hindering this technology to get into the market. In this work we investigate two different approaches that could represent a solution for these problems: improvement of the vacuum characteristics inside the emission chamber and use of carbon nanotubes as emitters. With respect to the improvement of vacuum in a FED, this work proposes a new type of emitter based on a porous diamond membrane. Theoretical calculations referent to the vacuum properties and referent to electrostatic field enhancement factor are presented. A new model is proposed to determine the superior limit for the eletrostatic field enhancement factor in a porous emitter. With respect to the experimental part of this work, we show that diamond porous membranes indeed emit electrons, according to the original proposition. The emission performance of these membranes is compared to the performance of flat metalic emitters, coated or not with diamond-like carbon. Images of emission spots in pores and a study of the long term membrane emission stability are presented. With respect to carbon nanotubes, this work presents a new treatment process, under plasma arc, that resulted in emission improvement. A study on emission stability of nanotubes is also presented, and systematical emission decay is reported for single-wall nanotubes.

Agradecimentos

O problema dos textos de agradecimento é que, se por um lado têm a boa intenção de fazer justiça àqueles que colaboraram para o trabalho, por outro lado acabam sempre injustiçando alguém pelo esquecimento. E o pior é que o esquecido é sempre alguém que deu uma contribuição inestimável ao trabalho.

Uma forma de não cometer injustiças com alguém, embora um pouco injusta com todos, é fazer um agradecimento geral. Gostaria que a pessoa que contribuiu para este trabalho se reconhecesse neste texto, e tenha certeza, se este reconhecimento ocorrer, é exatamente de você que eu estou falando!

Agradeço àqueles no hemisfério sul, e os do hemisfério norte, estando lotados em instituições públicas ou privadas. Aos ligados à física diretamente, os da engenharia, sem esquecer os químicos, administradores e biólogos. Aos localizados na California, Arizona, Suécia, e também aos do Brasil, em São Paulo, Rio de Janeiro, Nordeste, Norte e Rio Grande do Sul.

Aos falantes da língua inglesa, portuguesa, sueca e espanhola. Aos teóricos e aos experimentais, incluindo aqueles que fazem as duas coisas. Àqueles professores que dedicam o principal de seus esforços ao ensino, sem esquecer os que se dedicam à pesquisa, ou nos dois ao mesmo tempo.

Ou seja, a todos, todos mesmo... sem esquecer um sequer! Porque este é o tipo de trabalho que não seria possível sem a colaboração dos outros!

Agora as instituições.

Agradeço ao Instituto de Física da USP, ao Instituto Nacional de Tecnologia da Informação, à Faculdade de Tecnologia de São Paulo, à *Flat Panel Displays Division* da *Motorola*, ao *Lawrence Berkeley Laboratory*, à *Linköping Univesitet*, ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, à Escola Politécnica da USP, à *MER Corporation*, ao Instituto de Química da USP e à FAPESP, que financiou o projeto.

E, finalmente, gostaria de agradecer a todos os brasileiros que contribuíram com o pagamento dos impostos que são a principal fonte de financiamento para a atividade de pesquisa no Brasil, principalmente aos de condição sócio-econômica menos favorável, porque, para estes, a carga de impostos é mais severa.

Como forma de retribuição, gostaria de manifestar o meu firme propósito de sempre buscar empregar os conhecimentos que adquiri com o objetivo de contribuir para o crescimento da nação.

Dedicatória

Aos brasileiros que estão fora do Brasil, e que apesar disso, continuam contribuindo para tornar o nosso país um lugar melhor de se viver. Também aos estrangeiros que adotaram nosso país como pátria. Vieram, estabeleceram-se e estão ajudando a construir o nosso país.

À Profa. Alaide Pellegrini Mammana, minha mãe, que deu início no país à investigação na área de mostradores de informação, estabelecendo a primeira linha piloto de mostradores de cristais líquidos no hemisfério sul. Aliás, segundo a revista americana *Society for Information Displays*, a primeira em latitudes abaixo do Texas.

À minha amada Suelene, que contribuiu fortemente para este trabalho das mais variadas maneiras, inclusive na parte científica e experimental.

À minha orientadora, que desenvolve, e que me deu espaço para desenvolver o tipo de trabalho que mais gosto: ciência voltada para a aplicação.

Sumário

1 Introdução **8**

1.1 Importância estratégica e econômica dos mostradores 8

1.2 Mostradores planos baseados em emissão de elétrons a frio 11

1.3 Outras tecnologias de mostradores 15

1.4 Aspectos importantes para o projeto de um FED 19

1.4.1 Tensão de chaveamento dos *pixels* e tensão de aceleração dos elétrons 19

1.4.2 Focalização do feixe de elétrons sobre o pixel 22

1.4.3 Espaçadores de grande razão de aspecto 23

1.4.4 Acúmulo de cargas nas superfícies isolantes 23

1.4.5 Uniformidade de emissão 24

1.4.6 Fósforos especiais 25

1.5 Estado da arte 25

1.5.1 Produção de emissores 26

1.5.2 Redução da tensão de grade 33

1.6 Por que os FEDs ainda não estão no mercado? 37

1.7 Gases residuais e bombeamento no FED 43

1.8 Contribuições deste trabalho 45

1.8.1 Proposta de solução para o problema de vácuo num FED . . . 46

1.8.2 Melhora da emissão obtida de nanotubos 47

1.8.3 Publicações resultantes deste trabalho 48

2 Modelos **49**

2.1 Teoria da emissão de elétrons a frio, ou emissão de campo 50

2.1.1 Equação de Fowler-Nordheim 50

2.1.2 Junção Metal/Semicondutor 57

2.1.3 Diagrama de Fowler-Nordheim 58

2.2 Cálculo do campo elétrico em FEDs 60

2.3 Cálculos analíticos do campo elétrico 62

2.3.1 Modelo da esfera flutuante 62

2.3.2 Exemplos de cálculos analíticos na literatura 63

2.4 Cálculos numéricos do campo elétrico 65

2.4.1 Modelo do anel flutuante e poro tipo "vulcão" 67

2.5 Cálculo das propriedades de vácuo num emissor poroso 74
2.5.1 Sistema de vácuo de um FED convencional 74
2.5.2 FED com bombeamento transverso 75
2.5.3 Cálculo da condutância de vácuo 75
2.5.4 Vantagens do bombeamento transverso com relação ao convencional 79
2.5.5 Pressão final 80

3 Materiais e Métodos **84**
3.1 Obtenção das amostras 84
3.1.1 Procedimento básico para a produção de membranas porosas de diamante 84
3.1.2 Produção de membranas porosas de diamante para emissão de elétrons 87
3.1.3 Nanotubos 92
3.2 Caracterização das Amostras 94
3.2.1 *Microscopia por foto-emissão de elétrons* 94
3.2.2 Medição da corrente de emissão em modo diodo 95

4 Resultados **105**
4.1 Emissão por nanotubos 105
4.1.1 Morfologia dos nanotubos 106
4.1.2 Curva de emissão dos nanotubos 108
4.1.3 Estabilidade de emissão dos nanotubos 115
4.2 Emissão por Membrana Porosa de Diamante 119
4.2.1 Morfologia das membranas emissoras 120
4.2.2 Caracterização composicional das membranas emissoras 122
4.2.3 Curva de emissão das membranas 123
4.2.4 Estabilidade de emissão das membranas 128

5 Conclusões **134**
5.1 Proposta de emissor baseado em poro 134
5.2 Emissão por nanotubos 135
5.3 Outras conclusões 135

6 Proximas Etapas **137**

7 Proposta de projeto **138**
7.1 Introdução 138
7.2 Evolução do Mercado de Displays 139
7.3 Oportunidades para o Brasil 140
7.3.1 Conjuntura Internacional 140
7.3.2 Modelos de relacionamento com as empresas 140
7.3.3 Níveis de investimento 141

7.3.4 *Displays* e a balança comercial brasileira 142
7.4 Recursos já existentes no país 143
7.4.1 Modelo Gerencial 143
7.4.2 O desafio dos recursos humanos 143
7.5 Resultados esperados 143

A Cálculo de elementos finitos **146**

B Glossário **149**

. Bibliografia **152**

Capítulo 1

Introdução

Mostradores planos de informação (*Flat Panel Displays*, FPD) são dispositivos para a produção de imagens retangulares que desempenham função equivalente à de uma tela de TV convencional (*Cathode Ray Tube*, CRT). A vantagem dos FPDs está em serem delgados, e por isso ocupam menor espaço do que os CRTs, o que os torna especialmente atrativos para a aplicação em equipamentos portáteis, ou em televisores de grande área. Em contraposição, mostradores convencionais tipo CRT possuem profundidades da ordem de grandeza da largura da tela, o que os torna particularmente inconvenientes no caso de telas grandes. [1]

Com o advento de sistemas de TV de alta definição, a demanda por telas de grande área é cada vez maior, situação em que os CRTs tornam-se volumosos e desajeitados. Mesmo considerando que seu custo venha a ser substancialmente reduzido, existe a limitação intrínseca do tamanho para a sua penetração no mercado.

Neste trabalho foi estudado um tipo especial de FPD, o *Field Emission Display*, sendo que este capítulo começa apresentando a motivação que levou à escolha deste objeto de estudo. Em seguida é apresentado o estado da arte, mostrando como tem sido abordado o problema do desenvolvimento destes *displays* nos dias de hoje, trazendo quais são os resultados principais obtidos pela comunidade que vem se dedicando à área. Finalmente, são apresentados os pontos nos quais a abordagem até agora empregada é falha. A partir daí é proposta uma solução, trazendo à tona, objetivamente, em que sentido este trabalho é original e inovador.

1.1 Importância estratégica e econômica dos mostradores

Ficou evidente para o setor de eletrônica e informática a importância de dominar a tecnologia de FPDs para assegurar a manutenção de sua competitividade.

[1] O termo *Flat Panel Displays* poderia ser traduzido como mostradores delgados de informação, excluindo os CRTs da categoria de tela plana, por estes não serem delgados.

Cada vez mais a capacidade de produzir bens de eletrônica, de informática e de telecomunicações competitivos depende da habilidade de se produzir *displays* de pequeno peso e volume, alta qualidade de imagem, baixo consumo de energia, grande área e baixo custo [1].

O sucesso e a popularização da nova tecnologia de televisão de alta definição (*high definition television*, HDTV) dependem do surgimento de uma tecnologia barata e adequada para a manufatura de FPDs de grande área. Ao mesmo tempo, identifica-se a tendência de inclusão dos circuitos de controle nos mostradores de informação, aumentando a integração dos equipamentos, mas simultaneamente diminuindo a oportunidade de participação das empresas que não dominem a tecnologia de mostradores [2]. Estas são razões importantes para motivar a entrada na tecnologia de mostradores de forma a garantir condições de competição no cenário internacional de eletrônica e informática.

Hoje os FPDs são liderados pelos mostradores de cristal líquido *(liquid cristal display - LCD)*, e esta tecnologia é essencialmente dominada pelas empresas japonesas [3]. Mesmo as empresas americanas não têm mais condições de competir com as japonesas na área, dada a maturidade tecnológica atualmente atingida pelos japoneses, a despeito da hegemonia americana nas áreas de alta tecnologia. A única empresa americana com alguma importância na área de LCDs é a IBM, ainda assim produzindo no Japão através de um contrato com a Toshiba [4].

A importância econômica e estratégica dos setores de eletrônica e informática e sua dependência dos mostradores fez com que os países desenvolvidos ocidentais (Europa e EUA) buscassem uma tecnologia alternativa à dos LCDs, que os colocasse de novo em condições de competir com as empresas japonesas na área de FPDs.

Neste sentido houve um esforço por parte dos agentes tecnológicos destes países para enfrentar os desafios na área e, no caso específico dos E.U.A., este esforço materializou-se de diversas formas. No âmbito do governo federal americano, é possível citar o grupo de trabalho de FPDs da Casa Branca, o *White House Flat Panel Display Task Force* [3] e, no âmbito *semi*-governamental, pode ser citado o *United States Display Consortium* (USDC). A determinação com que este assunto é tratado nos Estados Unidos está estampada no pronunciamento do chefe do referido grupo de trabalho da Casa Branca, Kenneth Flamm: *"The concentration of FPD production in few firms, which also compete with US computer, telecommunications, and consumer electronics firms, raise economic concerns about product and technology access and the possible exercise of monopoly power... US requirements for domestic FPD production base stem from both the uncertainties of meeting FPD demand for military and commercial applications, as well as the need to ensure that other segments of electronics industry are able to capture the positive externalities that derive from experience in volume production of FPDs"* [3]. Da frase acima pode-se extrair que o problema principal está na concentração da produção de FPDs em poucas firmas, o que pode representar o surgimento de um monopólio que controle indevidamente o acesso da sociedade americana a estas tecnologias. Além disso, a necessidade de uma indústria doméstica de FPDs nasce da incerteza sobre se os

requisitos militares e comerciais podem realmente ser atendidos apropriadamente. Finalmente, a existência desta indústria doméstica pode beneficiar outros segmentos da indústria americana, pela experiência na produção em grande escala de FPDs.

Não diferentemente, a missão do consórcio USDC, segundo material de divulgação do próprio USDC [5], é:

"United States Display Consortium (USDC) is an industry-led, public/private partnership providing a forum for flat panel manufacturers, developers, users and equipment and materials suppliers. Our mission is to expand the infrastructure required to support a world-class, competitive U.S.-based display industry."

Da transcrição acima destaca-se que o USDC é uma parceria entre instituições públicas e privadas, liderada pelo setor industrial, que busca criar um *forum* para os fabricantes, pesquisadores, usuários e fornecedores de FPDs. A missão principal é expandir a infraestrutura necessária para manter uma indústria de "classe mundial" e competitiva em território americano.

Pelo exposto acima, a área de FPDs é reconhecida como de grande importância para a nação americana. Muitos dos preceitos utilizados para determinar esta importância são evidentemente válidos para o Brasil. Mas cabe questionar qual o real papel que o esforço de Ciência e Tecnologia brasileiro pode desempenhar nesta área.

Na avaliação deste autor, o Brasil pode desempenhar um papel pontual, desenvolvendo aspectos específicos da tecnologia, que venham a dar resultados negociáveis na forma de propriedade intelectual com os grandes grupos industriais que estão investindo no setor. Além disso, é muito importante a formação de recursos humanos e a nucleação de competências, mesmo em nível apenas acadêmico. Uma boa escolha entre sistemas ou tecnologias pode depender da capacidade de análise das competências locais. Um bom exemplo disso ocorreu na década de 60, quando o sistema PAL-M foi adotado no Brasil para a transmissão de TV a cores. Não fossem as competências locais na área, hoje o Brasil poderia ter o sistema NTSC que reconhecidamente é pior, apesar de pioneiro.

Todo o esforço de enfrentamento com a tecnologia de LCDs busca a identificação das principais deficiências desta e, a partir delas, a proposição de alternativas que as suplantem. Dentre as principais deficiências dos LCDs, pelo menos daqueles mais acessíveis aos consumidores no que diz respeito ao preço, destacam-se os problemas de contraste e cor quando o mostrador é observado em ângulos fora da direção normal. A solução destes problemas envolve o aumento da complexidade dos LCDs, comprometendo seu custo, principalmente quando a área é aumentada.

Desta forma, buscaram-se mostradores que não apresentassem estas deficiências, e os de emissão de campo *(field emission displays - FED)* mostraram-se muito promissores para este fim. Além disso, os FEDs podem operar numa faixa de temperaturas muito extensa (de -40 a $85°C$), com baixo consumo de energia e grande legibilidade sob luz solar [6].

1.2 Mostradores planos baseados em emissão de elétrons a frio

Mostradores planos baseados em emissão a frio de elétrons (ou simplesmente emissão de elétrons) produzem imagens a partir da aceleração destas partículas em direção a uma camada de fósforo que emite luz quando atingida por eles. O princípio é semelhante ao utilizado em tubos convencionais de televisão, também conhecidos como tubos de raios-catódicos *(cathode ray tube - CRT)*.

No tubo convencional de TV, os elétrons são emitidos por efeito termoiônico, a partir de catodos aquecidos por filamentos, e esses elétrons são direcionados para os pontos de imagem da tela *(pixels, picture elements)* por meio de varredura produzida por campos magnéticos. A Fig. 1.1 mostra um diagrama esquemático de um CRT monocromático, onde podem ser vistos o canhão de elétrons, o sistema de deflexão para a varredura da tela e a camada de fósforo que permite a conversão da energia dos elétrons em luz visível. O sistema é encapsulado dentro de um tubo de vidro que é evacuado. A luminância produzida pelos fósforos depende tanto da corrente quanto da tensão de aceleração dos elétrons [7, pág. 12], mas a formação da imagem é unicamente baseada na modulação da corrente do feixe ao longo desta varredura, e não na modulação do potencial de aceleração. Este procedimento é assim porque os potenciais de aceleração são relativamente altos, e a modulação de tensões altas envolve circuitos eletrônicos que encareceriam o dispositivo. No caso de fósforos para CRT a cores, a energia dos elétrons requerida para produzir luminâncias suficientes, é da ordem de dezena de kilovolts [7].

Nos FEDs, em contra partida, cada *pixel* da imagem tem uma ou mais fontes de elétrons para acioná-lo. Em alguns casos, são usadas milhares de fontes por *pixel*, como é o caso da tecnologia em desenvolvimento pela companhia americana *Candescent*.

Como cada *pixel* tem suas próprias fontes de elétrons, a mudança de direção do feixe não é necessária, permitindo às fontes de elétrons ficarem próximas do fósforo, o que diminui o volume da tela em várias ordens de grandeza. Outra diferença entre o CRT e o FED está no princípio de obtenção dos elétrons: no primeiro os elétrons são emitidos por efeito termoiônico, enquanto no segundo a emissão se dá pela aplicação de campos eletrostáticos intensos na superfície de um sólido imerso em vácuo.

A Fig. 1.2 mostra como é um emissor de elétrons normalmente utilizado num FED. Como se vê, os emissores são pontiagudos, ou seja, têm a forma de cones, que são centrados numa abertura circular condutora que recebe o nome de grade. Nesta grade é aplicado o potencial positivo em relação ao cone que ocasiona a emissão de elétrons deste último. Este tipo de emissor é conhecido como *Spindt* em homenagem ao seu inventor [9, 8], e sua geometria faz com que o campo elétrico na extremidade seja intensificado pelo efeito de ponta.

Conforme detalhado adiante, um campo elétrico intenso na superfície de um sólido em vácuo estreita a barreira de potencial que prende os elétrons dentro do mes-

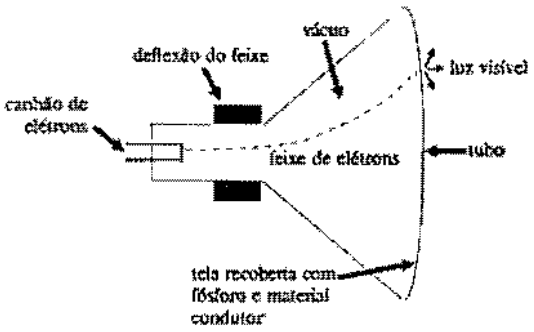

Figura 1.1: Diagrama esquemático de um CRT convencional.

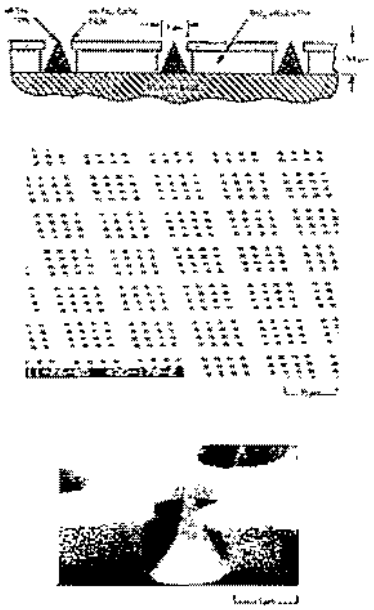

Figura 1.2: No topo da figura é mostrado um esquema de um emissor tipo Spindt. Na imagem do meio, é mostrada uma vista geral de uma matriz de emissores (*Field Emission Array* ou FEA). Na imagem inferior é mostrado em corte um emissor Spindt onde se vê o cone emissor centrado no orifício da grade. (Fonte: Brodie e Spindt [8, SRI International]

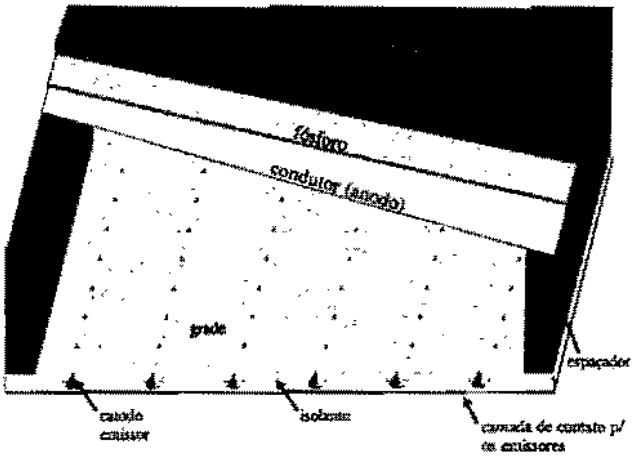

Figura 1.3: Diagrama esquemático de um FED.

mo, aumentando a probabilidade destes elétrons tunelarem para o vácuo, fenômeno que é conhecido como emissão de elétrons a frio, porque, diferentemente da emissão termoiônica, não há a necessidade de aquecimento da superfície.

Fowler e Nordheim explicaram pela primeira vez este fenômeno em 1928 [10], a partir da teoria de tunelamento. Este trabalho resultou na expressão da densidade de corrente de elétrons emitidos em função do campo elétrico aplicado e do valor da função trabalho daquele material. Esta expressão ficou conhecida como equação de Fowler-Nordheim [8], e uma dedução da mesma é apresentada no capítulo 2.

O fato de não ser necessário aquecimento dos emissores confere aos FEDs, também, a característica de baixo consumo de energia, que é, como já dito, um dos requisitos para mostradores planos. Contribui também para um menor consumo de energia a ausência de deflexão magnética do feixe, já que um campo magnético demanda energia para ser gerado e modulado, sem contar o problema de perdas por efeito Joule nas bobinas [11].

Na Fig. 1.3 é mostrado um diagrama esquemático onde está representada a câmara de vácuo de um FED. Como se vê, esta câmara está delimitada, na parte inferior, por uma placa que contém os emissores de elétrons integrados à grade aceleradora, enquanto na parte superior, ela está delimitada por um vidro, que recebe uma camada condutora para coletar os elétrons e uma camada de fósforo, que provê luz visível quando atingida pelos elétrons, analogamente ao caso do CRT. A camada condutora também funciona como um espelho para a luz que é produzida pelo fósforo na direção dos emissores, impedindo que esta luz se perca. Tal medida melhora a eficiência do dispositivo.

A placa inferior está separada do vidro superior por espaçadores isolantes. Estes espaçadores precisam ser isolantes (ou pelo menos com grande resistência elétrica) porque um potencial da ordem de dezena de kilovolts é aplicado entre o anodo e a grade, justamente com o intuito de acelerar os elétrons em direção ao fósforo, como já dito. Portanto, os espaçadores precisam ter as propriedades adequadas de isolação

e de rigidez dielétrica. Em adição, estes espaçadores, por estarem posicionados na região da imagem, precisam ser finos o bastante para não serem visíveis(grande razão de aspecto).

A existência da grade de aceleração entre o cone emissor e o anodo é uma condição para o funcionamento adequado dos FEDs. Em princípio, dado que a tensão do anodo tem que ser bastante alta, bastaria reduzir a distância entre anodo e cone emissor para induzir na extremidade do cone um campo elétrico que arrancasse os elétrons. Mas é preciso perceber que a formação de uma imagem dinâmica, seja qual for o tipo de mostrador, obriga o chaveamento dos *pixels* (ou seja, os *pixels* precisam ser acendidos, apagados e ter tons intermediários). Se este chaveamento fosse feito diretamentamente pela variação da alta tensão do anodo, os circuitos de controle do mostrador seriam muito complicados. Além disso, pequenas imperfeições na distância entre o anodo e o catodo produziriam uma não uniformidade na imagem. Dada a grande razão de aspecto dos espaçadores citada, e a baixa densidade deles, é aceitável esperar que tais imperfeições ocorram.

Assim, pelo exposto no parágrafo acima, a existência da grade se justifica, porque a distância entre ela e a extremidade do cone é muito pequena, o que faz com que mesmo pequenos potenciais de grade produzam campos intensos nesta extremidade. A tensão de grade necessária na geometria mostrada é em geral mais baixa do que 100 V, e chavear tensões baixas assim é um problema muito mais tratável, do ponto de vista do projeto do circuito eletrônico de controle do mostrador. Além disso, o processo hoje disponível para a produção do conjunto emissor/grade garante uma boa uniformidade na geometria (ainda que não ideal). O FED que dispõe de uma grade aceleradora é classificado como triodo, e o que não dispõe, como diodo, em analogia às válvulas a vácuo.

Um outro aspecto relevante para o desempenho dos FEDs é o vácuo, por vários motivos. Como primeiro motivo tem-se a necessidade de aumentar o livre caminho médio dos elétrons, ou seja, um elétron emitido na região do catodo deve ter condições de chegar até o anodo, sem colidir com partículas de gás no meio do caminho. Outra razão é que, dadas as altas tensões do anodo em relação ao catodo, descargas podem acontecer se a pressão não for adequadamente baixa. Este problema está indiretamente ligado ao livre caminho médio dos elétrons. Não menos importante é a dependência das propriedades de emissão, em especial função trabalho e estabilidade, com relação aos gases adsorvidos na superfície dos emissores. Como regra geral, quanto menor a pressão, melhor o desempenho dos emissores. Mas é preciso fazer uma ressalva, já que em certas condições, a presença de um gás residual específico na câmara pode produzir melhor desempenho do dispositivo [12, 13]. Este último aspecto será tratado em mais detalhes adiante.

Não foi intenção no diagrama esquemático da Fig. 1.3 representar todos os detalhes do FED, como por exemplo os que dizem respeito ao endereçamento dos *pixels*. Neste ponto é importante apenas ter uma idéia de como é a estrutura básica, resumindo do exposto acima: que no FED vários emissores são empregados para acionar um único *pixel* de imagem, que não há necessidade de aquecimento dos

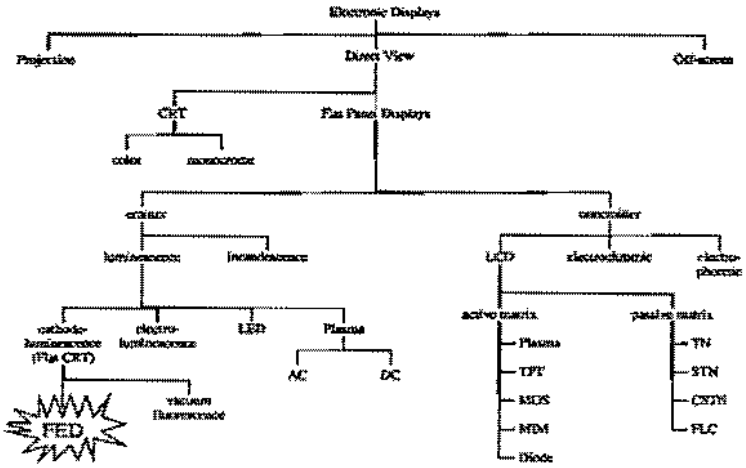

Figura 1.4: Classificação das tecnologias de mostradores de informações eletrônicos [14]

emissores, que os emissores têm uma forma pontiaguda e que o volume da câmara é muito menor do que num CRT.

1.3 Outras tecnologias de mostradores

Antes de prosseguir com a discussão sobre a tecnologia de FEDs é conveniente examinar o universo de tecnologias disponíveis para a construção de mostradores de informação. Desta forma é possível situar adequadamente qual a importância daquela que está sendo estudada aqui.

Na Fig. 1.4 é mostrada uma classificação das tecnologias de mostradores de informação ora existentes [14], sendo que no topo são vistas as 3 categorias mais gerais:

- **Mostradores de visão direta**
- **Mostradores de Projeção**
- **Mostradores Sem Tela** *(off-screen)*

O exemplo mais conhecido de **Mostradores de Visão Direta** é o CRT, ou seja, a tela de TV convencional. Num mostrador de visão direta a imagem é produzida numa superfície, sendo diretamente observada, sem a necessidade de um sistema óptico entre ela e o olho do observador. Os FEDs são, portanto, mostradores de visão direta. Como se verá adiante, as duas outras categorias de mostradores (Projeção e Sem Tela), utilizam-se de Mostradores de Visão Direta como fonte de imagem, o que torna esta categoria muito importante.

A categoria de Visão Direta pode ser dividida em dois conjuntos (Fig. 1.4): o primeiro conjunto é aquele em que os dispositivos têm dimensão de profundidade da

ordem de grandeza da largura da imagem (os CRTs) e o segundo conjunto é aquele em que os dispositivos são delgados (os FPDs). Dentro do conjunto de FPDs, por sua vez, encontram-se os mostradores emissivos e os não-emissivos. Os emissivos são aqueles nos quais a condição de formação da imagem envolve a produção de luz. Os não-emissivos são aqueles onde é requerida uma fonte de luz adicional ou externa, sendo papel principal do dispositivo apenas o chaveamento desta luz, já que o dispositivo em si não tem por função gerar fótons (o LCD é um exemplo típico de mostrador não-emissivo). Os FEDs são, portanto, mostradores emissivos.

Os FPDs que são emissivos dividem-se ainda em duas categorias principais: os incandescentes e os luminescentes. Os incandescentes são dispositivos baseados em produção de luz visível por efeito térmico. Têm baixo conteúdo tecnológico, e envolvem principalmente os painéis de lâmpadas, que são frequentemente encontrados em estádios de futebol, e equivalentes. Têm alto custo, consomem muita energia e demandam manutenção constante, pois são baseados em lâmpadas de pequena durabilidade que queimam em períodos diferentes, exigindo a constante troca das mesmas.

Os luminescentes envolvem em geral a produção de fótons não por efeitos meramente térmicos, mas pela transição dos elétrons entre níveis energéticos de um dado material produzida por uma excitação não térmica, como por exemplo a absorção de luz (fotoluminescência), ou a incidência de um elétron energético (catodoluminescência) [15]. Entre os dispositivos luminescentes, destacam-se os baseados em diodos emissores de luz (LED), os eletroluminescentes, os *displays* a plasma (fluorescentes) e os catodoluminescentes. Os FEDs estão incluídos no grupo de catodoluminescentes.

Os LEDs são dispositivos semicondutores monocristalinos, nos quais a luz é emitida pela polarização direta de uma junção PN. Os mostradores eletroluminescentes (EL) produzem luz pela aplicação de um campo elétrico em um fósforo, e diferentemente do LED, não envolve uma junção semicondutora. No eletroluminescente o campo elétrico tem que ser intenso o bastante para excitar portadores no material, que eventualmente decairão, produzindo luz [16].

Os mostradores a plasma envolvem a excitação de fósforos por meio de fluorescência com radiação ultravioleta, oriunda de uma descarga gasosa. O assunto de mostradores a plasma é bastante extenso e está detalhadamente descrito por Sobel em [16], fugindo ao escopo deste trabalho.

Apenas para o registro, uma vez que este assunto também foge do escopo deste trabalho, serão descritas, brevemente, as duas outras categorias principais de mostradores de informação. A categoria dos **Mostradores de Projeção** engloba os dispositivos que projetam uma imagem real sobre uma tela por sistema óptico, sendo especialmente indicada para a produção de imagens de grande área [17]. Estes dispositivos são constituídos de uma fonte de imagem, da óptica de projeção e da tela. A fonte de imagem pode ser tanto um CRT quanto um LCD, por exemplo, que são Mostradores de Visão Direta, como já visto. No caso da fonte de imagem ser um LCD, este precisa ser iluminado por uma fonte de luz externa, já que LCDs

não produzem luz própria, mas simplesmente funcionam como válvulas de luz. A fonte de imagem pode estar tanto na frente como atrás da tela de projeção, e a tela pode ser tanto integrada, como independente do dispositivo. Os mostradores de projeção, embora sejam hoje a principal opção para quem precisa de grande área, apresentam sérios problemas de luminosidade e contraste, sendo também bastante caros e, acima de tudo, funcionando apenas em condições de iluminação ambiente bastante específicas.

A categoria dos **Mostradores Sem Tela** engloba aqueles que utilizam uma projeção óptica no infinito, combinada com a utilização de um semi-espelho, de forma que o observador que olhe através deste semi-espelho possa visualizar o mundo real à sua volta, ao mesmo tempo em que recebe informações do mostrador [18]. Este tipo de mostrador de informações tem uma aplicação importante nas cabines de aeronaves de alto desempenho, uma vez que permite ao piloto a observação do mundo real e das informações de vôo, sem que precise adequar o foco dos olhos às diferentes distâncias envolvidas (mundo real no infinito e dados de vôo no painel). No entanto, a aplicação doméstica é muito limitada, dado o fato de que o dispositivo é de uso individual e precisa estar preso ao corpo numa situação incômoda. Também neste caso, os Mostradores de Visão Direta são normalmente utilizados como fonte de imagem nos Mostradores Sem Tela, mas outros esquemas são possíveis, como por exemplo aquele em que um feixe de laser que faz uma varredura na retina, produzindo diretamente a imagem ali. Naturalmente, nesta projeção é preciso levar em conta o sistema óptico do globo ocular [19].

Até este ponto foi apresentada uma forma de agrupar as diversas tecnologias de mostradores, de forma a organizá-las por método de observação, princípio de funcionamento, detalhes de endereçamento, etc. Quando existem várias tecnologias concorrendo num dado segmento surge sempre a necessidade de compará-las do ponto de vista de custo, desempenho, maturidade, entre outras características. Esta necessidade de comparação surge principalmente para tecnologias com grande aplicação em bens de consumo, porque é preciso identificar entre todas, aquela que tem mais chances de desempenhar um papel importante no mercado. Mentley, em [20], apresenta uma interessante comparação entre algumas tecnologias de Mostradores de Visão Direta, usando como critérios de comparação, os quais podem assumir valores de **A** (excelente) a **E** (péssimo):

- **Contraste:** É a razão de contraste, com **A** representando 300 : 1 e **E** representando 2 : 1.
- **Brilho:** É a luminância.
- **Tamanho:** É o tamanho máximo de mostrador que pode ser conseguido com uma dada tecnologia, com **A** em torno de 20.000 cm^2 e **E** em torno de 15 cm^2
- **Temperatura:** É faixa de temperatura de operação, com **A** indo de -40° até $+85^o$ e **E** indo de 0° até $+35^o$.

- **Cone de Visada:** Indica quão razante um mostrador pode ser observado, sem perda da qualidade da imagem, sendo que este ângulo em **A** fica em torno de 160° e em **E** em torno de 50 – 70°.
- **Consumo de Energia:** Indica a potência consumida para um *display* de 12 polegadas de diagonal, onde **A** indica 1 watt e **E** 50 watts.
- **Tempo de Vida:** Indica o número de horas que o dispositivo deve funcionar, sem perda significativa da qualidade da imagem, com **A** para mais de 30.000 *horas*, e **E** para menos de 500 *horas*.
- **Cores:** Indica a cromaticidade do *display*.
- **Custo:** Indica quantos dólares por polegada quadrada custa o dispositivo, com **A** para US$0.25 e com **E** para US$10.
- **Velocidade:** Indica o tempo de resposta do *display*, sendo **A** para 15 ms e **E** para 1000 ms.
- **Resolução:** É o número de elementos por unidade de área, **A** indicando 100 *dpi* e **E** indicando 5 *dpi*, lembrando que *dpi* é o número de pontos de imagem por polegada linear.
- **Maturidade:** Indica o estágio da tecnologia, ou seja, quão controlados e otimizados são os processos de produção. A forma buscada por Mentley [20] para indicar este estágio é bastante interessante: o número de empresas produzindo mostradores com aquela tecnologia. Dentro desta definição **A** indica mais de 10 empresas produzindo e **E** indica que a tecnologia ainda se encontra em desenvolvimento, não estando disponível para o consumo.

Usando, então, os critérios acima, Mentley compara as seguintes tecnologias de mostradores de visão direta, que hoje vem recebendo muita atenção da indústria:

- **CRT:** os CRTs continuam sendo a principal tecnologia de mostradores de informação.
- **AMLCD:** *Active Matrix LCDs*, ou seja, aqueles que necessitam de dispositivos semicondutores adjacentes a cada *pixel* para o endereçamento do mesmo.
- **PMLCD:** *Passive Matrix LCDs*, onde o endereçamento dispensa a presença de dispositivos semicondutores para cada *pixel*.
- **SLCD:** *Segment LCDs* ou LCDs de segmentos, como por exemplo o de oito segmentos, para a exibição dos algarismos de 0-9.
- **TFEL:** *Thin Film Electroluminescent* são mostradores do tipo eletroluminescente que utilizam tecnologia de filmes finos.

- **FED:** *Field Emission Displays*, que são o objeto de estudo deste trabalho.
- **POLED:** *Passive Organic Light Emitting Diode*, ou OLED passivo.
- **AOLED:** *Active OLED*, ou OLED ativo.

A comparação entre estas diversas tecnologias foi feita dando uma nota para cada uma delas, de **A** até **E**. Os resultados estão mostrados na tabela 1.3.

A Tabela 1.3 mostra que de fato os FEDs recebem notas altas em uma boa parte dos critérios, exceto maturidade, tamanho, custo e tempo de vida. É preciso ressaltar que a nota **E** dada para o aspecto maturidade indica que a tecnologia de FEDs ainda não saiu do estágio de desenvolvimento para o estágio de produção, e portanto muitos dos aspectos nos quais ela recebe notas baixas podem vir a ser resolvidos. Esta situação é diferente do caso dos PMLCDs, por exemplo, já que apesar destes encontrarem-se em um elevado estágio de maturidade, o aspecto cor deixa muito a desejar. Tal fato mostra que existem problemas que são intrínsecos da tecnologia.

No caso dos FEDs, tal como a tecnologia está hoje, poderia ser dito que o tamanho do mostrador é um problema difícil de contornar, bem como o tempo de vida e confiabilidade. Não seria um abuso dizer que tratam-se de problemas intrínsecos da concepção atual dos FEDs.

Este trabalho busca, justamente, um novo paradigma para a construção de FEDs, que permita enfrentar as limitações que hoje existem tanto para o tamanho do dispositivo, quanto para a sua confiabilidade e tempo de vida. Muito provavelmente, o custo da tecnologia de FEDs é tão alto quanto de qualquer outra tecnologia no mesmo estágio de desenvolvimento, e, à medida que a tecnologia tornar-se disponível para o mercado, é razoável acreditar que os ganhos de escala farão os custos caírem.

1.4 Aspectos importantes para o projeto de um FED

A Tabela 1.1 resume os principais requisitos que devem ser atendidos por um projeto de FED. Os mais importantes aspectos que norteiam tais requisitos são discutidos nas seções a seguir.

1.4.1 Tensão de chaveamento dos *pixels* e tensão de aceleração dos elétrons

Este aspecto está diretamente relacionado com o consumo de energia, uma vez que o chaveamento dos emissores numa tensão alta implica maior consumo, sem falar nas dificuldades referentes à construção dos circuitos eletrônicos de controle, se estes tivessem que chavear tensões altas em frequências altas.

característica	CRT	AMLCD	PMLCD	SLCD	TFEL	**FED**	POLED	AOLED
Contraste	A	A	B	B	A	**A**	A	A
Brilho	A	A	C	C	B	**A**	B	C
Tamanho	B	C	D	D	D	**D**	E	D
Temperatura	A	B	B	B	A	**A**	A	A
Cone de visada	A	B	E	B	A	**A**	A	A
Consumo	C	C	B	A	D	**A**	D	D
Tempo de vida	A	A	A	A	A	**C**	C	C
Cores	A	A	B	E	E	**A**	C	A
Custo	A	D	B	B	D	**C**	C	D
Velocidade	A	B	C	C	A	**A**	A	A
Resolução	A	A	B	C	B	**B**	C	A
Maturidade	A	A	A	A	C	**E**	C	E

Tabela 1.1: *Comparação entre as vários tecnologias de* Displays *(A=excelente e E=péssimo) (fonte: [20]).*

Conforme observado na seção 1.2 os FEDs são construídos numa configuração de triodo para evitar tensões de chaveamento altas. Com uma grade aceleradora entre o anodo e o emissor, muito próxima deste último, é possível produzir a emissão pela aplicação de uma tensão relativamente baixa. Mesmo obtendo relativo sucesso com este artifício, ainda assim, a indústria de FEDs persegue, continuamente, tensões cada vez menores.

O conjunto emissor/grade apresenta uma capacitância não desprezível, e a energia armazenada ali é dada por Lorrain e Corson [21, pág. 76]:

$$E = \frac{1}{2} C V_g^2 \tag{1.1}$$

onde V_g é o potencial aplicado entre a grade e o emissor. A potência dissipada P, quando o potencial V_g varia para que o *pixel* seja devidamente chaveado, é dada por

$$P \cong E.f \tag{1.2}$$

sendo f a frequência média de chaveamento do *pixel*. Como se vê pela expressão, a dissipação de energia é proporcional ao quadrado do potencial. Portanto, a conquista de uma melhor eficiência depende da redução da tensão utilizada para chavear os *pixels*. A adoção, para este fim, de uma configuração triodo pode ser combinada com a redução da função trabalho do cone emissor pela aplicação de recobrimentos especiais. Este aspecto será tratado adiante.

O consumo vai ser menor, também, se a tensão de aceleração dos elétrons em direção ao fósforo for baixa, porque a potência dissipada ali será dada por

$$P_a = I V_a \tag{1.3}$$

onde V_a é o potencial de aceleração dos elétrons no anodo. Mas este potencial não pode ser reduzido muito abaixo de $2kV$, porque a eficiência energética de conversão de elétrons em fótons diminui acentuadamente abaixo deste nível de tensão. Além disso, mesmo que esta perda de eficiência não existisse, a diminuição de V_a implicaria o aumento da corrente para manter a energia, tendo implicações na durabilidade do fósforo.

Contribuindo para a eficiência, se a tensão V_a for alta, é possível recobrir os fósforos com uma camada de alumínio, porque em tensões altas os elétrons têm energia suficiente para atravessar esta camada, e esta camada metálica desempenha o importante papel de refletir a luz na direção do observador, como já dito na seção 1.2.

Esta questão da eficiência de conversão da energia dos elétrons em fótons faz com que boa parte das empresas (*Motorola*, *Candescent*, *Canon*, *FED Corporation*, *Hitachi* e *Raytheon*) busquem um V_a entre $3kV$ e $15kV$ que é relativamente alto [13, 12]. A tensão V_a está relacionada, também, com a durabilidade dos fósforos: aumentando V_a pode-se conseguir diminuir a corrente sem perder brilho [22], o que resulta numa quantidade menor de cargas por unidade de tempo, e portanto numa durabilidade maior do fósforo.

O estágio atual de desenvolvimento dos FEDs já superou o problema do consumo de energia, uma vez que a tensão V_g é pequena o suficiente para que o consumo não seja elevado (V_g é menor do que $100\,V$, chegando a $10\,V$ em alguns casos [22]), enquanto a energia dissipada no anodo não é grande porque a alta tensão de V_a é compensada por uma baixa corrente de excitação dos fósforos. Qualquer nova proposta de dispositivo de emissão deve manter esta característica de baixo consumo hoje já conseguida pela indústria em seus protótipos.

1.4.2 Focalização do feixe de elétrons sobre o pixel

As indústrias atualmente investindo na tecnologia de FEDs têm enfrentado sérios problemas para garantir que elétrons vindos dos emissores atinjam de fato o pixel ao qual são destinados. A imagem formada no anodo, hoje, apresenta distorções de cor por conta disso.

O problema da focalização advém da divergência do feixe de elétrons combinada com a considerável distância (mesmo que pequena comparada com o CRT) entre o anodo e o emissor [22]. Muitos esquemas de focalização já foram propostos, desde de uma simples grade posicionada entre catodo e anodo para sombrear os feixes divergentes [23], até a aplicação de lentes e grades eletrostáticas intermediárias [22, 24].

A *Candescent* está trabalhando com grades eletrostáticas de focalização, enquanto, por exemplo a *Motorola* ainda não está no estágio de abordar o problema. No caso da *Motorola*, a ausência de um sistema de focalização implica em um sutil fenômeno de cintilação (*flickering*) da imagem, e em uma menor fidelidade de cores. O esquema de focalização da *Candescent* está representado na Fig. 1.5, sendo que a grade de focalização na figura recebeu a denominação de *focus waffle* [22].

É importante notar que os orifícios da *focus waffle* são grandes o bastante para englobar vários emissores, o que reduz os problemas de alinhamento. Além disso, a área recoberta com emissores é muito menor do que estes orifícios, de forma que não ocorram efeitos espúrios pela proximidade do feixe com relação às paredes dos orifícios [22]. A espessura vertical da *focus waffle* é da ordem de 40 μm, sendo constituída de material condutor. A *focus waffle* é polarizada negativamente com relação à grade dos emissores [22]. Uma outra abordagem adotada pela *Candescent* foi a produção de emissores de pequena abertura de grade (menor do que 150 nm), o que permite o controle da corrente de emissão em tensões bastante baixas (V_g de 10 a 30 volts) [22]. Se a tensão da grade é baixa, a focalização passa a ser facilitada, porque o ângulo de espalhamento dos elétrons é maior com o aumento da tensão da grade (V_g). Segundo Fahlen [22], o ângulo de espalhamento do feixe tomado a partir do eixo de simetria do cone emissor pode ir de 0 a 50 graus.

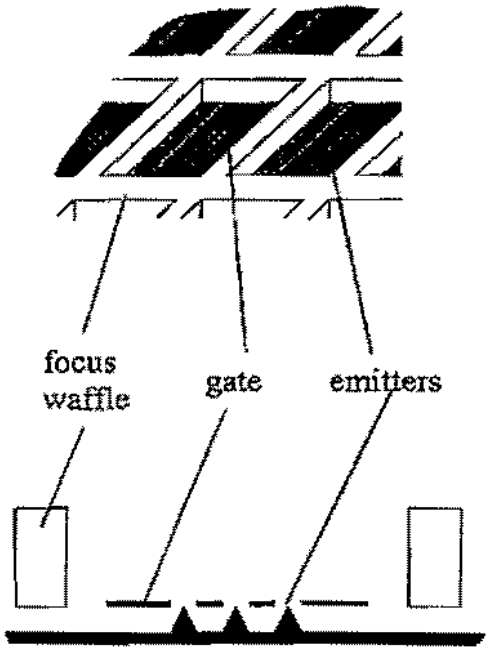

Figura 1.5: Grade de focalização utilizada pela *Candescent* (Fonte: Fahlen [22]).

1.4.3 Espaçadores de grande razão de aspecto

A utilização de espaçadores na região de imagem se dá para evitar o colapso da câmara de emissão por ação da pressão atmosférica externa. Os espaçadores têm que ser delgados para que não interfiram na imagem, normalmente apresentando em torno de $50\,\mu m$ de espessura por aproximadamente $1mm$ de altura, sendo que esta altura é a ordem de grandeza da distância entre anodo e catodo utilizada pelas indústrias. Esta alta razão de aspecto traz uma série de dificuldades na montagem da câmara. Além disso, os espaçadores precisam apresentar alta resistência elétrica para minimizar as correntes de fuga, porque a tensão V_a aplicada entre anodo e grade é muito alta, e é preciso minimizar as correntes de fuga.

A resistência mecânica também precisa ser alta, uma vez que as forças envolvidas são elevadas.

1.4.4 Acúmulo de cargas nas superfícies isolantes

Um problema muito sério diz respeito ao acúmulo de cargas tanto positivas, como negativas, na superfície dos isolantes presentes dentro da câmara. De fato, tanto a produção de íons pela dissociação dos gases residuais dentro da câmara, quanto a própria interação dos feixes eletrônicos com as diversas superfícies isolantes, ocasionam acumulação de cargas nas mesmas, e esta acumulação produz campos

eletrostáticos intensos, que podem inclusive alterar as propriedades da imagem, e dificultar o chaveamento dos *pixels*. Diversas abordagens são empregadas para tentar resolver este problema, como por exemplo o uso de materiais de alta resistência elétrica ao invés de excelentes isolantes (mesmo no caso dos espaçadores), o que permite a drenagem das cargas (procedimento utilizado pela *Candescent*). Esta solução, por outro lado, aumenta o consumo do dispositivo, já que existe constantemente uma corrente de fuga, que dissipa energia.

Outra abordagem é utilizada pela *Motorola*: a tensão do anodo é chaveada, retirando a alta tensão a cada quadro de imagem, de forma que os elétrons não sejam focalizados no anodo, mas espalhem-se por todas as superfícies internas da câmara. Com isso, as cargas superficiais positivas são anuladas, diminuindo o problema. Esta abordagem tem como inconveniente a necessidade do chaveamento da alta tensão do anodo, que envolve circuitos especiais, e resulta, da mesma forma, em dissipação de energia.

1.4.5 Uniformidade de emissão

Como as propriedades de emissão dependem fortemente das características geométricas e superficiais dos emissores, é difícil conseguir uma uniformidade de emissão entre eles, porque é difícil reproduzí-las fielmente de emissor para emissor. Por conta disso, emissores diferentes produzirão correntes diferentes para a mesma tensão aplicada.

A construção do emissor integrado à grade (Fig. 1.2) já é uma primeira medida no sentido de conseguir uma maior uniformidade de emissão. Isto porque o processo de obtenção deste tipo de estrutura (ver adiante seção 1.5.1) permite um controle maior da distância e centragem do emissor em relação ao orifício da grade. A outra alternativa seria a operação do dispositivo no modo diodo, numa situação em que a distância entre o anodo e o emissor seria muito difícil de uniformizar.

Mesmo utilizando a grade, o problema da uniformidade persiste, e uma outra forma de contorná-lo é integrar a cada emissor uma resistência em série, na qual ocorra uma queda de tensão que compense variações na corrente de emissão [12, 25]. Esta solução ajuda a obter uma melhor uniformidade e estabilidade de emissão, mas está longe de resolver todas as dificuldades [25], dado o caráter passivo do controle da corrente. As empresas buscam melhorar esta uniformidade de emissão, também, pela utilização de diversos emissores de elétrons para cada pixel de imagem. Desta forma, existe um comportamento médio que predomina, e a uniformidade é conseguida de uma forma estatística [26]. No caso da *Motorola*, por exemplo, cada pixel é acionado por centenas de emissores, enquanto no caso da *Candescent* este número pode chegar a milhares (a densidade de emissores da Candescent é da ordem de $\cong 4 \,.\, 10^8 \, cm^{-2}$ [22, 27]). A desvantagem de combater a não uniformidade de emissão com o aumento do número de emissores por *pixel* está na limitação da resolução da tela, já que cada emissor ocupa uma área, e isto força um limite para o tamanho mínimo do *pixel*. Uma outra forma de contornar o problema está na utilização de uma fonte de corrente para acionar cada *pixel*, ao invés de uma fonte

de tensão, o que reduz bastante a necessidade de muitos emissores por *pixel* [26].

No entanto, a idéia de utilizar uma fonte de corrente tem um problema sério: se houver fuga de corrente entre a grade e o catodo (o que aliás é freqüente em FEDs [26]), o problema da uniformidade novamente aparecerá. No caso de ser usada uma fonte de tensão para o acionamento, fugas de corrente que não caracterizem curto não representam um problema para a uniformidade.

1.4.6 Fósforos especiais

Outro aspecto de grande importância para a área de FEDs diz respeito à escolha dos fósforos.

A grande questão para decidir o tipo de fósforo a ser escolhido tem a ver com a tensão de aceleração dos elétrons que será aplicada ao anodo (V_a). Abaixo são apresentadas as vantagens e desvantagens de utilizarem-se altas ou baixas tensões de anodo [6]:

- **Alta tensão de anodo**

  Entre as vantagens de utilizarem-se fósforos de alta tensão está o fato destes serem o padrão da indústria de CRTs, e portanto são uma tecnologia totalmente dominada, estando amplamente disponíveis. Além disso, fósforos de alta tensão são mais eficientes, operam com uma corrente menor para um mesmo brilho, e portanto duram mais. Por outro lado, o fato de ser aplicada uma alta tensão aumenta a probabilidade de descargas.

- **Baixa tensão de anodo**

  Os fósforos de baixa tensão, combinados com correntes mais altas, seriam uma opção, se fossem tão eficientes quanto os de alta tensão, a despeito das referidas desvantagens para a durabilidade. No entanto, fósforos coloridos com características plenamente satisfatórias ainda não estão disponíveis. Uma vez disponíveis, permitiriam uma operação com menor ocorrência de descargas. Além disso, o fato da tensão de aceleração V_a ser menor permitiria o chaveamento do anodo, situação que poderia resultar em melhora da focalização, ou até no funcionamento em modo diodo, dispensando a grade.

1.5 Estado da arte

Nesta seção será mostrado, então, como a comunidade de pesquisadores da área tem buscado produzir FEDs com as caracterísiticas já citadas. O levantamento mostrado a seguir busca registrar não só os avanços conseguidos pela investigação da indústria, como também o esforço de investigação da comunidade acadêmica.

1.5.1 Produção de emissores

Existem dois métodos principais para a construção de emissores de elétrons na configuração de triodos: os processos baseados em deposição, também conhecidos como *Spindt*, e os baseados em corrosão. Estes dois métodos são os que apresentaram melhores resultados do ponto de vista industrial, até o presente momento.

Além desses dois métodos principais, existem ainda métodos alternativos, como por exemplo a formação de emissores pela reprodução de um molde, ou então o crescimento deles por deposição química a vapor, entre outros. A seguir estes métodos são descritos e discutidos.

Obtenção de triodos pelo processo *Spindt*

A primeira descrição de um processo para a construção de emissores tipo *Spindt* foi feita pelo próprio, em [9]. A Fig. 1.6 foi baseada nas referências [9, 8] e mostra como emissores cônicos integrados a uma grade são conseguidos.

Segundo Spindt [9], o processo começa com uma lâmina de silício polida que é oxidada termicamente de forma a produzir um filme isolante de SiO_2 (óxido de silício) de espessura adequada (em geral, em torno de $1\mu m$). Depois da formação do óxido, este é recoberto com um filme uniforme de molibdênio com espessura entre $0,2$ e $0,4\mu m$. Em seguida o filme de molibdênio recebe uma camada de resiste, na qual são produzidas aberturas circulares usando litografia padrão (uma explicação genérica sobre litografia é apresentada na dissertação de mestrado deste autor [28, pág. 28]). Estas aberturas são transferidas para o filme de molibdênio por corrosão úmida, sendo que após esta transferência o resiste é removido. Neste ponto, as aberturas circulares no molibdênio dão acesso ao SiO_2, e por meio de corrosão úmida (ácido fluorídrico), ou a plasma, poços são formados no óxido, até que o silício seja exposto. A situação após todos estes processos é mostrada na Fig. 1.6 *(a)*.

O processo segue com a deposição de óxido de alumínio por meio de evaporação térmica, com ângulo razante em relação à amostra (em torno de 30°). Concomitantemente a esta deposição razante, a amostra é constantemente girada em torno de um eixo normal ao plano da mesma. Cabe ressaltar que a deposição em ângulo razante, conjuntamente com o movimento de rotação, produz a redução da abertura dos poços porque a deposição do óxido de alumínio ocorre preponderantemente nas paredes verticais dos buracos previamente formados no filme de molibdênio. A escolha do ângulo de deposição razante é feita de forma que a parte interna do poço não receba óxido de alumínio. A Fig. 1.6 (*b*) mostra justamente esta etapa do processo.

Depois que uma camada inicial de óxido de alumínio está formada, é iniciada a deposição de molibdênio numa direção normal ao plano da amostra, com o objetivo de fazer este material entrar dentro dos poços e formar os emissores ali. A deposição razante de óxido de alumínio e a rotação são mantidas durante esta etapa do processo.

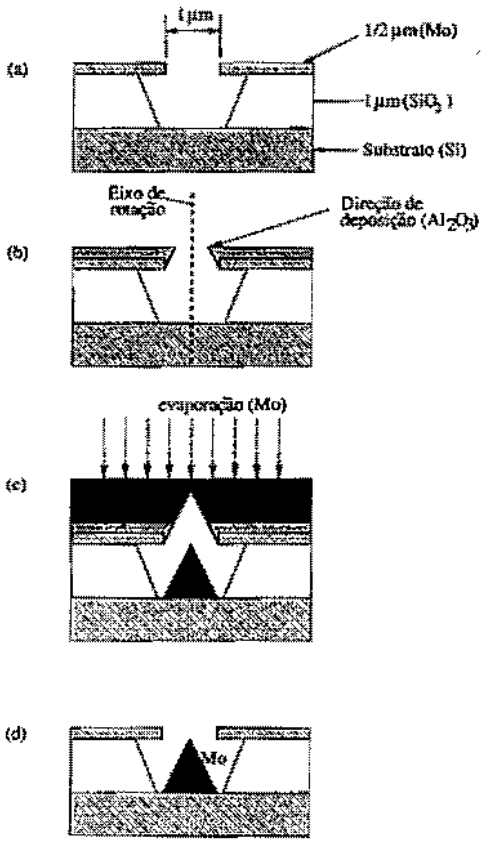

Figura 1.6: Formação de um catodo tipo Spindt por deposição dupla. (Fonte: Spindt [9])

Áreas cada vez menores do poço ficam expostas à deposição normal de molibdênio, por causa do contínuo fechamento de sua abertura garantido pela deposição razante. Com isso, na parte interna do poço é formado um cone centrado.

O balanço adequado das taxas de deposição normal e razante, combinado com a escolha do tamanho do poço, permitem controlar a geometria do cone.

O dispositivo é finalizado pela retirada do material que obstrui a abertura, usando, por exemplo, ácido ortofosfórico a $95^{o}Celsius$ [9]. Cabe ressaltar que a camada que acaba fechando o poro (camada de obstrução) é composta por molibdênio e por óxido de alumínio. A existência do filme puro de óxido de alumínio entre a camada de obstrução e o filme de molibdênio é para permitir a remoção da camada de obstrução utilizando um ácido que não ataque o molibdênio. Este tipo de filme é normalmente referido como *camada sacrificial*.

Além do molibdênio, outros metais podem ser utilizados para formar os emissores num processo *Spindt*, como por exemplo o titânio, nióbio, zircônio e cromo [29].

Variante do processo *Spindt* usado pela *Candescent*

Veja que o processo descrito acima depende da realização de litografia, e esta por sua vez está limitada no que diz respeito à produção de poços com diâmetros submicrométricos.

Uma forma de contornar este problema é apresentada por Bernhardt et al. na referência [27], que aliás fornece uma das raras oportunidades de conhecer em detalhes o processo industrial de uma empresa. Em realidade, Bernhardt [27] traz o resultado do desenvolvimento de FEDs feito no meio da década de 90 pelo *Lawrence Livermore Lab*, dos E.U.A., em conjunto com a empresa *Candescent*, que é reconhecidamente a que mais se aproximou de um *display* comercial. O atraso na publicação é decorrência de um acordo de sigilo entre as partes.

Independentemente destes detalhes comerciais, o mais interessante em [27] está no fato dos poços serem formados por um processo litográfico não convencional, baseado na incidência aleatória de partículas energéticas num "policarbonato", de forma a produzir danos, que depois podem ser revelados com KOH. A sensibilidade do policarbonato a este processo químico pode ser aumentada pela exposição à ultra-violeta em atmosfera oxigênio.

O policarbonato recobre um filme metálico previamente depositado sobre uma camada de SiO_2. A revelação dos poços no policarbonato expõe o filme metálico que é gravado por processo a plasma. O policarbonato é removido, e as aberturas formadas no metal podem agora funcionar como máscaras para a gravação a plasma dos poços no SiO_2.

Uma vez formados estes poços, o método *Spindt* convencional pode ser utilizado para produzir os emissores. Emissores com $300\,nm$ de diâmetro são relatados, o que, segundo Bernhardt et al. [27] representa uma redução de 100 para $45\,V$ na tensão de acionamento, com relação a um dispositivo com $1\,\mu m$ de diâmetro.

O fato da incidência ser aleatória não gera problemas, já que a densidade de poços é muito alta. A referência relata uma densidade de $10^8\,cm^{-2}$ poços, e portanto podem ser esperados milhares de emissores por *pixel*.

Obtenção de triodos pelo processo de corrosão

Uma outra forma de produzir um triodo é procedendo ao contrário do desenvolvido por *Spindt*: ao invés de criar a estrutura emissora após a formação da grade, pode-se formar primeiro o emissor pontiagudo, e depois a grade.

Esta outra forma de obter o triodo é conhecida como processo baseado em corrosão (*etching based process* [30]). Tal denominação se deve ao fato de que o emissor é litografado por corrosão.

Alguns exemplos de processos baseados em corrosão são apresentados por Temple, Dworsky, Chalamala, Kanemaru et al., Liu et al. em [30, pág. 196] [6, pág. 38] [31, 32]. A patente de uma tecnologia baseada em corrosão pela *Micron Technology* [33] mostra o interesse da indústria por este processo de obtenção de emissores,

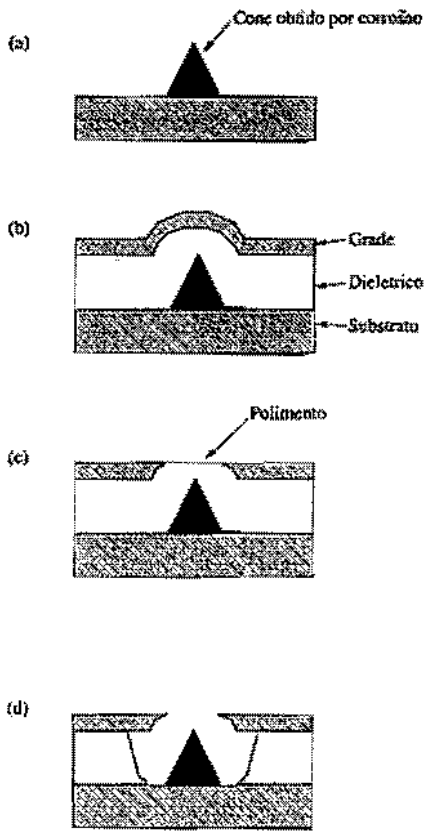

Figura 1.7: Formação de um triodo por corrosão. (Fonte: Temple [30])

lembrando, a título de registro, que a divisão de displays da *Micron Technology* foi incorporada pela *PixTech*.

O processo de formação de triodo por corrosão está ilustrado na Fig. 1.7. A parte *(a)* da figura mostra a primeira etapa do processo, que é a formação do emissor pontiagudo pela corrosão seletiva do substrato, ou seja, o ataque às regiões do substrato que não estão protegidas por um material resistente aos reagentes. Várias técnicas são descritas na literatura para conseguir o afiamento da extremidade do cone. Em geral elas são baseadas em oxidação seguida de corrosão, como é o caso de emissores de silício [34, 35, 36].

Em seguida, uma camada dielétrica é depositada, e sobre ela o metal da grade, como mostrado em *(b)*. Usando um processo de polimento mecânico, produz-se a abertura na grade (ver *(c)*). Finalmente o dielétrico é corroído, e a estrutura do triodo está formada (ver *(d)*).

Cabe ressaltar que da mesma forma que no processo *Spindt*, no processo baseado em corrosão não há a necessidade de uma segunda litografia para o alinhamento da grade com o emissor: o processo também é auto-alinhado.

Uma variante do processo baseado em corrosão é aquela em que se produzem emissores tipo *Volcano*. Esta variante produz uma estrutura semelhante à mostrada

na Fig. 1.7 *(b)*, no entanto não é utilizado polimento mecânico. A partir do estágio mostrado na Fig. 1.7 *(b)*, um resiste espesso é depositado sobre a superfície, e como esta superfície não é plana, a parte proeminente na região dos catodos acaba ficando exposta, o que permite a corrosão seletiva do metal ali, formando a abertura da grade. Uma parte do dielétrico também é corroída, e novamente o triodo está formado [30]. Outros autores utilizam exatamente o mesmo processo, exceto pelo fato de que a parte proeminente sobre os emissores não fica exposta depois da deposição do resiste espesso. Na verdade o resiste ali fica mais fino, e após submetê-lo a um ataque químico, aquela região da grade fica exposta para que o processo de corrosão do metal possa ser implementado, produzindo a abertura da grade [37, 38].

O processo básico de formação de emissores por corrosão descrito acima é válido para qualquer material que disponha de uma técnica de gravação adequada. O material mais empregado, com certeza, é o silício monocristalino, porque para ele existe uma quantidade enorme de processos de corrosão disponíveis, além da facilidade em afiá-lo pela oxidação e corrosão sucessivas. Como exemplos de outros materiais, tem-se a o trabalho de Boswell et al. na referência [39], onde são mostradas técnicas de formação de emissores (sem grade) em silício policristalino por meio de corrosões úmida e a plasma. Outros exemplos são a referência [40], na qual são formados emissores de silício amorfo (com grade) e a referência [41] onde é mostrado como conseguir emissores de silício poroso (também sem grade). Na última referência citada, o silício poroso é produzido utilizando um processo de anodização de uma ponta de silício não poroso previamente gravada.

Uma interessante alternativa para produzir emissores metálicos, aproveitando as vantagens dos processos de afinamento do silício, é mostrada por Chen e El-Gomati na referência [37]. Naquele trabalho, após a formação do emissor pontiagudo no silício, este recebe uma camada de tungstênio, e os processos subsequentes são idênticos, tomando cuidado para que o tungstênio não seja atacado durante o processo de remoção do óxido de silício isolante presente entre a grade e o emissor.

Um outro aspecto da referência [40] que vale menção é o tipo de processo utilizado para conseguir a grade. Trata-se de uma terceira variante de processo auto-alinhado baseado em corrosão. A idéia é construir o emissor pontiagudo por corrosão (no caso o emissor é de silício amorfo, como já comentado), mantendo sobre este emissor o metal que serviu de máscara (normalmente é escolhido o cromo). O SiO_2 que servirá de isolante entre o emissor e a grade é então depositado sobre esta estrutura por *plasma enhanced chemical vapor deposition*, de forma que sobre a capa de cromo este óxido tenha a mesma espessura do que nas outras partes da amostra. Finalmente, nióbio é depositado como metal da grade, e o óxido que está sobre o cromo é retirado, juntamente com o óxido que envolve o emissor. O afinamento da ponta emissora é conseguido com *plasma etching RIE* e o cromo é finalmente retirado por corrosão úmida.

Obtenção de emissores por processos alternativos

Como se viu, o processo *Spindt* é baseado na deposição de um metal no fundo de um poço por meio de uma abertura que vai sendo fechada durante o processo. Com isso, um cone metálico é formado no fundo do poço. O processo baseado em corrosão, por outro lado, produz os emissores pelo ataque químico de uma superfície. Esta superfície é mascarada por uma camada protetora presente em regiões determinadas, abaixo das quais os cones são produzidos. A grade é conseguida por uma sequência de processos que garantem uma estrutura equivalente à conseguida no caso do processo *Spindt*. Em ambos os casos o processo é auto-alinhado prescindindo de alinhamento fotolitográfico posterior, o que proporciona uma maior uniformidade na geometria ao longo do plano dos emissores.

Existem ainda outras alternativas para a geometria dos emissores. Por exemplo emissores de borda, nos quais os elétrons são emitidos da borda de um filme metálico muito fino. A geometria deste emissor pode dispor de simetria axial [42, 43], ou não [44]. A vantagem em produzir emissão na borda de um filme metálico está no fato de que esta borda pode ser confeccionada em espessuras muito finas, o que faz o campo elétrico ali ficar bastante intenso. Evidentemente que esta intensidade é menor do que se a emissão fosse numa ponta com dimensões equivalentes, porque nesta situação o efeito de ponta seria mais pronunciado. Mas a vantagem da emissão de borda está justamente no fato de que filmes pouco espessos são mais fáceis de produzir do que pontas muito afiadas. A Fig. 1.8 mostra o conceito de emissor de borda integrado com a grade. Como se vê na figura, a borda emissora fica entre duas camadas metálicas paralelas, estando isolada delas por algum tipo de dielétrico. A tensão de grade é aplicada nas camadas mais externas com relação à camada interna.

Outro processo possível para a formação de emissores é o baseado em moldes. A gravação de reentrâncias num dado substrato (em geral Si) produz uma superfície que pode ser usada como molde para a deposição de um segundo material (em geral diamante, mas metais podem ser utilizados) [30, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51]. O substrato que forma o molde é então retirado, o que faz restar os emissores que reproduzem as reentrâncias deste molde. A Fig. 1.9 *(a)* mostra um substrato gravado com pirâmides invertidas, que recebe o filme que formará o emissor (Fig. 1.9 *(b)*), sendo que este filme é então destacado do substrato (Fig. 1.9 *(c)*) [45]. Os emissores são as protuberâncias formadas neste filme. Até onde se sabe, esta técnica de molde ainda não produziu resultados práticos importantes. Nenhuma das referências citadas trata da construção de triodos, com exceção de Naik et al. em [51]. Todas as outras lidam com a caracterização dos emissores numa configuração diodo.

Pontas emissoras podem ser produzidas, também, pelo método do ponto triplo do silício (*vapour liquid solid* - VLS) [52, 53, 54, 55, 36, 56]. Neste método, a superfície de um substrato de silício (111) recebe uma matriz de círculos de ouro por método litográfico padrão. Em seguida, este substrato é submetido a um processo de crescimento de *whiskers* num sistema de deposição química a vapor (*chemical*

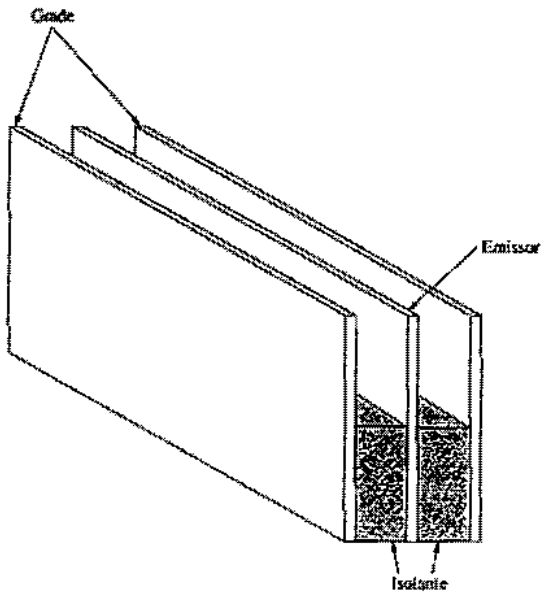

Figura 1.8: Emissor tipo borda com grade integrada.

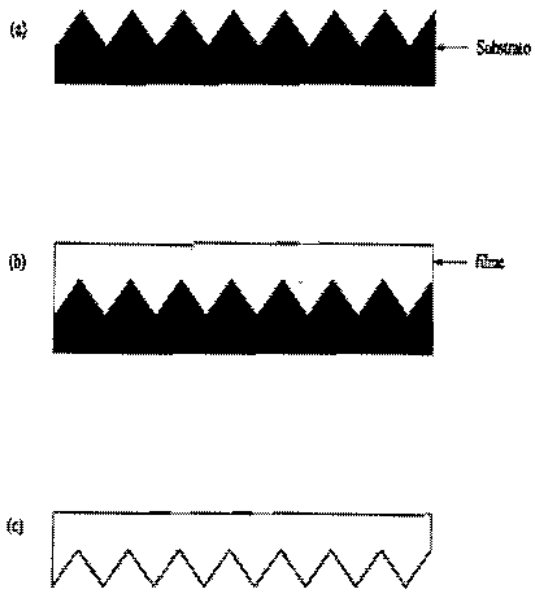

Figura 1.9: Formação de um emissor por meio de molde. (Fonte: Okano et al. [45])

vapour deposition - CVD) por método VLS. Desta forma, *whiskers* de até $100\mu m$ de altura são produzidos, sendo que estes não são puramente constituídos por silício, mas contém ouro. Em seguida um processo de afinamento por corrosão química é utilizado com o intuito de produzir extremidades com pequeno raio de curvatura, adequadas para a emissão de elétrons. Frequentemente, estas extremidades recebem um recobrimento de diamante com o objetivo de reduzir a tensão de emissão, assunto que será tratado mais adiante. Este método de produção de pontas afiadas em silício por meio de VLS não permite a formação de um triodo integrado, dada a razão de aspecto dos mesmos.

O método VLS de formação de emissores em silício, apesar de ter suscitado muito interesse acadêmico, produziu resultados práticos limitados, pelos problemas inerentes a *displays* em configuração diodo. Givargizov et al. em [52] reconhece que o problema principal dos *whiskers* de silício está na não-uniformidade do processo para grandes áreas, que combinada com a ausência de uma grade de chaveamento dos emissores, produz um resultado limitado do ponto de vista da uniformidade de emissão.

Finalmente, além dos tipos de emissores e processos citados, existem ainda os emissores planares, isto é, aqueles nos quais não é empregado efeito de ponta para intensificar o campo elétrico. Neste tipo de emissor utilizam-se materiais que apresentem pequena função trabalho, de forma que as tensões para produzir emissão sejam pequenas, mesmo se o emissor for apenas um filme plano ao invés de estruturas pontiagudas. Os materiais mais empregados para este fim são o *diamond-like* e o diamante. A razão desta escolha será vista adiante. Justamente por não serem necessárias as estruturas pontiagudas, o custo de produção de emissores planares pode ser muito reduzido, o que faz com que sejam encarados como uma excelente alternativa para a produção de FPDs [57, 58]. Além disso, o fato do emissor ser constituído apenas de um filme plano, simplifica a obtenção de FPDs de grande área [58].

Os emissores planares podem ser feitos na configuração diodo (Fig. 1.10 *(a)* [59]), que tem pouco interesse prático, ou triodo (Fig. 1.10 *(b)* [57, 58, 60]), que é mais interessante para a aplicação em FPDs. Os resultados relatados por Lee et al. na referência [58] são bastante satisfatórios no que diz respeito às baixas tensões de grade para a produção de emissão, mostrando que esta abordagem é bastante promissora.

Ainda, como será visto adiante, emissores planos podem ser conseguidos pela utilização de nanotubos espalhados sobre uma superfície, e montados de forma análoga à mostrada na Fig. 1.10.

1.5.2 Redução da tensão de grade

Foi dito anteriormente (Seção 1.4.1) que a busca por tensões mais baixas recebeu sempre uma atenção especial durante o desenvolvimento dos FEDs. A construção de emissores metálicos afiados é um dos meios para se conseguir esta redução, e os

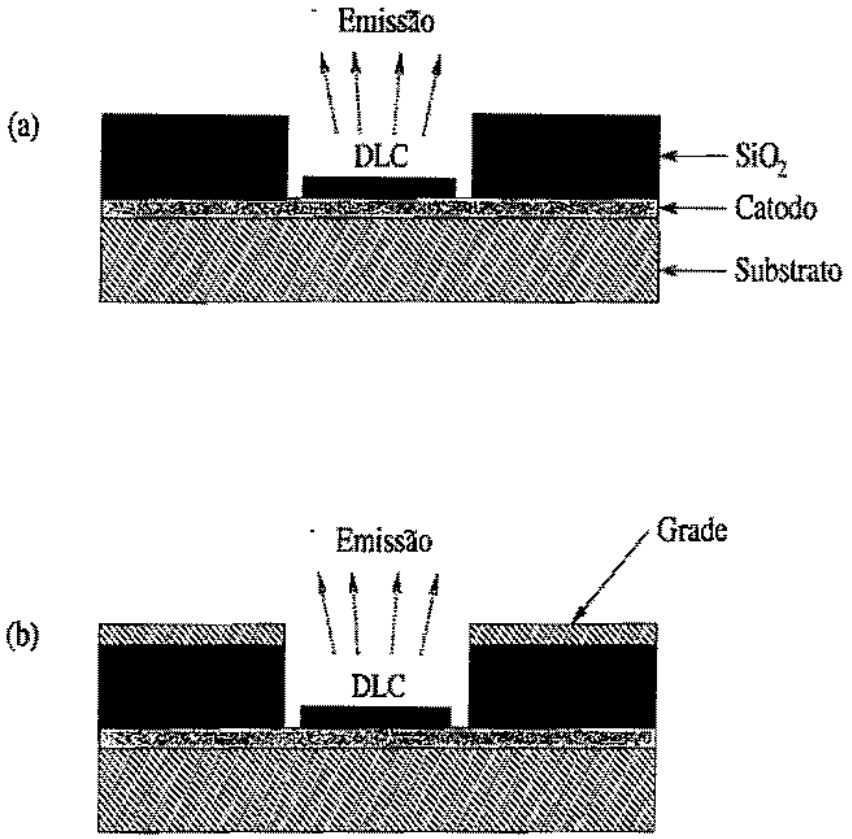

Figura 1.10: Emissores planares na configuração diodo *(a)* e triodo *(b)*.

processos para conseguir estas geometrias foram listados e discutidos na Seção 1.5.1.

Boas propriedades de emissão podem ser conseguidas, também, utilizando materiais especiais com pequena função trabalho, ainda que planos, como os mencionados no final da Seção 1.5.1.

A combinação destas duas abordagens, ou seja, o recobrimento dos emissores metálicos afiados com estes materiais especiais, pode produzir propriedades de emissão ainda melhores. A seguir são discutidos os processos e materiais que permitem conseguir estes resultados.

Recobrimento dos emissores com filmes baseados em carbono

Os filmes baseados em carbono, notadamente o diamante policristalino obtido por processo CVD, são os recobrimentos que se mostram mais promissores no que diz respeito à redução da tensão de operação. Segundo o que é encontrado mais freqüentemente na literatura, a razão para justificar a facilidade com que elétrons são extraídos do diamante é atribuída à eletroafinidade negativa deste material (*negative electron affinity* - NEA) [61, 62].

Até o presente momento, pelo que se sabe, a investigação do diamante como material para emissão de elétrons ainda não resultou em aplicação prática dentro da indústria de FPDs, mas identifica-se um interesse muito grande por parte das empresas, uma vez que muito da pesquisa na área recebe investimento direto delas.

A eletroafinidade é definida como a quantidade de energia requerida para levar um elétron da parte inferior da banda de condução para o vácuo, em semicondutores. Grosso modo, é esta quantidade de energia que vai caracterizar a facilidade de emissão deste material.

Quando é afirmado que a eletroafinidade do diamante é negativa, quer-se dizer que a parte inferior da banda de condução está acima do nível de vácuo, e que portanto um elétron que esteja na banda de condução não enfrentará uma barreira de potencial para sair daquele sólido. Um detalhe importante é o fato da eletroafinidade negativa do diamante estar associada à face (111) [61]. Uma evidência experimental da ocorrência de NEA é a presença de um pico de baixa energia no espectro fotoelétrico de amostras de diamante.

Evidentemente, o diamante não dispõe intrinsecamente de elétrons na banda de condução disponíveis para a emissão, e para populá-la é preciso injetar elétrons a partir de um contato metálico ou pela dopagem tipo n, lembrando que produzir diamante tipo n ainda não é um assunto totalmente dominado [30]. Muitas tentativas de obter melhores propriedades de emissão por meio da dopagem de diamante com nitrogênio (tipo n) são, de qualquer forma, relatadas na literatura [48, 63].

Frequentemente são encontradas publicações que relatam o recobrimento de pontas metálicas com diamante [64, 65]. A idéia, nestes trabalhos, é formar uma junção metal/semicondutor/vácuo, de maneira que a injeção de elétrons na banda de condução do diamante seja possível, simultaneamente ao efeito de ponta no metal. O diamante é utilizado também para recobrir pontas de silício [36, 55, 52, 53, 54, 35],

e da mesma forma que no caso de pontas metálicas, o silício recoberto com diamante passa a emitir com tensões menores. Em todos os trabalhos citados neste parágrafo, a conclusão de que a propriedade de emissão melhorou é baseada na comparação entre a tensão requerida para produzir uma dada corrente antes e depois da deposição do diamante sobre as pontas. Ainda sobre as referências citadas neste parágrafo, estas tratam da emissão por pontas recobertas com diamante, mas isentas de grade.

Também são encontradas publicações que estudam emissores planos de diamante, como os já descritos na seção 1.5.1 e mostrados na Fig. 1.10. O dispositivo mostrado na figura citada possui grade, mas na literatura é possível encontrar estudos mais básicos, nos quais o filme de diamante é depositado sobre uma superfície plana, sem qualquer preocupação em produzir triodos [66, 67, 68, 63, 69, 70]. Os trabalhos citados carecem, muitas vezes, de um critério uniforme que permita a comparação do desempenho do diamante como emissor.

O diamante amorfo, além do diamante policristalino, é um material que gera também muito interesse na comunidade científica no que diz respeito à aplicação em emissão de campo [58, 59, 71, 56, 69, 72, 73, 74, 75, 76, 77, 78, 79]. O termo diamante amorfo é utilizado para designar os filmes de carbono amorfo que apresentam ligação tetraédrica. Outras denominações são *diamond-like carbon*, *tetrahedrally bonded amorphous carbon* (as siglas normalmente utilizadas são DLC ou ta-C, respectivamente). Estas designações são gerais, sendo que os filmes de carbono com ligação tetraédrica podem se apresentar das mais diversas formas no que diz respeito à concentração de hidrogênio, parcela de carbono apresentando hibridização sp^3 com relação à parcela de sp^2, outros elementos presentes (como o nitrogênio), etc.

Nanotubos de carbono

Os nanotubos de carbono suscitaram muito interesse nos últimos anos na área de emissão de elétrons porque estas estruturas apresentam emissão em campos elétricos muito baixos.

Os nanotubos de carbono são folhas individuais de grafite enroladas sobre si mesmas, formando tubos. Estes tubos podem ser fechados nas extremidades, ou abertos.

A primeira observação de nanotubos foi feita por Sumio Iijima em 1991 [80]. Os nanotubos observados por ele foram produzidos por evaporação de um catodo de grafite por arco. Na referência são mostradas as primeiras imagens de microscopia de transmissão e os primeiros padrões de difração de elétrons de nanotubos individuais. Segundo as imagens de microscopia de transmissão apresentadas, estes tubos individuais eram na verdade constituídos de várias folhas de grafite (entre 2 a 50) enroladas coaxialmente, mostrando diâmetros externos da ordem de uma dezena de nanometros.

Num trabalho posterior, Iijima [81] observou a ocorrência de nanotubos formados por uma única folha de grafite enrolada sobre si mesma, com diâmetros em torno de unidade de nanometro.

Os nanotubos constituídos de uma única folha de grafite dobrada sobre si mesma são denominados mono-parede (do inglês *single-wall*), enquanto os constituídos por mais de uma folha são denominados multi-paredes (*multi-wall*).

O comprimento destes nanotubos pode chegar a vários mícrons, e o diâmetro pode variar ao longo deste comprimento. As propriedades elétricas dos nanotubos dependem muito do diâmetro dos mesmos e do ângulo com que estas folhas de grafite são enroladas sobre si mesmas com relação à orientação dos hexágonos. Os nanotubos podem, então, se comportar como metal ou semicondutor, dependendo dos valores destes parâmetros [82, pág. 20].

O aspecto mais importante dos nanotubos para o escopo deste trabalho diz respeito às propriedades de emissão. O fato é que nanotubos são excelentes emissores de elétrons, e um dos primeiros experimentos que evidenciaram isso foi realizado por Walt de Heer e colegas [83]. A evidência de que nanotubos eram bons emissores motivou o estudo da aplicação destes na área de *flat panel displays*. Uma das explicações para estas excelentes propriedades de emissão está no efeito de ponta que ocorre nos nanotubos por suas pequenas dimensões. Além desta explicação, comumente atribuem-se estas propriedades de emissão à existência de estados ressonantes na extremidade dos nanotubos.

Naturalmente, não é possível construir uma grade integrada a cada um dos nanotubos. A forma como se prentende empregar os nanotubos para *flat panel displays* assemelha-se muito ao apresentado na Fig. 1.10 *(b)*. Para tanto, os nanotubos são espalhados no fundo da cavidade do catodo, podendo ser agregados por alguma substância que dê resistência mecânica. Esta substância deve ser condutora e compatível com o vácuo. Nos trabalhos acadêmicos, cola de prata é utilizada como material agregante.

1.6 Por que os FEDs ainda não estão no mercado?

Como se viu na seção anterior, existem requisitos para a construção de FEDs que demandaram muita pesquisa para serem atendidos. No entanto, até a presente data, ainda não estão disponíveis no mercado FEDs coloridos de grande área. Segundo as informações que estão disponíveis no meio, os dois aspectos que hoje impedem a industrialização dos FEDs são a durabilidade e a confiabilidade [13]:

- **Durabilidade:** É o tempo que o dispositivo leva para chegar até metade do valor da luminância inicial, lembrando que luminância é uma grandeza fotométrica dada por [84]

$$L = (683\frac{lm}{W}) \int K_\lambda \mathcal{R}_\lambda \; d\lambda \tag{1.4}$$

cuja unidade é ($candela/m^2$), sendo K_λ a *eficiência luminosa* do olho humano, R_λ a radiância espectral da fonte e λ o comprimento de onda. O principal

fenômeno que causa a perda de luminância é o desgaste do fósforo, que como já foi dito, está relacionado com a somatória de cargas que o atingiram ao longo da vida do dispositivo. No caso da *Candescent* [13], por exemplo, é considerado que 20.000 *horas* de durabilidade é satisfatório para o mercado, ou seja, 20.000 *horas* de uso para que a luminância caia à metade. Em alguns dos protótipos citados em [13] a *Candescent* observou uma durabilidade de 25.000 *horas*, mostrando que este aspecto evolui bem, mesmo considerando que esta durabilidade varia bastante de protótipo para protótipo.

- **Confiabilidade:** A confiabilidade é o aspecto mais problemático dos FEDs. Ela é indicada por um parâmetro conhecido como *Mean Time to Failure* (MTTF), que é uma medida probabilística [13] do tempo que um dado dispositivo leva, em média, para sofrer um defeito que o torne não operante (falha catastrófica). O objetivo da *Candescent* neste quesito, por exemplo, é chegar a um valor de 50.000 *horas*. O MTTF conseguido por ela para *displays* de 5,3 polegadas em modo QVGA (*quarter VGA format*) é de 36.000 *horas*, ou seja, está abaixo do desejado, e é o principal motivo pelo qual os FEDs desta empresa ainda não estão no mercado. Problemas desse tipo têm impedido também que outras empresas levem os FEDs do estágio de laboratório para a linha de produção [85]. As falhas catastróficas mais comuns são a ocorrência de descargas que podem promover perda de fósforo, ou um curto entre uma dada linha e uma coluna de *pixels*, o que ocasiona uma linha preta no meio do display.

Ambos os aspectos citados dependem diretamente da qualidade de vácuo dentro da câmara de emissão. Quando a emissão de elétrons é testada em condições de laboratório, frequentemente são utilizadas pressões abaixo de 10^{-8} *Torr* [30, 86, 87]. Estas excelentes condições de vácuo dificilmente podem ser reproduzidas dentro da câmara de emissão de um FED, uma vez que ela é selada, tendo apenas um *getter* não evaporável [12, 13, 88] como bomba de vácuo para retirar os gases residuais.

Antes de prosseguir, é importante comentar que um *getter* é um dispositivo de bombeamento que permite remoção de gases de dentro de uma câmara selada, sem a necessidade de bombas de vácuo convencionais. São dispositivos adequados para sistemas de pequeno volume, e em geral são colocados em operação depois que o sistema já está na pressão de trabalho. As velocidades de bombeamento dos *getters* em geral são baixas, e a quantidade total de gás que um dispositivo deste consegue remover é limitada.

Outra dificuldade está na geometria pouco favorável para a condutância de vácuo, gerando intensos gradientes de pressão [30, pág. 220] [89, 90].

Na literatura, frequentemente, se admite que a pressão dentro da câmara de emissão de um FED selado está entre 10^{-6} e 10^{-7} *Torr* [12, 89, 13], mas é preciso considerar que ninguém nunca mediu de fato, diretamente, esta pressão na região entre o anodo e o catodo.

Um método para a caracterização do vácuo na região de emissão é apresentado por Chalamala et al. em [91]. Na verdade as medidas de pressão são feitas em câmaras adjacentes à câmara de emissão, e portanto, dadas as baixas condutâncias de vácuo neste tipo de dispositivo, pode ser esperada uma pressão real maior do que aquela medida, no caso da ocorrência de desgaseificação.

Estes gases residuais, quando numa pressão relativamente elevada dentro da câmara, acabam sendo excitados e ionizados [92] pela interação com os elétrons emitidos. As cargas positivas assim geradas são então aceleradas em direção à placa que contém os catodos. Se estas partículas impactarem o ápice do catodo com energias suficientemente altas, este sofrerá uma alteração danosa em sua propriedade de emissão por *sputtering*. Mas as energias com que estes íons chegam até o ápice dos cones emissores em geral não são altas o bastante para produzir *sputtering* considerável, e portanto este não é o mecanismo principal de alteração da superfície de emissão [8, pág. 63]. A razão disto é a seguinte: se a ionização do gás se dá longe do emissor, a carga positiva terá aproximadamente a energia fornecida pelo potencial de anodo, que é alta o bastante para produzir *sputtering*, no entanto, justamente por esta energia ser alta, o campo elétrico na região de emissão não consegue mudar a trajetória do íon o suficiente para que este atinja o ápice do cone. Portanto, a quantidade de íons que acaba atingindo o ápice do cone é pequena porque é dada pela razão entre a área do ápice (muito pequena) e a área total do catodo [8, pág. 63]. Esta pequena quantidade de íons, atingindo a região de emissão, produz ali um *sputtering* irrelevante. Por outro lado, se o íon foi ionizado proximamente ao catodo, a probabilidade dele atingir o ápice aumenta, mas a energia não será alta o suficiente para produzir *sputtering* considerável [8]. Com certeza a principal causa de degradação da propriedade de emissão está na reação química da superfície com os gases residuais, e também na simples adsorção de gases pela superfície.

Ainda dentro deste raciocínio, cabe ressaltar aqui que Brodie e Spindt, em [8, pág. 63], afirmam que a reação química da superfície com os gases residuais não é um fenômeno importante, sendo que as alterações nas propriedades de emissão devem-se principalmente à adsorção de gases na superfície. Esta afirmação é baseada, ainda segundo [8], no fato de que tais variações nas propriedades de emissão seriam simplesmente dependentes da pressão: com o aumento da pressão a emissão sofreria uma degradação dada pela maior quantidade de moléculas adsorvidas na superfície, mas uma subsequente redução na pressão produziria o retorno à condição inicial. Uma alteração química da superfície, em contraposição, não seria reversível. A afirmação feita em [8] contraria as evidências experimentais apresentadas por Wei et al. [92], por exemplo.

A adsorção dos gases residuais na superfície do emissor é um fenômeno universalmente aceito como responsável pela mudança da função trabalho [30, pág. 203], e portanto deve desempenhar um papel importantíssimo na variação das propriedades de emissão. Neste sentido os autores de [8] estão certos. O fato é que a função trabalho de um material depende fortemente da distribuição de cargas na superfície [93, pág. 150], e a presença de átomos adsorvidos ali altera esta distribuição de

cargas. Mas as evidências experimentais apresentadas por Wei et al. [92] mostram que a presença de oxigênio na câmara, por exemplo, produz a oxidação significativa dos emissores, evidenciada pelas técnicas de espectroscopia *Auger* e XPS. Esta oxidação superficial com certeza altera a função trabalho, e acaba por reduzir a corrente de emissão [92], da mesma forma, aliás, que a exposição a outros gases contendo oxigênio, como vapor d'água e dióxido de carbono [13, 12] e este fenômeno não é reversível.

Em contraposição ao dito acima, a exposição dos emissores a uma atmosfera residual de metano ou hidrogênio produz uma melhora na corrente de emissão [12, 13]. Sabe-se, por exemplo, que a *Motorola* utiliza-se de uma atmosfera residual de hidrogênio na câmara de emissão. A manutenção da composição desta atmosfera residual implica dificuldades adicionais, uma vez que os *getters* apresentam velocidades de bombeamento diferentes para diferentes gases, produzindo mudanças na composição da atmosfera residual ao longo do tempo.

Não menos importante é a interação dos gases residuais com os fósforos [94]. No caso específico de fósforos baseados em ZnS (por exemplo os utilizados pela *Candescent* para as cores verde e azul [13]), a degradação parece ocorrer pela formação de uma camada de ZnO no fósforo, ocasionada pela reação eletro-estimulada com os gases residuais da câmara que contém oxigênio. Cabe lembrar que o fenômeno de catodoluminescência ocorre preponderantemente na superfície do fósforo, porque os elétrons têm uma penetração limitada dentro da partícula de fósforo. Portanto, a sensibilidade aos gases residuais vai ser tanto maior, quanto menor for a energia com que os elétrons são jogados contra o fósforo [94].

Um outro aspecto muito importante diz respeito à ocorrência de descargas. De fato, a presença de gases residuais acaba ocasionando descargas que destroem tanto emissores, quanto regiões da grade e do fósforo. Segundo Brodie e Spindt [8], estas descargas são de dois tipos: as que ocorrem entre o catodo emissor e a grade, e as que ocorrem entre o catodo emissor e o anodo.

As descargas que ocorrem entre o catodo emissor e a grade são normalmente produzidas pelo sobreaquecimento do emissor, que acaba evaporando, e este aumento repentino da pressão local favorece a ocorrência de descarga [8, pág. 65]. O sobreaquecimento do emissor é um problema importante, e normalmente está associado ao fato de que, no fenômeno de emissão, uma pequena variação da tensão ou da função trabalho produz um aumento significativo da corrente [8, pág. 64], (ver expressão de Fowler-Nordheim no próximo capítulo 2). Esta corrente produz calor, e se a condutância térmica do emissor (normalmente um condutor) não for grande o bastante para retirar este calor em tempo hábil, a temperatura do emissor pode subir acima do ponto de fusão do material [8, pág. 64]. Ainda, segundo Brodie e Spindt [8], a destruição dos emissores por este tipo de descarga não é tão danosa para o funcionamento do FED, porque apenas um emissor é destruído de cada vez. A Fig. 1.11 mostra a destruição provocada por uma descarga deste tipo. Cabe ressaltar que, se por causa desta destruição, a grade entrar em curto com o catodo, isto representará uma falha catastrófica, porque a linha ou coluna onde se encontra

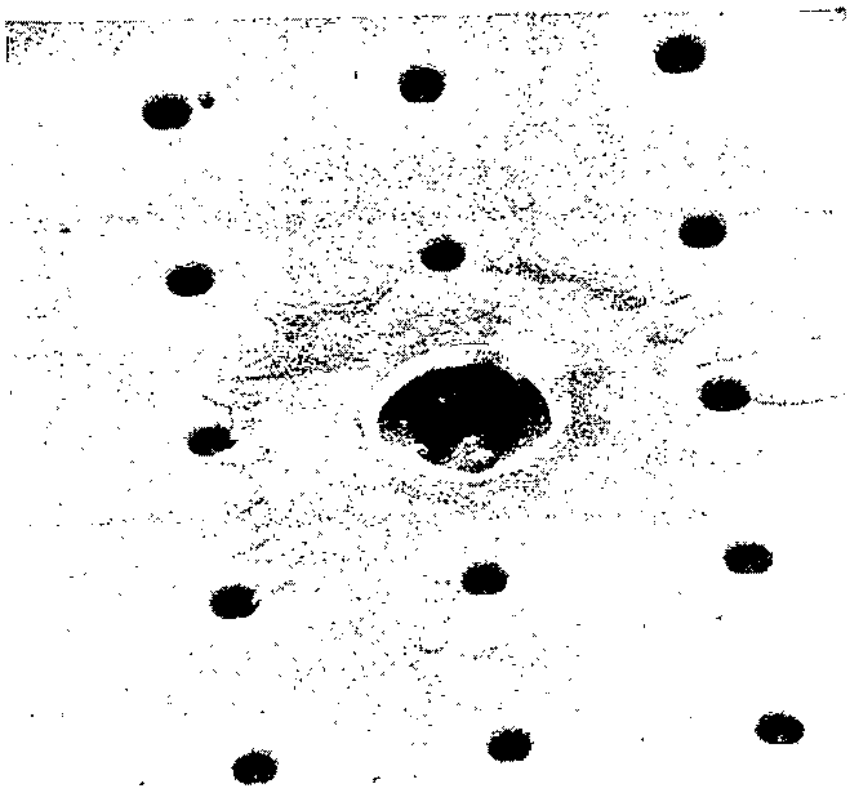

Figura 1.11: Destruição provocada por uma descarga entre o catodo e a grade. (fonte: Brodie e Spindt [8, SRI International])

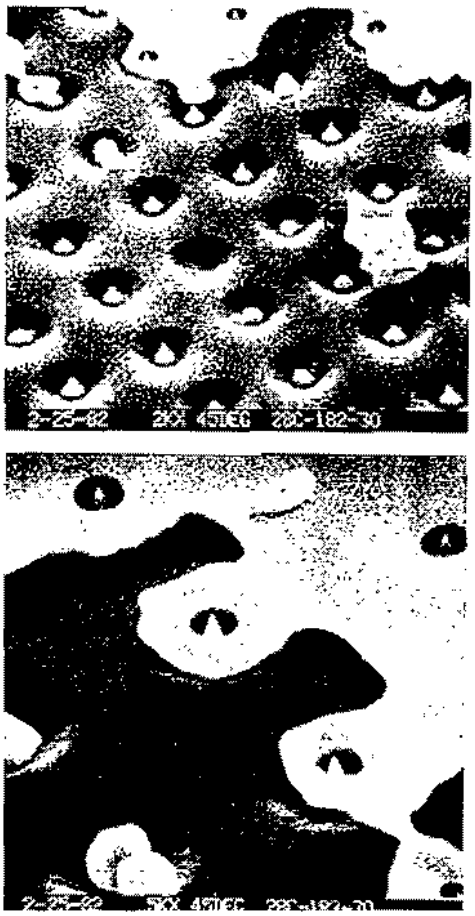

Figura 1.12: Destruição da grade provocada por uma descarga entre catodo e anodo. (fonte: Brodie e Spindt [8, SRI International]

aquele emissor será apagada.

As descargas que ocorrem entre o catodo emissor e o anodo, diferentemente, não ocasionam a destruição do cone emissor, segundo [8], mas a destruição do metal da grade. A Fig. 1.12 mostra a destruição provocada por este tipo de descarga. É uma hipótese plausível que este tipo de descarga seja produzido pela dessorção de gases na região do anodo, que acaba por promover um aumento instantâneo de pressão exatamente na trajetória dos elétrons vindos dos emissores, o que acaba por produzir uma ionização imediata destes gases e a subsequente descarga [8].

De tudo o que foi dito acima, pode-se concluir que é imperiosa, para a entrada dos FEDs no mercado, a melhora das propriedades de vácuo, para garantir não só uma maior durabilidade, como também uma maior confiabilidade. A questão passa a ser, então, como obter um vácuo melhor. Para responder esta questão é preciso conhecer quais são as fontes de gases que alimentam a atmosfera residual.

1.7 Gases residuais e bombeamento no FED

Os gases residuais mais comuns dentro da câmara de reação de um FED são o hidrogênio, o oxigênio, vapor de água, metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono [90]. As fontes mais comuns desses gases são a dessorção de gases tanto da superfície dos sólidos como do volume (*bulk*), a vaporização, os vazamentos e a permeação [90]. A dessorção pode ser, inclusive, estimulada pela incidência de elétrons numa dada superfície [12].

A forma de impedir a degradação do vácuo é utilizar um mecanismo de bombeamento tipo *getter* que retire constantemente os gases que vão sendo produzidos ao longo do tempo. Existem dois tipos de bombeamento por *getter*: o evaporável e o não-evaporável.

O *getter* evaporável é normalmente baseado em numa mistura de uma liga de $BaAl_4$ com pó de Ni, tendo a forma de um anel ou de fio [88]. A idéia de usar bário vem do fato deste material reagir intensamente com oxigênio, nitrogênio, água, hidrogênio, formando soluções sólidas destes gases pela absorção dos mesmos, ou pela formação de óxidos, nitretos e hidretos [90]. Por outro lado, a liga de $BaAl_4$ pode ser manuseada normalmente em pressões altas, sem que ocorra saturação do material. Uma vez dentro da câmara evacuada, a liga de $BaAl_4$ pode ser aquecida até temperaturas da ordem de 850^oC, o que produz uma reação exotérmica entre a liga e o pó de níquel. Esta reação faz a tempertatura subir mais ainda, liberando o Ba da liga, o que gera como subproduto $AlNi$. Este Ba evaporado deposita-se sobre superfícies dentro da câmara na forma de um filme, e o processo de bombeamento é iniciado [88].

As propriedades de absorção do filme de bário dependem fortemente da área do mesmo, e da porosidade. Uma porosidade maior do filme pode ser conseguida pela deposição do mesmo em superfícies finas. Pelo que se vê, num FED é esperado, dadas as características geométricas do mesmo, que a área de deposição não seja muito grande, além disso, como as paredes ficam sempre muito próximas umas das outras, o aquecimento da liga $BaAl_4$ inevitavelmente aumenta a temperatura da superfície na qual o bário será depositado, o que diminui a eficiência do mesmo pela diminuição da porosidade. Pelo exposto, pode-se concluir que o os *getters* evaporáveis não são os mais qualificados para FEDs [88, 90]. Além disso, o bário têm uma afinidade muito grande com hidrogênio, e é preciso lembrar aqui que este gás é benéfico para as propriedades de emissão. Esta característica dificulta ainda mais a aplicação de *getters* evaporáveis em FEDs. Por outro lado, para CRTs, os *getters* de bário são os mais utilizados.

O *getter* não-evaporável (também conhecido como NEG, do inglês *non-evaporable getters*) são ligas metálicas baseadas em titânio e zircônio que são utilizadas na forma de pó, para aumentar a área superficial, o que aumenta a capacidade de adsorção [88]. Os NEGs precisam passar por um processo de ativação térmica para que a adsorção de gases seja iniciada. Este processo de ativação é feito depois que o NEG já está acomodado dentro da câmara de emissão, e esta já se encontra em vácuo.

Esta ativação se faz necessária para que a camada de passivação de óxido presente na superfície do NEG seja retirada. Isto é conseguido pelo aquecimento do NEG por um tempo suficiente, de forma que esta camada de óxido se decomponha, sendo difundida para dentro do volume (*bulk*) dos grãos de NEG [88].

A temperatura de ativação do NEG fica entre $800°C$ (liga $ZrAl$) e $400 - 500°C$ (liga $ZrVFe$) [88]. Obviamente, quanto mais baixa a temperatura de ativação, mais adequado é o NEG para a aplicação em FEDs, uma vez que outros materias sensíveis à temperatura estão dentro da câmara. Os NEGs, depois de um certo tempo de exposição aos gases residuais, ficam saturados, e esta saturação pode ser contornada pelo re-aquecimento, que vai fazer novamente com que os gases adsorvidos pela superfície difundam para dentro dos grãos.

Se por um lado existem formas de bombear os gases residuais presentes na câmara de emissão, é muito importante escolher os materiais que serão utilizados para construir os FEDs, de forma que as fontes de gases sejam minimizadas. O parâmetro principal a ser considerado é a pressão de vapor dos materiais. Por exemplo, soldas de prata são normalmente contaminadas com mercúrio, cádmio, enxofre e zinco, que são materiais com alta pressão de vapor [90].

Da mesma forma os materiais de selagem da câmara devem ser todos inorgânicos, já que os orgânicos são muito permeáveis a gases como água oxigênio, nitrogênio e hélio [90]. Outra fonte de gás é a dissociação química. Por exemplo, quando uma solda de chumbo é usada para selar vidro, o aquecimento libera oxigênio, que num FED é extremamente prejudicial, tanto para os emissores quanto para os fósforos, como já comentado. Os FEDs podem apresentar problemas sérios de vazamentos nas junções entre os diversos materiais, sem contar os vazamentos virtuais que porventura ocorram quando duas partes da câmara são ligadas por um duto de condutância de vácuo muito baixa. A permeação de gases por meio das paredes da câmara não é um problema menos importante, como por exemplo é o caso do vidro de sílica, que permite a passagem de hélio em taxas bastante altas.

Sobre o hélio e outros gases nobres, é claro que não são elementos tão críticos do ponto de vista de alterar as propriedades de emissão ou dos fósforos, porque são gases inertes. Por outro lado, justamente por serem inertes, seu bombeamento por *getters* é nulo. Assim, pressões parciais muito altas destes gases podem ser produzidas ao longo da vida útil do FED, aumentando a chance de descargas destrutivas.

Existe nos FEDs uma característica que é resultante da forma como ele foi idealizado inicialmente: baixa condutância de vácuo. A idéia de produzir os elétrons em catodos próximos ao fósforo permitiu de fato a construção de FPDs bastante delgados, atendendo a intenção de reduzir a dimensão de profundidade do dispositivo. Mas como consequência adversa, esta mesma proximidade entre emissor e fósforo trouxe o problema da condutância de vácuo.

Um FED típico de 6 polegadas de diagonal, por exemplo, com espaçamento de $100\mu m$ vai apresentar uma condutância de vácuo C entre 10^{-2} $10^{-3}\,l/s$. Se a distância entre anodo e catodo for aumentada para $1\,mm$, ainda assim a condutância estará limitada à ordem de $1\,l/s$. A velocidade de bombeamento efetiva

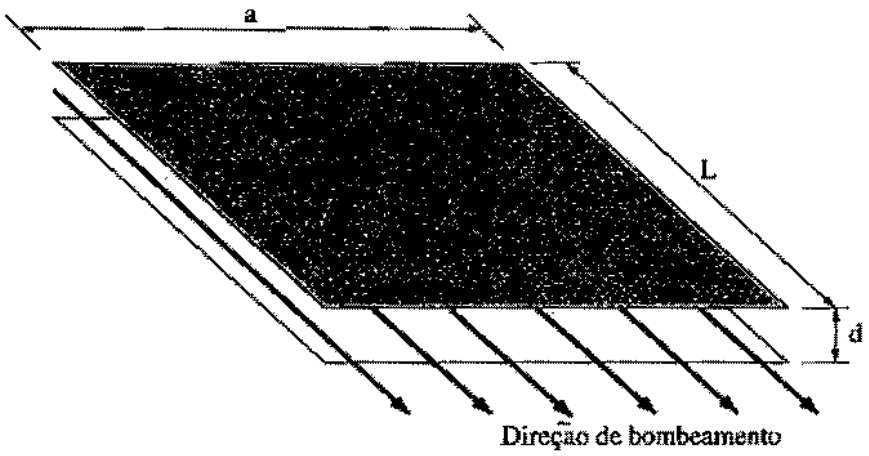

Figura 1.13: Dimensões de um FED com bombeamento longitudinal.

S_{ef}, portanto, será menor do que este valor porque

$$S_{ef} = \frac{S_g . C}{S_g + C}, \tag{1.5}$$

onde S_g é a velocidade de bombeamento do *getter*.

Um cálculo aproximado feito por Holloway [90] mostra que a condutância de vácuo deve ser maior do que $1\,l/s$ para que a pressão possa ser mantida em $10^{-7}\,Torr$ num FED com as dimensões acima. Isto porque, considerando uma taxa de desgaseificação de $1,6.10^{-10}\,Torr\,l\,cm^{-2}\,s^{-1}$, e uma área moderada [90] dentro do display, é esperada uma carga de gás de aproximadamente $10^{-7}\,Torr \times l/s$, o que leva à conclusão de que uma velocidade de bombeamento efetiva de pelo menos $1\,l/s$ se faz necessária.

Como conclusão do exposto acima, pode ser tirado que uma velocidade de bombeamento adequada para produzir um vácuo satisfatório dependende tanto da escolha apropriada do tipo, área externa e massa do *getter*, quanto da escolha da geometria do *display*, lembrando que esta geometria vai definir a condutância de vácuo.

1.8 Contribuições deste trabalho

Este trabalho tem como contribuições para a área de FEDs dois aspectos. O primeiro diz respeito a um novo paradigma de emissor, capaz de melhorar as características de vácuo. O segundo trata do estudo da emissão por nanotubos, e a proposta de um novo processo capaz de diminuir o campo de emissão.

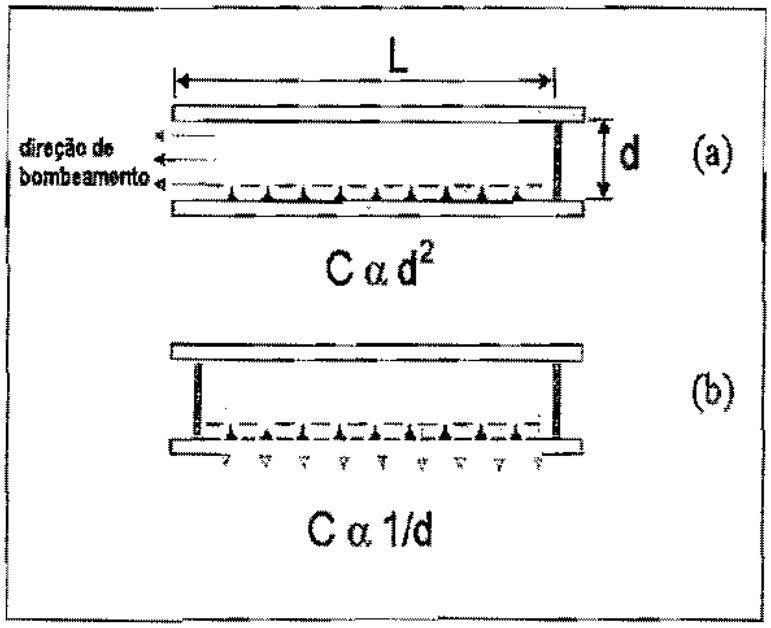

Figura 1.14: Bombeamento longitudinal *(a)* em contraposição ao transversal *(b)*. A expressão para a condutância em *(b)* desconsidera a condutância na placa de catodos.

1.8.1 Proposta de solução para o problema de vácuo num FED

Da seção anterior fica evidente que a velocidade de bombeamento efetiva num FED é um dos principais problemas a ser enfrentado no sentido de aumentar a durabilidade e confiabilidade dos dispositivos. A velocidade efetiva depende tanto da velocidade da bomba quanto da condutância de vácuo.

A necessidade do bombeamento depender de *getters* representa um problema em si, uma vez que não existe muito espaço para a implementação de *getters* de bário (que são os mais eficientes), e porque os *getters* em geral (tanto os de bário quanto os não-evaporáveis) apresentam velocidades de bombeamento muito diferentes para diferentes gases.

Ainda, a condutância de vácuo não é um parâmetro que pode ser aumentado indefinidamente, já que na concepção em desenvolvimento pela indústria, a condutância depende fortemente da distância entre catodo e anodo, sendo que esta distância não pode ser aumentada substancialmente, dado que isto implicaria problemas de focalização dos elétrons nos *pixels*.

Um dos resultados importantes apresentados neste trabalho diz respeito à mudança na geometria dos emissores e dos *displays*, no sentido de produzir condutâncias de vácuo maiores, concomitantemente com espaços maiores para o posicionamento de *getters*. A idéia é mudar a direção de bombeamento, de forma que esta se dê transversalmente às dimensões maiores do display. Na Fig. 1.14 são apresentadas

as duas direções de bombeamento possíveis num FED: longitudinal e transversal.

O bombeamento longitudinal é aquele atualmente proposto pela indústria. Este tipo de bombeamento se dá paralelamente às placas do anodo e dos catodos.

O bombeamento tranversal se dá numa direção normal às dimensões maiores do *display*, e portanto mostra-se praticamente independente da distância entre as duas placas. Naturalmente que no bombeamento transversal os gases precisam atravessar a placa dos catodos, e portanto estes não podem possuir a geometria convencional proposta por *Spindt*.

A mudança na geometria dos emissores se baseia na utilização de poros emissores, para que estes funcionem como caminho de escape do gás gerado entre o anodo e o catodo.

No que se refere aos poros emissores, os próximos capítulos trazem

- cálculos do fator de amplificação do campo elétrico que pode ser esperado para eles,
- cálculos das características de vácuo, mostrando as vantagens com relação aos dispositivos convencionais
- descrição dos processos necessários para a obtenção de membranas porosas de diamante preparadas para a emissão de elétrons,
- e demonstração experimental de que os poros destas membranas porosas de diamante emitem de fato.

1.8.2 Melhora da emissão obtida de nanotubos

Esta parte do trabalho busca descrever os resultados obtidos na área de nanotubos.

Como se verá adiante, foi possível obter tanto resultados complementares aos que já existem na literatura, aprofundando o conhecimento na área, especialmente no que diz respeito à estabilidade de emissão, quanto resultados inovadores, trazendo um novo processo capaz de promover o aprimoramento das propriedades de emissão dos nanotubos.

Os principais aspectos estudados foram

- o levantamento das curvas IxE de emissão,
- o estudo da estabilidade de emissão para longos períodos
- submissão dos nanotubos a um plasma oriundo de um arco catódico e verificação da emissão obtida.

1.8.3 Publicações resultantes deste trabalho

Este trabalho de doutoramento resultou em 5 publicações em revistas internacionais, sendo que este autor foi primeiro autor em 3 delas. As outras tiveram uma contribuição forte deste autor, principalmente no tocante à caracterização de emissão, e no tratamento dos dados. Além das publicações em revistas, este autor proferiu 2 seminários no exterior, a convite. O primeiro numa conferência *IEEE*, e o segundo na divisão de *flat panel displays* da Motorola, no Arizona, E.U.A.

- Artigo convidado
  - "Microstructure and electron emission properties of films prepared from single-wall and multi-wall nanotubes containing powders", O.R. Monteiro, V.P. Mammana, M.C. Salvadori, J.W. Ager III, S. Dimitrijevic, Appl. Phys. A 71(2) 121-124 (Jun/2000)
- Artigos regulares
  - "Investigation of field emission from pores in a porous diamond membrane", V.P. Mammana, S. Anders, O.R. Monteiro and M.C. Salvadori, accepted to the J. of Vac. Sci. and Technol. B
  - "New field-emission device with improved vacuum features", V.P. Mammana, F.T. Degasperi, O.R. Monteiro, J.H. Vuolo, M.C. Salvadori and I.G. Brown, J. Vac. Sci. and Technol. A 18(4) 1818-1822, Part 2 (Jul/2000)
  - "Electron Emission from Carbon Nanotubes and ta-C Coated Nanotubes", S. Dimitrijevic, J. C. Withers, V. P. Mammana, O. R. Monteiro, J. W. Ager III and I. G. Brown, Appl. Phys. Lett. 75(17) 2680-2682 (Oct/1999)
  - "Porous free-standing diamond membranes with reduced pores diameter", V.P. Mammana, S. Silva, R.D. Mansano, P. Verdonck, A. Pavani Filho and M.C. Salvadori, Thin Solid Films 353(1-2) 239-243 (Sep/1999)
- Seminários proferidos no exterior a convite (*"Invited Talks"*)
  - "Field emission device with improved vacuum features" - Motorola Flat Panel Display Division, Tempe, Arizona (Apr/13/2000).
  - "Field emission from carbon structures" - IEEE International High Voltage Workshop 2000, Newport Beach, California (Apr/10/2000).

Capítulo 2

Modelos

Neste capítulo serão apresentados alguns modelos que buscam explicar os fenômenos físicos pertinentes aos *flat panel displays*, ou FEDs. O capítulo inicia-se com uma dedução resumida da equação de Fowler-Nordheim, com o objetivo de revisar os conceitos e as limitações de sua aplicabilidade. A partir daí são introduzidas contribuições específicas deste autor, especialmente no que se refere ao cálculo do campo elétrico e das propriedades de vácuo num emissor poroso.

O fenômeno mais importante em um FED, já que neste baseia-se seu princípio de operação, é a emissão de elétrons por efeito de campo. Por emissão de elétrons entende-se o deslocamento dos mesmos de dentro de um sólido para o vácuo. Na emissão de elétrons por efeito de campo este deslocamento é promovido pela aplicação de um campo elétrico intenso, sem a necessidade de elevar a temperatura do sólido. O fato deste fenômeno prescindir de aquecimento difere-o da emissão termoiônica, e por causa disso, é referido também como emissão a frio, ou simplesmente como emissão de campo. A equação de Fowler-Nordheim quantifica o fenômeno de emissão de elétrons a frio obtidos a partir de uma superfície metálica plana, sendo que sua dedução encontra-se na Seção 2.1.

De grande importância para o modelamento dos emissores porosos é o cálculo do campo elétrico na borda condutora de um poro imerso em vácuo. A importância está na forte dependência da densidade de corrente com o campo elétrico. Este cálculo de campo, no caso, pode ser feito resolvendo a equação de Laplace. Nas seções 2.2, 2.3 e 2.4, são apresentadas expressões analíticas e cálculos numéricos para o campo em geometrias de interesse para este trabalho.

Um outro aspecto importante, como já citado na Seção 1.6, é o problema da qualidade do vácuo dentro da câmara de emissão (pressão e tipos de gases residuais). Buscando uma solução para este problema, é proposta uma nova geometria para os FEDs baseada em poros, sendo que esta proposta já foi mostrada na Seção 1.8.1. Nesta proposta, os poros funcionam como emissores e também como dutos para facilitar a evasão dos gases residuais. Na Seção 2.5 são apresentados cálculos detalhados que demonstram a melhoria do vácuo nesta nova proposta de emissor.

2.1 Teoria da emissão de elétrons a frio, ou emissão de campo

A primeira observação de emissão por efeito de campo (*field emission* ou FE) é relatada por R.W. Wood em 1897 [95]. A dificuldade de reprodução controlada deste experimento, dadas as limitações tecnológicas da época, não permitiu uma explicação satisfatória para o fenômeno.

Vários pesquisadores investigaram posteriormente este fenômeno, ressaltando Lilienfeld (1922), Schottky (1923), Gossling (1926), Millikan e Eyring (1926), Millikan e Lauritsen (1929), entre outros. Uma descrição histórica detalhada dos erros e acertos destes esforços, e da importância de cada um desses pesquisadores para o entendimento da FE é dada por Good e Müller em [95].

Em resumo, pode-se dizer que até o momento das contribuições de Millikan, buscava-se explicar o fenômeno FE pela extensão ou adaptação da equação de Richardson (aquela que explica a emissão termoiônica).

A produção, por Bruyne (1930) e Piersol (1929), de evidências experimentais de que não havia dependência significativa da emissão de campo com a temperatura mostrou que este esforço de adaptação estava equivocado.

Antes mesmo destas evidências e a partir da teoria de Sommerfeld para os elétrons em metais, foi possível propor um modelo mais próximo da realidade. Foram Fowler e Nordheim que obtiveram, em 1928, o maior sucesso na explicação dos fenômenos observados.

2.1.1 Equação de Fowler-Nordheim

A derivação da equação de Fowler-Nordheim, apresentada a seguir, foi baseada nos textos: [95, 96, 97, 98].

Características da barreira de potencial

A equação de Fowler-Nordheim é uma ferramenta útil para se estimar a densidade de corrente de elétrons em função do campo elétrico externo aplicado, e sua derivação parte do conhecimento do potencial que prende os elétrons ao sólido. O modelo mais comum para a barreira de potencial na superfície do sólido é mostrado na Fig. 2.1, sendo ξ o nível de Fermi e W a função trabalho. A curva *(a)* da figura representa a barreira de potencial eletrostático para a saída do elétron na ausência de campo elétrico, enquanto a curva *(b)* representa a barreira resultante da aplicação de um campo elétrico externo. A forma como a Fig. 2.1 foi calculada é descrita a seguir.

O processo de retirada de um elétron do condutor sofre oposição produzida pelas cargas positivas induzidas na superfície. Para uma carga negativa $(-e)$ a uma distância x de um condutor plano (Fig. 2.2), o método das imagens permite obter facilmente uma solução para o potencial. A aplicação deste método é feita substituindo o problema de contorno original por um problema com cargas imagens.

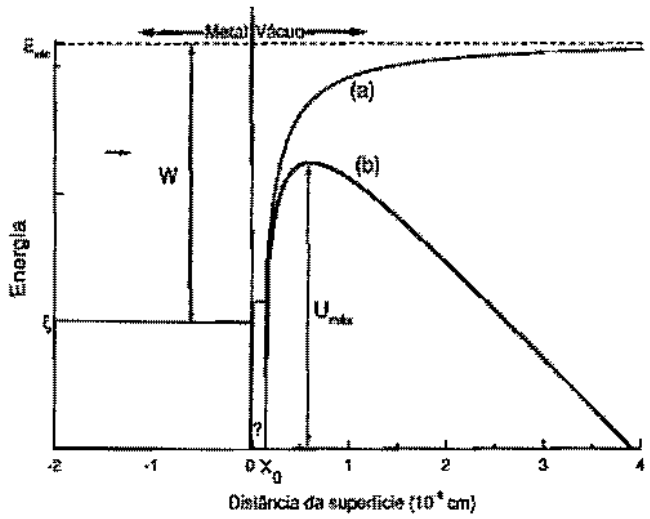

Figura 2.1: Modelo para a barreira de potencial. As curvas referem-se às barreiras de potencial sem (*(a)*) e com (*(b)*) a aplicação do campo externo.

No caso, para obter potencial nulo na superfície, basta considerar uma única carga imagem $(+e)$, na posição $-x$. Pode ser mostrado que a energia potencial do elétron é

$$U_i(x) = \frac{-e^2}{16\pi\epsilon_0}\frac{1}{x} \tag{2.1}$$

Considerando que a energia para levar um elétron a uma grande distância da superfície é E_{vac}, obtém-se

$$U(x) = E_{vac} - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0}\frac{1}{x} \tag{2.2}$$

que é a função *(a)* da Fig. 2.1, ressaltando que foi arbitrado que a energia do elétron dentro do sólido é nula.

Um detalhe importante a ser observado na Fig. 2.1 diz respeito ao fato da energia potencial nas proximidades da superfície não ter sido representada. De fato, para distâncias muito pequenas entre o elétron emitido e a superfície do metal, forças de curto alcance passam a ter importância, ressaltando-se, aliás, que a própria caracterização do que é a superfície torna-se questionável. Assim, na Fig. 2.1, a energia potencial é descontínua para distâncias entre 0 e x_0. De qualquer forma, este problema não trará grandes conseqüências para a determinação da densidade de corrente, no nível em que se busca fazer aqui, se o potencial para $0 < x < x_0$ for dado por uma função tendendo a 0 em $x = 0$ e tendendo ao potencial da carga imagem para $x > x_0$.

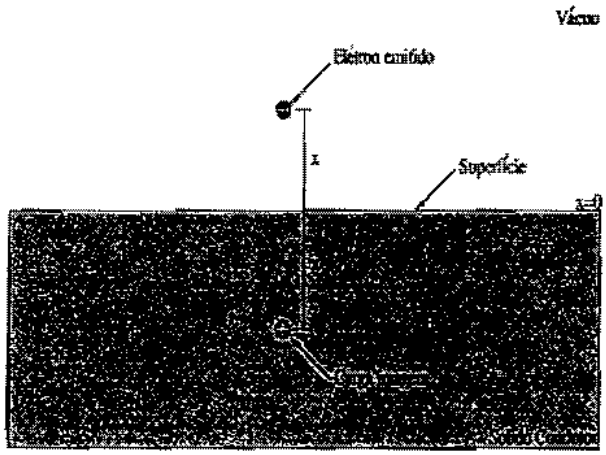

Figura 2.2: Modelo para o cálculo do potencial que prende o elétrons ao sólido condutor.

Um modelo mais completo da interação entre carga e superfície que descreva uma barreira mais próxima da realidade, precisa levar em conta os efeitos de *exchange* e de correlação [99, 100]. Este aspecto não será tratado aqui.

Conhecendo-se a barreira de potencial na superfície do sólido, é possível determinar o aspecto desta barreira após a aplicação de um campo externo uniforme:

$$U(x) = E_{vac} - eFx - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0}\frac{1}{x}, \tag{2.3}$$

onde F é o campo elétrico externo aplicado. A Fig. 2.1 *(b)* apresenta a energia potencial da Eq. 2.3. A principal característica desta é a presença de um máximo com ordenada

$$U_{max} = E_{vac} - \left(\frac{e^3F}{4\pi\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} \tag{2.4}$$

e abscissa

$$x_{max} = \left(\frac{e}{16\pi\epsilon_0 F}\right)^{\frac{1}{2}}. \tag{2.5}$$

Desta forma, pode-se definir uma função trabalho, $W(F)$, dependente do campo elétrico [97]:

$$U_{max} = \xi + W(F). \tag{2.6}$$

Substituindo 2.4 na expressão acima e lembrando que $W = E_{vac} - \xi$:

$$W(F) = W - \left(\frac{e^3F}{4\pi\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}} = W - \Delta W \tag{2.7}$$

A Eq. 2.7 fornece a função trabalho dependente do campo elétrico.

A principal diferença entre o fenômeno de emissão termoiônica, com a presença de campo, e o fenômeno FE puro está no fato de que no primeiro os elétrons precisam de energia suficiente para passar "sobre" a barreira de potencial, sendo esta energia fornecida pelo aquecimento do sólido. No segundo, os elétrons atravessam a barreira de potencial por um processo de tunelamento, facilitado pelo estreitamento desta barreira, estreitamento este promovido pela aplicação de campo elétrico intenso.

Além destas duas formas de emissão de elétrons (termoiônica e aplicação de campo), podem ser citadas também duas outras importantes que são a emissão fotoelétrica e a emissão de elétrons secundários.

Obtenção da equação de Fowler-Nordheim

Uma vez conhecida a barreira de energia potencial, é possível então obter a expressão de Fowler-Nordheim. O primeiro passo consiste em expressar, na forma de uma integral, a densidade de corrente que passa por uma das paredes do sólido durante a emissão. No caso, a parede escolhida é aquela normal à direção x.

$$j_x(T, F) = e \int_0^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(v_x)\, v_x\, n(v_x, v_y, v_z)\, dv_x\, dv_y\, dv_z \tag{2.8}$$

onde a função $\delta(v_x)$ é o coeficiente de transmissão através da barreira, sendo ele calculado com base na teoria de tunelamento, como será visto adiante. O termo $n(v_x, v_y, v_z)dv_x dv_y dv_z$ é a densidade de elétrons (número de elétrons por unidade de volume) cujas velocidades encontram-se no intervalo definido por: v_x a $v_x + dv_x$, v_y a $v_y + dv_y$ e v_z a $v_z + dv_z$.

Esta densidade de corrente está expressa de forma geral, dependendo tanto da temperatura quanto do campo elétrico. Na fase final da dedução será visto que a dependência com a temperatura desaparece para o caso de FE.

O termo

$$v_x\, n(v_x, v_y, v_z)\, dv_x dv_y dv_z \tag{2.9}$$

contabiliza o número de elétrons com velocidade v_x por unidade de área e por unidade de tempo chegando à superfície, como representado na figura 2.3.

A densidade $n(v_x, v_y, v_z)$ é dada pela distribuição de Fermi-Dirac multiplicada pela densidade de estados para elétrons livres numa caixa:

$$n(v_x, v_y, v_z) = 2\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \frac{1}{e^{\frac{m(v_x^2+v_y^2+v_z^2)-\zeta}{2kT}}+1} \tag{2.10}$$

sendo m a massa do elétron.

Substituindo a 2.10 na expressão integral da densidade de corrente, obtém-se:

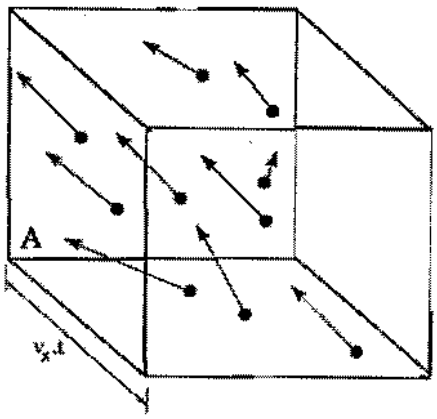

Figura 2.3: Considere os elétrons com uma dada componente de velocidade v_x e distantes até $v_x.t$ da superfície de um metal. O número $v_x\, n(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z$ representa aqueles que vão atingir uma unidade de área A desta, na unidade de tempo t.

$$j_x(T,F) = 2e\left(\frac{m}{2\pi\hbar}\right)^3 \int_0^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty}\int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\delta(v_x)\, v_x}{exp\left(\frac{\frac{m}{2}(v_x^2+v_y^2+v_z^2)-\xi}{kT}\right)+1}\, dv_x dv_y dv_z \tag{2.11}$$

onde o limite de integração para v_x busca contabilizar apenas os elétrons que estão indo em direção à superfície. Pela introdução de coordenadas polares, e por uma série de mudanças de variáveis e a subsequente integração em algumas delas (ver detalhes em Busch et al. [97]), é possível chegar em:

$$j_x(T,F) = \left(\frac{emkT}{2\pi^2\hbar^3}\right)\int_{-\xi}^{+\infty} d\epsilon\ \delta(\epsilon)\, ln\left(1+exp(-\frac{\epsilon}{kT})\right) \tag{2.12}$$

onde ϵ é a energia medida em relação ao nível de Fermi, ou seja:

$$\frac{m}{2}v_x^2 - \xi = \epsilon \tag{2.13}$$

A equação 2.12 vai permitir a obtenção tanto da equação de Fowler-Nordheim (emissão de campo) quanto da equação de Richardson (emissão termoiônica sem o efeito das cargas espaciais). Para obter a equação de Richardson, o limite de integração inferior é W, ao invés de $-\xi$, porque apenas elétrons com energia acima da barreira de potencial são emitidos.

Em princípio, o coeficiente de transmissão δ é dado pela solução unidimensional da equação de Schrödinger. Soluções analíticas para funções de onda $\psi(x)$ são conhecidas apenas para algumas geometrias de barreiras de potencial. Mas o coeficiente de transmissão pode ser calculado aproximadamente pela aproximação WKB [97], sendo dado por:

$$\delta(E_n) = exp\left(-\frac{2}{\hbar}\int_{x_1}^{x_2} dx\ [2m(U(x) - E_n)]^{\frac{1}{2}}\right) \tag{2.14}$$

onde:

$$E_n = \frac{m}{2}v_x^2 \tag{2.15}$$

e x_1 e x_2 são os pontos de retorno clássicos, determinados pela equação

$$U(x) - E_n = 0 \tag{2.16}$$

cuja solução é

$$x_{1,2} = \frac{E_{vac} - E_n}{2eF}\left(1 \pm \left(1 - \frac{4e^3F}{16\pi\epsilon_0(E_{vac} - E_n)^2}\right)^{\frac{1}{2}}\right) \tag{2.17}$$

Antes de continuar é preciso alertar que a expressão para $\delta(E_n)$ (Eq. 2.14) só é válida para $E_n < U_{max}$. Sabendo disso, $\delta(E_n)$ pode ser integrada usando a solução encontrada por Nordheim [97]

$$\delta(E_n) = exp\left(-\frac{4(2m)^{\frac{1}{2}}}{3e\hbar F}(E_{vac} - E_n)^{\frac{3}{2}}\phi\right) \tag{2.18}$$

onde ϕ é função de

$$\frac{(e^3F)^{\frac{1}{2}}}{E_{vac} - E_n} \tag{2.19}$$

sendo que $0 < \phi < 1$. Não serão tratados aqui os detalhes desta solução.

Mudando da variável E_n para ϵ, através da Eq. 2.13, obtém-se

$$\delta(\epsilon) = exp\left(-\frac{4\,(2m)^{\frac{1}{2}}}{3e\hbar F}(W - \epsilon)^{\frac{3}{2}}\phi\right) \tag{2.20}$$

A partir daí faz-se a hipótese de temperatura $T \to 0\,K$. Assim, o limite superior de integração para a expressão 2.12 a seguir pode ser definido como $\epsilon = 0$, porque a distribuição de Fermi-Dirac nos indica que não existem elétrons com energia acima de ξ para $T \to 0\,K$. Outra medida é substituir o limite inferior de integração por $-\infty$, já que $\delta(\epsilon)$ vai a zero neste limite.

$$j_x(0,F) = (\frac{emkT}{2\pi^2\hbar^3})\int_{-\infty}^{0} d\epsilon\ \ \delta(\epsilon)\,ln\left(1 + exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)\right) \tag{2.21}$$

Considerando $\epsilon << kT$ a aproximação

$$ln\left(1 + exp\left(-\frac{\epsilon}{kT}\right)\right) \cong -\frac{\epsilon}{kT} \tag{2.22}$$

é possível, permitindo que a densidade de corrente seja dada por:

$$j_x(0,F) = \frac{em}{2\pi^2\hbar^3}\int_{-\infty}^{0} \delta(\epsilon)\epsilon\, d\epsilon \tag{2.23}$$

Este resultado sugere que a FE é independente da temperatura, fato coincidente com as evidências experimentais.

Deve ser observado que a hipótese $T \rightarrow 0\,K$ tem pouca influência no ajuste de dados de emissão para temperaturas moderadas (temperatura ambiente, por exemplo) [95, pág. 189].

A maior contribuição para a FE vem de elétrons com E_n próxima de ξ (ou seja, $\epsilon \cong 0$), porque são estes que tem a energia mais alta dentro do metal (para $T \rightarrow 0$), e conforme a energia do elétron aumenta, a probabilidade de tunelamento através da barreira cresce enormemente. Tendo isto em consideração, o coeficiente de trasmissão na barreira pode ser expandido em torno de $\epsilon = 0$

$$\delta(\epsilon) \cong exp\left(-\frac{4(2m)^{1/2}}{3e\hbar F}\phi_0\,(W^{3/2} - \frac{3}{2}W^{1/2}\epsilon + ...)\right), \tag{2.24}$$

onde ϕ_0 é função de

$$\frac{(e^3F)^{1/2}}{W}. \tag{2.25}$$

Substituindo este $\delta(\epsilon)$ na forma integral da densidade de corrente encontra-se:

$$j_x(0,F) \cong -\frac{em}{2\pi^2\hbar^3}exp\left(\frac{4(2m)^{1/2}W^{3/2}\phi_0}{3e\hbar F}\right)\int_{-\infty}^{0}\epsilon\, exp\left(\frac{2(2m)^{1/2}}{e\hbar F}W^{1/2}\,\epsilon\right)d\epsilon. \tag{2.26}$$

Levando em conta a integral

$$\int x\, e^{cx}\, dx = e^{cx}\left(-\frac{1}{c^2} + \frac{x}{c}\right), \tag{2.27}$$

pode-se reescrever a Eq. 2.26 na forma

$$j_x(0,F) \cong \alpha\frac{F^2}{W}\, exp\left(-\beta\phi_0\frac{W^{3/2}}{F}\right) \tag{2.28}$$

onde

$$\alpha = \frac{e^3}{16\pi^2\hbar} \tag{2.29}$$

$$\beta = \frac{4(2m)^{1/2}}{3e\hbar} \tag{2.30}$$

O sistema de unidades é o SI. A Eq. 2.28 dá a densidade de corrente em A/m^2, para uma função trabalho em *joule* e um campo elétrico em V/m. Normalmente,

a maioria dos autores [95, 8, 96] fornece valores expressos em A/cm^2, para uma função trabalho dada em eV e um campo elétrico dado em V/cm.

Mudando para essas unidades, obtém-se

$$j_x(0,F) \cong 1,5.10^{-6}\frac{F^2}{W}\,exp\left(-6,8.10^7\phi_0\frac{W^{3/2}}{F}\right). \tag{2.31}$$

Segundo Brodie e Spindt [8, pág. 92] é possível aproximar

$$\phi_0 \cong 0,95 - (3,79.10^{-4})^2 \tag{2.32}$$

Substituindo a Eq. 2.32 em 2.31

$$j_x(0,F) \cong 1,5.10^{-6}\frac{F^2}{W}\,exp\left(-6,4.10^7\frac{W^{3/2}}{F}\right)\,exp(10,4/W^{1/2}) \tag{2.33}$$

que fornece, então, a densidade de corrente emitida em A/cm^2, a partir de uma função trabalho dada em eV e um campo elétrico dado em V/cm.

É importante ressaltar que há várias "versões" da equação de Fowler-Nordheim na literatura, cada uma é o resultado de um tipo de aproximação. Forbes [99], por exemplo, identifica 3 tipos diferentes: a *Equação elementar*, na qual o termo $exp(10,4/\phi)$ não aparece, a *Equação Generalizada*, da qual decorrem todas as outras aproximações, e a *Equação Padrão* que é a Eq. 2.33.

Um aspecto que não foi abordado no modelo desenvolvido até aqui diz respeito à presença de cargas espaciais no vácuo, adjacente à superfície, quando a densidade de corrente de emissão atinge valores altos. Esta carga espacial "blinda" o campo elétrico externo, diminuindo o número de elétrons que transpõem a barreira.

2.1.2 Junção Metal/Semicondutor

O revestimento do emissor metálico com uma camada de material de banda proibida larga pode promover uma melhora na emissão de elétrons. Nesta parte do texto serão delineados alguns aspectos sobre o efeito da presença de um semicondutor sobre o metal, no que se refere à emissão.

Os metais diferem dos semicondutores pela sua estrutura de bandas e pela posição do nível de Fermi com relação às bandas de condução. No metal o nível de Fermi encontra-se dentro da banda de condução, enquanto no semicondutor intrínseco, ele encontra-se dentro da banda proibida. Esta diferença é que determina as propriedades de condutividade elétrica dos dois tipos de materiais.

A energia necessária para levar um elétron do nível de Fermi do metal para o vácuo é chamada de função trabalho, como já foi visto. No caso do semicondutor a grandeza de interesse é a eletroafinidade, ou seja a energia necessária para levar um elétron do limite inferior da banda de condução para o vácuo, lembrando que

a quantidade de elétrons ali presentes depende da temperatura e da dopagem do material.

No caso de semicondutores com dopagem tipo N, surgem elétrons na região deste limite inferior da banda de condução, ficando o material mais propício à emissão porque tem elétrons com energias mais próximas do nível de vácuo. Mas mesmo que não existam elétrons na banda de condução, se o campo elétrico externo aplicado for suficientemente alto [96, pág. 25], ainda assim a emissão de elétrons pode ocorrer a partir da banda de valência.

Além da dopagem, uma outra forma de suprir elétrons para a banda de condução do semicondutor é através do aquecimento do material, de forma que os elétrons da banda de valência recebam energia suficiente para ocuparem estados da banda de condução, transpondo o *gap*.

Finalmente, a construção de uma junção Metal/Semicondutor, através do recobrimento da superfície do metal com um filme semicondutor, pode reduzir significativamente o campo elétrico necessário para a emissão de elétrons. A espessura deste recobrimento é um parâmetro importante, que deve ser determinado em função da largura da região de curvatura das bandas (*band bending*) ocasionado pela presença de cargas espaciais na junção. O fato é que pela aplicação do campo elétrico, elétrons da banda de condução do metal são injetados diretamente na banda de condução do semicondutor, por efeito de tunelamento, e a partir daí os elétrons enfrentam pouca oposição à saída do sólido para o vácuo. A teoria detalhada sobre este processo de emissão pode ser encontrada na extensa literatura da área, como, por exemplo [8, pág. 22] [96, pág. 20] [64], sendo que aqui esta teoria não receberá maior aprofundamento.

É importante, do ponto de vista experimental, saber, a partir das referências citadas, que a emissão de elétrons a partir de uma junção Metal/Semicondutor pode ser tratada de modo análogo ao que é feito para emissão de metal, porque a dependência com o campo elétrico e com a afinidade eletrônica é semelhante. Este fato confere um comportamento típico de Fowler-Nordheim ao processo, para densidades de corrente moderadas.

2.1.3 Diagrama de Fowler-Nordheim

Uma forma de visualizar os dados de emissão é por meio do diagrama de Fowler-Nordheim.

A Eq. 2.34 traz uma versão simplificada da expressão da densidade de corrente calculada anteriormente, onde apenas a dependência com o campo elétrico F externo está explicitada.

$$j(F) = a\,F^2 e^{-\frac{b}{F}} \tag{2.34}$$

com a e b constantes que englobam as outras dependências. Dividindo a expressão 2.34 por F^2 obtém-se

$$\frac{j}{F^2} = a\,e^{-\frac{b}{F}} \tag{2.35}$$

Assim,

$$ln\left(\frac{j}{F^2}\right) = ln(a) - \frac{b}{F} \tag{2.36}$$

que é uma linha reta num gráfico *Mono-log* quando $1/F$ é disposto no eixo linear, e j/F^2 é disposto no eixo logarítmico.

Um importante detalhe sobre a medida de emissão de elétrons deve ser ressaltado: as grandezas passíveis de serem medidas de fato são a corrente I total emitida, e o potencial V aplicado, sendo que o campo elétrico e a densidade de corrente são calculados a partir dos primeiros, desde que se conheça a geometria do emissor. Na literatura, frequentemente, os autores preferem traçar o diagrama de Fowler-Nordheim com I/V^2 no eixo logaritmico e $1/V$ no linear, baseando-se numa versão da equação de Fowler-Nordheim dada por:

$$I = a^* V^2 e^{\frac{-b^*}{V}} \tag{2.37}$$

com

$$I = \alpha.j \tag{2.38}$$

sendo α a área de emissão e

$$a^* = a^*(W, \alpha, \beta_E) \tag{2.39}$$

$$b^* = b^*(W, \beta_E). \tag{2.40}$$

com β_E indicando o fator de amplificação do campo elétrico (ver próxima Seção).

Derivando-se a Eq. 2.37 com relação a V obtém-se, de acordo com Brodie e Spindt [8, pág. 92],

$$\frac{dI}{dV} = a^* V^2 e^{\frac{-b^*}{V}} \frac{1}{V}\left(2 + \frac{b^*}{V}\right) \tag{2.41}$$

e substituindo a Eq. 2.37 em 2.41, chega-se a

$$\frac{dI}{dV} = \frac{I}{V}\left(2 + \frac{b^*}{V}\right) \tag{2.42}$$

de forma que a determinação de I, V e dI/dV num dado ponto da curva $I \times V$ fornece b^*. A substituição de b^*/V na Eq. 2.37 fornece a^*. Mas existem três parâmetros desconhecidos: β_E, α e W. Portanto, sem outras informações sobre o sistema, não é possível determinar estes três parâmetros apenas a partir dos dados de $I \times V$.

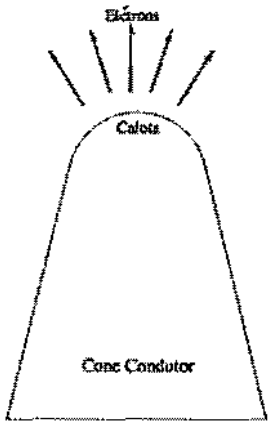

Figura 2.4: Um emissor "cônico" na verdade sempre apresenta um raio de curvatura finito no ápice.

2.2 Cálculo do campo elétrico em FEDs

Pelo que foi visto na seção anterior, a densidade de corrente de emissão depende fortemente do campo elétrico aplicado na superfície, portanto é preciso conhecê-lo para determinar o desempenho de uma dada geometria emissora.

Para simplificar a nomenclatura, toda vez que este texto referir-se ao *campo elétrico* trata-se da amplitude do vetor campo elétrico na superfície do emissor, vetor este que é sempre normal a esta superfície quando o emissor é metálico.

O campo na superfície de uma esfera condutora posicionada numa região livre do espaço, e submetida a um potencial V, é dado por:

$$F = \frac{V}{a} \tag{2.43}$$

onde a e V são o raio e o potencial da esfera, respectivamente, sendo este último medido com relação ao potencial nulo no infinito.

Um emissor de elétrons é tipicamente um cone condutor cujo ápice tem a forma de uma calota esférica de raio a (ver Fig. 2.4). Segundo Gomer [96, pág. 32], nestas condições, o campo elétrico no ápice pode ser aproximado por:

$$F \cong \frac{V}{kr} \tag{2.44}$$

onde k em geral é em torno de 5, valor este obtido empiricamente [96, pág. 45]. Isto é, a presença do cone condutor adjacente à esfera emissora reduz o campo elétrico com relação à esfera isolada. Claro que este valor de k depende de características deste cone, como por exemplo de seu ângulo de abertura. Cálculos analíticos para o valor de k podem ser realizados considerando o emissor como um parabolóide ou como um hiperbolóide de revolução. Referências adicionais sobre cálculos analíticos serão fornecidas adiante na seção 2.3.

Um parâmetro muito importante para avaliar o desempenho de um FED é o fator de amplificação do campo elétrico (β_E, *field enhancement*) [30, 8, 101], também conhecido como fator de conversão [30]. O fator de amplificação do campo elétrico relaciona a tensão aplicada entre anodo e catodo com o campo produzido na superfície do catodo:

$$F = \beta_E V \tag{2.45}$$

O valor de β_E depende intrinsecamente da geometria em estudo, e tem dimensão de cm^{-1}.

Para evitar confusões futuras, é preciso salientar que alguns autores (e.g. [102, 103]) usam o termo *fator de amplificação do campo* ou *field enhancement* num contexto diferente. Algumas vezes este termo é usado para designar (num capacitor paralelo com emissor entre as placas) a razão entre o campo elétrico num dado ponto da superfície do emissor e o campo elétrico que existiria se esse emissor não estivesse lá. Ou seja, o campo na superfície do emissor dado por F e o campo uniforme $F_0 = V/d$ longe do emissor, onde V é o pontencial entre as placas e d o espaçamento entre elas. Neste caso, o fator de amplificação do campo elétrico é adimensional, como se vê pela definição abaixo.

$$Field\ Enhancement = \frac{E}{E_0} \tag{2.46}$$

Aqui neste trabalho será usada a definição dada por 2.45, ou seja, com unidade de cm^{-1}. Desta forma, segundo esta definição, na configuração diodo, o fator de amplificação é dado pela razão entre o campo elétrico na superfície do emissor e a tensão aplicada no capacitor. No caso da configuração triodo (emissor tipo spindt), o fator de amplificação do campo elétrico é dado pela razão entre o campo na extremidade da ponta emissora e o potencial aplicado à grade com relação ao emissor, ressalvando que isto só pode ser assim se a contribuição da tensão de anodo for desprezível, como assumido por Jensen e Jenkins em [104, 105, 106], por exemplo.

O cálculo do fator de amplificação de campo elétrico é importante para que o desempenho da geometria emissora em estudo possa ser avaliado. Desta forma, comparando o fator de amplificação de diferentes geometrias, é possível atribuir uma espectativa de desempenho para cada uma delas.

Mesmo conhecendo o fator de amplificação do campo elétrico, não é correto tentar uma previsão da densidade de corrente em emissores protuberantes usando a expressão de Fowler-Nordheim, dada na Eq. 2.33. É importante lembrar que a equação 2.33 foi deduzida a partir de uma barreira de potencial dada pela interação da carga que está sendo emitida e um plano condutor.

Se a superfície de onde os elétrons estão saindo não é um plano, mas uma protuberância, a barreira de potencial, dada pela Eq. 2.2, não é válida, e tudo o que resulta dela não pode ser usado. Nestas condições, se $\beta_E.V$ (campo elétrico) for substituído na equação Eq. 2.33 obter-se-ão densidades de corrente menores do que

as observadas experimentalmente [107]. Para que a equação de Fowler-Nordheim possa ser usada na previsão correta da densidade de corrente emitida, é preciso recalcular o efeito da carga imagem na barreira de potencial, levando em conta que o emissor não é plano. Miskovsky et al. [107] faz isso, analiticamente e aproximadamente, para diversas geometrias. Este tipo de abordagem não será investigado no presente trabalho.

Mas o problema citado no parágrafo acima não é o único relacionado com o ajuste da equação de Fowler-Nordheim a dados de emissão em catodos protuberantes. Na verdade, a existência de protuberâncias de dimensões atômicas pode representar uma amplificação significativa do campo naquela região. Além disso, a presença de gases adsorvidos, óxidos e outros contaminantes pode modificar a função trabalho. Se a função trabalho não pode ser conhecida a priori, e a geometria nanométrica é desconhecida, o ajuste de dados não consegue determinar todos os parâmetros da equação de Fowler-Nordheim [102], como aliás já discutido no final da seção 2.1.3. De qualquer forma, na literatura é possível encontrar abordagens que dão respostas aproximadas para este aspecto [8, pág. 93], [99]. Este tipo de abordagem não será empregado aqui.

2.3 Cálculos analíticos do campo elétrico

Cálculos analíticos exatos do campo elétrico nem sempre são possíveis para emissores, dada a sensibilidade do valor do campo elétrico aos detalhes das geometrias [103]. Os cálculos analíticos encontrados na literatura são feitos em modelos que buscam justamente simplificar esses detalhes.

O cálculo analítico mais trivial, depois da esfera isolada no espaço, é o do capacitor plano à vácuo. Se o campo elétrico neste capacitor for grande o bastante, ele vai emitir elétrons, sendo o fator de amplificação de campo dado por:

$$\beta_E = \frac{1}{d} \tag{2.47}$$

uma vez que o campo elétrico é dado por

$$F = \frac{V}{d} \tag{2.48}$$

A seguir são apresentados cálculos analíticos para modelos mais elaborados.

2.3.1 Modelo da esfera flutuante

Dois emissores em configuração diodo estão representados na Fig. 2.5. Em *(a)* vê-se um emissor cônico cujo ápice é uma esfera, e em *(b)* vê-se a composição de uma esfera e um cilindro. Esta figura ressalta o fato de que, normalmente na literatura, a região de emissão é representada por uma calota esférica. A região de máximo

campo elétrico nas duas configurações da figura é a parte da esfera mais próxima da placa superior. Este máximo será tanto maior, quanto menor for o volume do suporte da esfera, para um dado raio da mesma e uma dada distância ao anodo. No caso de *(a)* o campo é menor, quando comparado com *(b)*, porque o suporte da esfera é um cone condutor em potencial 0, que ocupa regiões mais próximas do topo da esfera.

A situação limite na qual, para um dado raio de esfera emissora, o campo é máximo é dada por uma configuração em que o volume do suporte da esfera pode ser levado a zero. Esta situação limite é conhecida como *floating sphere model* (FSM, ou modelo da esfera flutuante) [108]. O FSM fornece, portanto, para um dado raio da extremidade emissora, qual é o máximo de campo elétrico esperado, ou seja, fornece um limite superior para o desempenho do emissor tipo ponta. Chama-se a atenção para o fato de que o nome escolhido para este modelo pode causar confusão, uma vez que o termo *flutuante* poderia ser entendido como *potencial flutuante*, o que não é correto. O termo *flutuante*, aqui, tem a ver apenas com o fato de que no modelo, a esfera não possui um suporte mecânico. Uma representação geométrica do modelo é apresentada na Fig. 2.6.

Nicolaescu, em [108], apresentada uma expressão para o campo elétrico na superfície da esfera emissora de um FSM. Este cálculo é analítico e baseia-se no método de cargas imagens, produzindo a seguinte expressão:

$$F = \frac{V}{d}\left(\frac{h}{r_i} + 3\cos\theta\right) \tag{2.49}$$

Esta expressão tem validade para $h/r_i >> 1$, e $(d - r_i - h) > r_i$, com h, r_i e θ mostrados na Fig. 2.6.

2.3.2 Exemplos de cálculos analíticos na literatura

O campo elétrico na superfície de um condutor pode ser encontrado pela solução da equação de Laplace, se as cargas espaciais (elétrons emitidos) puderem ser desconsideradas. A aproximação do perfil emissor por expressões típicas da matemática, como parábolas e hipérboles, simplifica o processo de cálculo analítico. Da mesma forma, a substituição da geometria por formas simples, como esferas e anéis pode tornar o problema tratável do ponto de vista analítico, como é o caso do modelo *Saturno* [104].Este assunto não será aprofundado aqui. Apenas são mencionadas as referências abaixo que trazem interessantes abordagens:

- Lorentziana bi-dimensional (formato cunha) [102]
- Hiperbolóide de revolução (formato ponta) [109, 104]
- Expansão em harmônicos esféricos (para um dispositivo côncavo com ponta emissora) [24]

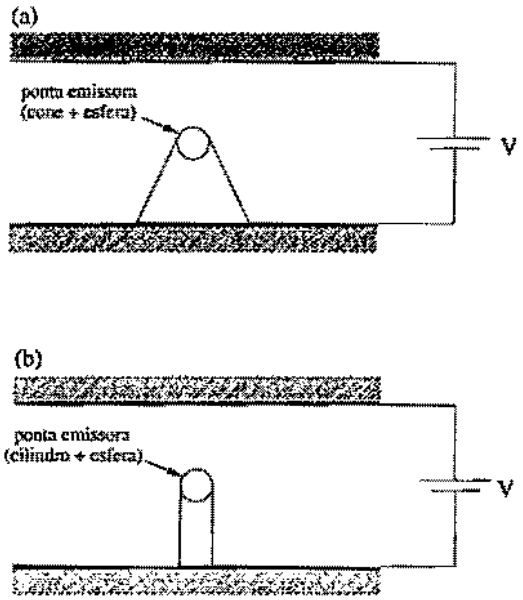

Figura 2.5: Duas geometrias diferentes para emissores na configuração diodo. Em *(a)* vê-se um emissor cônico cujo ápice é uma esfera, e em *(b)* vê-se a composição de uma esfera e um cilindro.

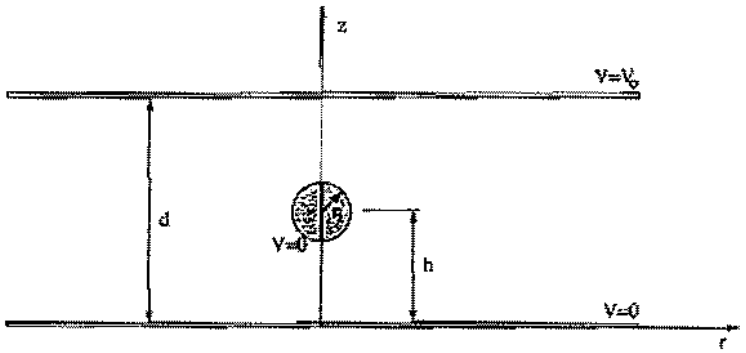

Figura 2.6: Modelo da esfera flutuante (FSM - *Floating Sphere Model*).

- Modelo Saturno (para obter uma geometria equivalente à de um triodo Spindt) [110]
- Cálculo da carga imagem para a correção da barreira de potencial na superfície do emissor, este modelado como cone, parabolóide, hiperbolóide e esfera num cone. [107].

2.4 Cálculos numéricos do campo elétrico

Os métodos numéricos mais comumente utilizados para o cálculo do campo elétrico em emissores são:

- Diferenças Finitas [111, 112]
- Elementos Finitos [113, 114]
- Elementos de Contorno [115, 105, 116]
- Ajuste de cargas imagem [117, 118]

Estes métodos são normalmente utilizados para resolver a equação de Laplace, de forma que o potencial eletrostático possa ser encontrado. Em seguida, o gradiente deste potencial pode ser calculado numericamente na região da superfície dos emissores, o que vai fornecer o campo elétrico ali.

Neste trabalho foi utilizado o método de elementos finitos, sendo que este autor desenvolveu um programa simples para a solução da equação de Laplace, e também utilizou um sofisticado programa comercial, como se verá adiante.

A despeito da grande disponibilidade de programas comerciais para este fim, o objetivo de desenvolver um programa próprio foi conhecer a técnica de elementos finitos.

O programa desenvolvido no âmbito deste trabalho foi baseado no algoritmo de elementos finitos apresentado por Sadiku [119] e conhecido como *Band-Matrix*.

No método de elementos finitos, o problema mais difícil de tratar, do ponto de vista de codificação dos programas, diz respeito à geração da malha na região de cálculo. Um algoritmo adequado de geração de malha, otimiza o cálculo pelo aumento da densidade de elementos em regiões onde o gradiente do potencial é alto. Assim, o poder de processamento é concentrado nas regiões onde os erros numéricos tenderiam a ser maiores.

Além da geração da malha, outro aspecto crítico diz respeito à otimização do método numérico para a minimização do funcional. No caso de *Band Matrix*, por exemplo, o algoritmo de inversão de matrizes precisa ser especialmente eficiente.

O algoritmo usado por este autor em seu programa tem uma aplicação meramente didática, por limitar-se à geração de uma malha uniforme, não otimizada. No caso de emissores de elétrons, malhas uniformes levam a um número de elementos

impraticável, do ponto de vista do tempo de processamento, porque o número de elementos por unidade de área é idêntico em todas as regiões de cálculo, independentemente do gradiente do potencial. Assim, para conseguir uma boa convergência numa região crítica, tem-se que disperdiçar tempo de processamento com uma região que não necessitaria de tantos elementos. Ainda, no que diz respeito ao método de inversão de matrizes, o programa desenvolvido precisaria de um algoritmo mais eficiente. A despeito dessas deficiências, o algoritmo proposto por Sadiku [119] foi modificado para que problemas tridimensionais, com simetria cilíndrica, pudessem ser abordados. Outra alteração diz respeito à utilização de alocação dinâmica de memória, o que permitiu o cálculo em malhas mais refinadas. O apêndice A traz uma solução para o potencial eletrostático num emissor poroso, obtido pelo programa aqui desenvolvido.

À medida que este projeto evoluiu, pareceu evidente que não existia motivo para o aprofundamento no desenvolvimento de um programa de computador desta natureza, pois o investimento de tempo para resolver as deficiências citadas seria alto com relação aos ganhos, principalmente considerando a grande disponibilidade de programas no mercado.

Após o desenvolvimento de um programa próprio, fato que garantiu uma consciência maior sobre o método, buscou-se um programa comercial que permitisse os cálculos de uma forma mais eficiente. O programa comercial escolhido para o cálculo de elementos finitos foi o *PDETools/MatLab*. A confiança nos resultados fornecidos por esta ferramenta foi adquirida calculando-se geometrias com solução analítica conhecida, como por exemplo FSM e capacitor cilíndrico, e comparando os resultados. Desta mesma forma, as questões de convergência foram avaliadas a contento. Cabe ressaltar que a saída do *PDETools/MatLab* fornece o potencial nos nós da malha de elementos finitos. O conhecimento do campo elétrico na superfície dos emissores depende da obtenção do gradiente nesta região. Embora o *MatLab* disponha de ferramentas para o cálculo numérico do gradiente, este autor desenvolveu, também, um programa de computador para a determinação do campo elétrico a partir da saída do *MatLab*. Uma das características deste programa é a geração de uma visualisação da malha em *PostScript* que é mostrada nas Figs. 2.9.

A principal dificuldade para a utilização do método de elementos finitos em cálculos envolvendo emissores de elétrons está na grande diferença entre as várias dimensões do dispositivo [103]. Por exemplo, um emissor de elétrons típico tem um raio de ponta da ordem de dezenas de nanometros, enquanto a distância desta ponta ao anodo pode ser de centenas de mícrons. Tal diferença nas dimensões do problema dificulta o particionamento do espaço de cálculo. A solução é aumentar drasticamente o número de elementos de cálculo, o que melhora a sua convergência na região do emissor. Naturalmente, o custo deste procedimento está no aumento do tempo de processamento. De qualquer forma, este tempo pode ser mantido dentro de valores aceitáveis, ficando em torno de horas para o caso do *MatLab* com uma malha de centenas de milhares de elementos.

A seguir são mostrados alguns cálculos utilizando o método de elementos finitos.

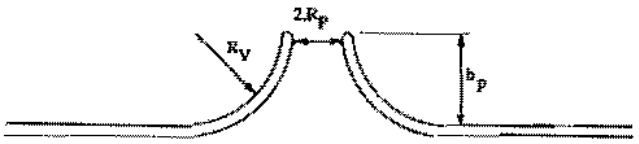

Figura 2.7: Um emissor tipo "vulcão", em configuração diodo, conseguido pela técnica de molde, onde está representado o perfil do condutor.

2.4.1 Modelo do anel flutuante e poro tipo "vulcão"

Como já amplamente abordado anteriormente, um dos aspectos centrais deste trabalho de doutoramento diz respeito à proposição de uma nova geometria de emissor de elétrons baseada na emissão em bordas de poros. A utilização de poros como emissores, ao invés de triodos Spindt convencionais, permite a mudança da direção de bombeamento no display, implicando melhores condições de vácuo.

A figura 2.7 mostra em corte um poro de diamante tipo "vulcão". Esta geometria de poro foi obtida por meio da técnica de molde, que será descrita em detalhes no próximo capítulo, sendo portanto a geometria das amostras deste trabalho. Consequentemente é neste tipo de geometria que o cálculo do campo elétrico será realizado.

Mas é importante não perder de vista o fato de que outras alternativas de processos para a obtenção de poros emissores podem ser experimentadas. Aliás, poros emissores podem ser conseguidos tanto em diamante, como em polímeros, por exemplo. Estas alternativas de materiais permitem diferentes geometrias, e portanto um cálculo de campo elétrico que seja útil para determinar de modo geral o desempenho de poros emissores deve representar apenas as características básicas destes poros.

Dentro deste espírito de representar genericamente a geometria dos poros, foi buscado o que ela tem de essencial. Portanto, se uma ponta emissora pode ser representada por uma esfera, como é o caso do Modelo da Esfera Flutuante (FSM), analogamente um poro pode ser representado por um anel flutuante. O modelo proposto aqui, no qual o poro é representado por um anel condutor "flutuante"entre duas placas parelelas condutoras, recebeu a denominação de FRM, do inglês *Floating Ring Model*.

O conhecimento do campo elétrico na superfície deste anel flutuante permite a determinação do limite superior de desempenho de um poro, uma vez que a ausência das paredes do poro resulta em campos maiores. Lembrando que o FSM dá o limite superior do desempenho de uma ponta com um dado raio, a comparação entre o FRM e o FSM fornece uma idéia do que esperar de um poro com relação à ponta, no que diz respeito ao campo elétrico.

A Fig. 2.8 traz o modelo FRM, onde são mostrados os parâmetros geométricos de interesse. Como se vê, a obtenção do potencial eletrostático para o FRM é um

problema com simetria toroidal, e que eventualmente pode ser resolvido analiticamente. Uma solução analítica pode ser conseguida a partir de coordenadas toroidais, seguindo Lebedev et al. em [120, págs. 233 e 236].

Optou-se, neste trabalho, pela solução numérica para o FRM, utilizando o método de elementos finitos.

Primeiramente foi obtida uma solução para a Equação de Laplace no problema FSM. A Fig. 2.9 mostra um exemplo de malha utilizada para o calculo do campo no FSM, onde a simetria axial do problema permite que uma solução para $r > 0$, independente da coordenada ϕ, seja obtida. É possível resolver problemas em coordenadas cilíndricas no *PDETools/MatLab*. Assim, as condições de contorno foram definidas da seguinte forma (acompanhar nas Fig. 2.6 ou 2.9):

- **Borda superior (anodo):** condição de Dirichlet, com $V_a = 100\,V$, sendo que este valor de 100 V é arbitrário.
- **Borda inferior (catodo):** condição de Dirichlet, com $V_c = 0\,V$.
- **Borda lateral esquerda:** é o eixo de simetria do dispositivo, e foi aplicada condição de Neumann, com derivada normal nula.
- **Borda lateral direita:** Dirichlet, com $V_{cap} = 100.z/d\ V$, representando o potencial de um capacitor paralelo, como deve ser para regiões distantes do emissor, com d sendo a distância entre o anodo e o catodo.
- **Esfera Flutuante:** Dirichlet, com $V_e = 0\,V$.

Os parâmetros geométricos foram definidos assim (acompanhe na Fig. 2.6):

- $d = 35\,\mu m$ (distância entre anodo e catodo)
- $h = 15\,\mu m$ (altura do centro da esfera flutuante com relação ao plano do catodo)
- $w = 2.d$ (largura da região de cálculo)
- $r_i = 1\,\mu m$ e $r_i = 100\,nm$ (dois valores de raio da esfera)

A largura da região de cálculo é um parâmetro importante porque, apesar de no modelo a esfera e o anel flutuantes estarem entre duas placas paralelas infinitas, no método de elementos finitos só é possível realizar cálculos em regiões limitadas. Portanto é preciso impor um contorno artificial posicionado numa distância w finita com relação a $r = 0$. A questão é saber que distância w é grande o suficiente para que o cálculo na região de emissão não seja afetado e, ao mesmo tempo, é pequena o bastante para que o tempo de cálculo seja aceitável.

Neste trabalho, calculando-se o campo elétrico numericamente num FSM para diversas posições do contorno artificial, e comparando os resultado numéricos com

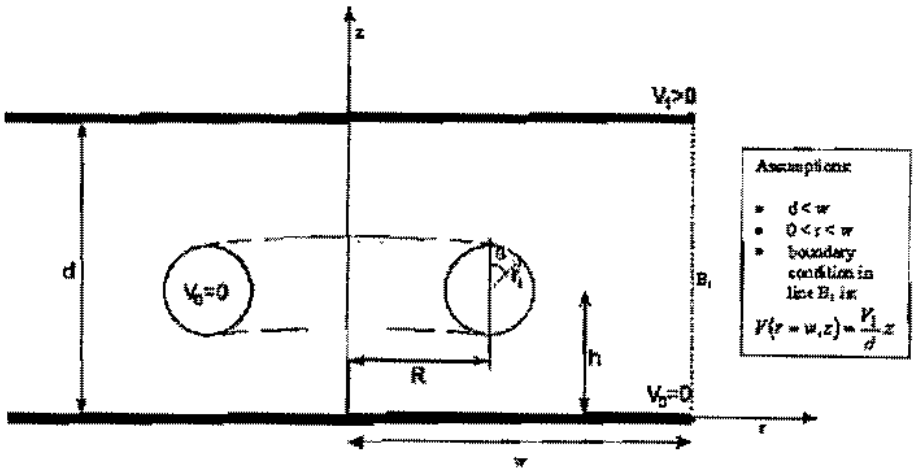

Figura 2.8: Modelo do Anel Flutuante, *Floating Ring Model* - FRM.

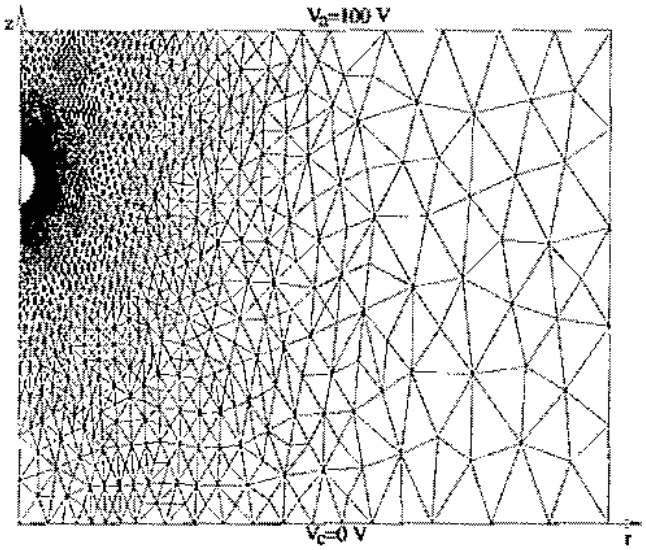

Figura 2.9: Malha utilizada para o cálculo do potencial em um sistema constituído de esfera condutora aterrada, posicionada entre duas placas condutoras (*Floating Sphere Model* - FSM).

o analítico, foi observado que acima de um dado valor w_0 não havia dependência do resultado do campo elétrico com relação a w. Este valor w_0 passou, então, a ser utilizado.

Um procedimento semelhante foi utilizado para determinar o número de elementos de cálculo. É claro que quanto menor a área dos elementos de cálculo na região de interesse, melhor o resultado obtido. Por outro lado, elementos com áreas muito pequenas obrigam a se trabalhar com um total de elementos muito grande para preencher a mesma região de cálculo, e o tempo de processamento fica impraticável, bem como os requisitos de memória. Portanto, não é possível aumentar indefinidamente o número de elementos, demandando o estudo de quão refinada deve ser a malha de forma que o compromisso precisão/tempo de cálculo seja atendido a contento. Para determinar o ponto ótimo deste compromisso foram realizados diversos cálculos para malhas cada vez mais refinadas. Observou-se que para malhas com centenas de milhares de elementos a convergência era satisfatória, dentro de um tempo de processamento factível (em torno de 2 a 3 *horas*).

Os mesmos parâmetros definidos para o FSM foram utilizados no FRM, acrescentando-se a variação do diâmetro do poro emissor. O diâmetro do poro emissor foi variado de 0 a $20\,\mu m$ (tomou-se o cuidado de fazer w acompanhar esta variação) para raios da seção do toróide valendo $r_i = 1\,\mu m$ e $r_i = 100\,nm$. A Fig. 2.10 mostra a malha utilizada para este cálculo.

Ainda, foi feito um cálculo análogo para uma geometria de poro emissor tipo vulcão, como a mostrada na Fig. 2.11. Neste cálculo foi incluído o contorno para as paredes do poro, como mostrado na figura. Os parâmetros utilizados foram os mesmos do cálculo para o FRM, inclusive no que diz respeito aos raios de poro. O raio do perfil da parede do poro foi fixado em $R_v = 15\,\mu m$ (Fig. 2.7), e o raio da seção da borda emissora também foi fixado em $r_i = 1\,\mu m$ e $r_i = 100nm$, como no FSM e FRM. Atribuindo um raio de poro $R_p = 0$ (poro fechado), foi possível calcular o campo elétrico numa ponta emissora convencional, cálculo este que permite um enriquecimento das comparações entre as diversas geometrias.

Finalmente, foi calculado, também, o campo elétrico num cilindro condutor flutuante (FCM), entre placas paralelas, com o eixo de simetria do cilindro paralelo a elas. Os cálculos foram feitos, novamente, para dois raios de cilindro diferentes, com $r = 1\,\mu m$ e $r = 100nm$, como nos outros casos.

A Fig. 2.12 mostra quatro das cinco geometrias calculadas. Os resultados do fator de amplificação do campo elétrico na superfície do emissor para as 4 configurações da Fig. 2.12, são mostrados na Fig. 2.13. Além das geometrias mostradas na Fig. 2.12, incluiu-se na Fig. 2.13 os resultados do cálculo para o FCM, resultando num total de cinco geometrias. Esta quinta geometria não foi mostrada porque o corte do FCM é idêntico ao do FSM.

A observação da Fig.2.13 permite perceber que, para um dado raio do emissor, o FSM é a situação na qual o fator de amplificação do campo elétrico é máximo, seguido pela ponta emissora. Um pouco abaixo, vem o FRM, cujo fator de amplificação diminui à medida que o raio do poro aumenta. Acima de um certo valor

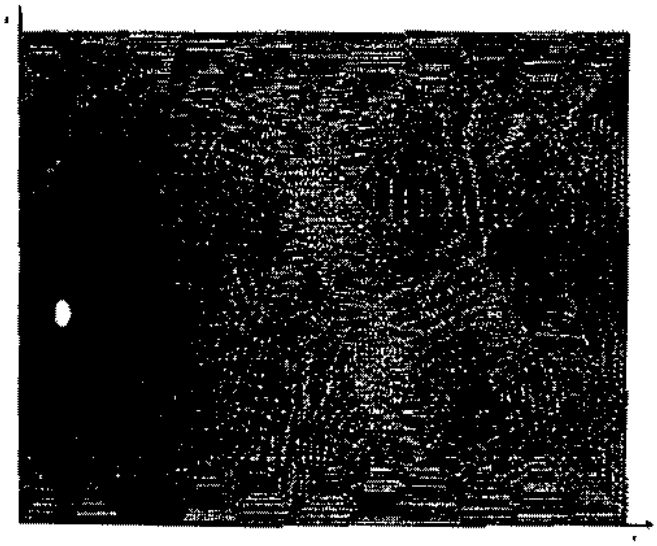

Figura 2.10: Malha utilizada para o cálculo do potencial em um sistema constituído de um anel condutor aterrado, posicionado entre duas placas condutoras (*Floating Ring Model* - FRM).

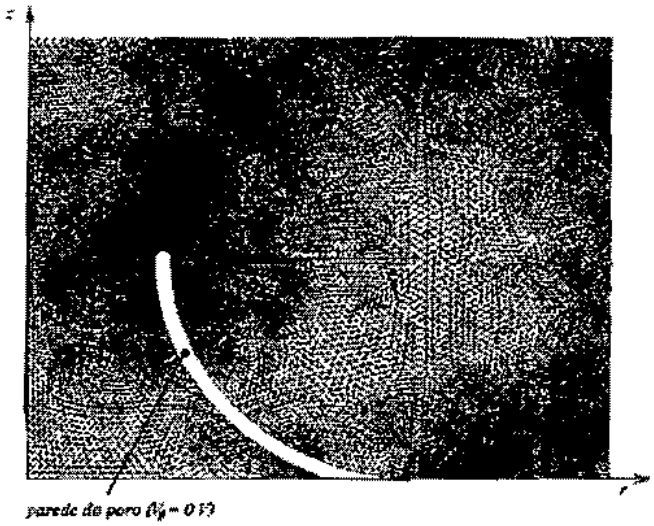

Figura 2.11: Malha utilizada para o cálculo do potencial num sistema constituído de um poro com perfil do tipo vulcao, como o da Fig. 2.7.

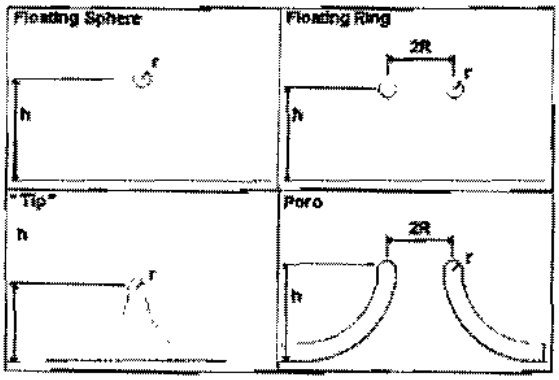

Figura 2.12: Esquema representando o modelo da esfera flutuante (canto superior esquerdo), da anel flutuante (canto superior direito), de uma ponta emissora (canto inferior esquerdo) e de um poro (canto inferior direito).

de raio de poro, o fator de amplificação do campo elétrico para o FRM tende a um valor constante, idêntico ao FCM. Este fato reflete a situação em que o raio do poro começa a ficar muito maior do que o raio da seção do emissor (r_i), e portanto o poro emissor passa a funcionar basicamente como um cilindro paralelo às placas. Logo abaixo do FRM vem o fator de campo elétrico para um emissor tipo vulcão.

Pode-se concluir, então, que o FRM produz um fator de amplificação de 2 a 4 vezes menor do que o FSM, e a ponta emissora tem um fator de amplificação de 3 a 6 vezes maior do que um poro emissor com geometria equivalente, dependendo do raio do poro. Este fato demonstra que do ponto de vista da amplificação do campo o poro circular é pior em relação ao emissor convencional. Isto não significa, necessariamente, que o poro deva ser descartado como alternativa para emissores, já que muitos outros vínculos podem ser mais importantes, como por exemplo a condutância de vácuo.

Aliás, um esforço grande vem sendo aplicado nos chamados emissores planos, como demonstrado no capítulo 1, porque tão importante quanto ter um campo elétrico F intenso, é ter uma função trabalho W baixa.

De qualquer forma, os cálculos ora apresentados permitem uma real dimensão do que pode ser esperado do fator de amplificação de campo, sendo que este fator não é o único aspecto que impacta nas propriedades de emissão.

Outra conclusão da Fig. 2.13 é que o FRM apresenta um fator de amplificação sempre maior do que o FCM para raios pequenos, lembrando que o FCM indica o desempenho de dispositivos emissores tipo borda muito empregados na prática [42, 44, 8]. Conclui-se da Fig. 2.13, também, que para $r_i << r_p$, o fator de amplificação do campo fica independente de r_p.

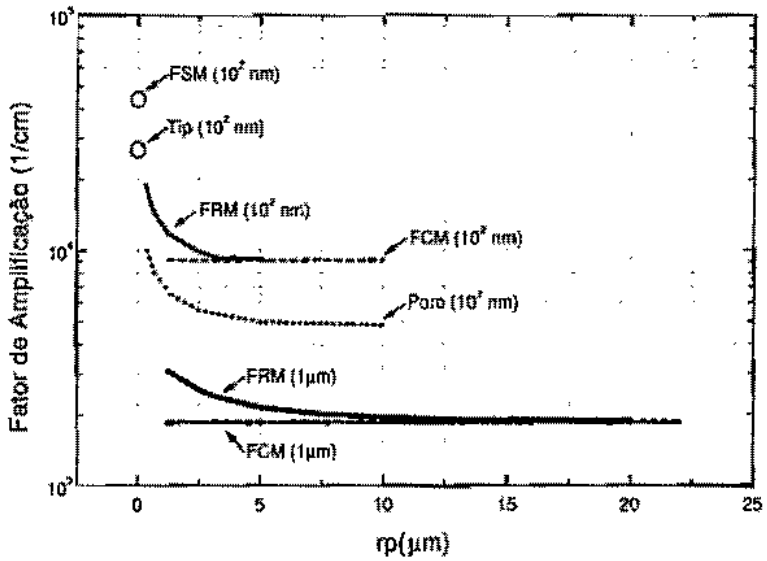

Figura 2.13: Fator de amplificação do campo elétrico no ponto de máxima amplitude do campo, para diferentes modelos e geometrias: FSM (esfera flutuante), *Tip* (ponta emissora), FRM (anel flutuante), FCM (cilindro flutuante) e Poro (poro tipo vulcão como na Fig. 2.7).

2.5 Cálculo das propriedades de vácuo num emissor poroso

No capítulo 1 a questão do impacto da qualidade de vácuo na durabilidade e confiabilidade dos *displays* de FE foi amplamente discutida. Naquele capítulo foi dito que o problema da degaseificação nas paredes da câmara do *display* aliado a uma baixa condutância de vácuo, produz um gradiente de pressão que produz uma degradação não uniforme ao longo do *display*. Além disso a pressão final possível dentro de um *display* acaba subindo fortemente à medida que o tamanho do *display* cresce.

Quanto maior o *display*, mais críticos são estes problemas, razão porque no final daquele capítulo foi proposto um novo tipo de configuração de bombeamento, sugerindo-se que o bombeamento transverso poderia representar uma melhora na condutância de vácuo, permitindo inclusive o aumento da área, sem prejuízo para as propriedades de vácuo.

Nesta seção será demonstrado teoricamente que a mudança de bombeamento longitudinal para bombeamento transverso é uma medida que vai promover a melhoria das qualidades de vácuo. A seguir descrevem-se o sistema de vácuo de um *field emission display*.

O cálculo de condutância de vácuo a ser apresentado aqui foi primeiramente realizado por Degasperi et al. em [121], baseando-se num modelo em que os gases escoam no regime molecular.

2.5.1 Sistema de vácuo de um FED convencional

O sistema de vácuo de um FED convencional pode ser dividido em:

- Câmara de emissão (o espaço entre o anodo e o emissor)
- Duto de bombeamento (a ligação entre a câmara de emissão e a bomba tipo *getter*)
- Bomba de vácuo tipo *getter* (o elemento que funcionará como bomba de vácuo durante toda a vida útil do *display*)

A forma como os elementos acima se agrupam num FED convencional está mostrada na Fig. 2.14. Um sistema assim não possui uma bomba de pré-vácuo, e portanto este bombeamento inicial deve ser feito por uma bomba externa. Da mesma forma, o *getter* não é adequado para reduzir a pressão de pré-vácuo até a pressão de operação do dispositivo. Portanto, antes da selagem da câmara do FED, é necessário levá-la até uma pressão de aproximadamente 10^{-6} a 10^{-7} *Torr*, utilizando um sistema de bombeamento externo, simultaneamente ao recozimento (*baking*) do dispositivo. Uma vez atingida uma boa qualidade de vácuo, o duto que liga as bombas externas à câmara de emissão é selado e rompido.

A partir daí, o *getter* deve estar em operação, que é iniciada com um processo de ativação térmica, lembrando que os *getters* não-evaporáveis são os mais adequados para FEDs (ver capítulo 1). A ativação de um *getter* não-evaporável é feita pelo aquecimento às temperaturas de $400°C$ até $800°C$, dependendo do tipo de *getter*. Este aquecimento deve ser feito durante algumas horas. Depois de ativado, o *getter* passa a ser a única forma de bombear os gases dentro do FED durante toda a vida útil do mesmo.

2.5.2 FED com bombeamento transverso

A utilização de uma membrana porosa e delgada como placa emissora tem por objetivo justamente permitir o bombeamento transverso, ou seja, aquele em que os gases percorrem a menor distância possível entre a fonte de gás e o *getter*. A Fig. 2.15 mostra uma concepção de FED com bombeamento transverso. Neste caso a câmara do FED é dividida em duas câmaras, por meio de uma placa emissora porosa, sendo que a superior é denominada *câmara de emissão*, estando ela delimitada acima pelo anodo, e abaixo pela placa emissora porosa. A inferior recebe a denominação de *câmara de bombeamento*, e é na parte inferior dela que está posicionado o *getter* em forma de folha com uma área equivalente à do *display*. Uma molécula de gás que seja produzida na câmara de emissão tem que percorrer um curto caminho para chegar no *getter*, tão curto quanto a espessura do FED, porque os poros da placa emissora funcionam como caminho para esta molécula. Em contraposição, um FED convencional obrigaria esta molécula a percorrer uma distância equivalente à largura do *display*. Considerando que *displays* cada vez maiores são os que geram maior interesse, especialmente se forem delgados, fica evidente a vantagem do bombeamento transverso em relação ao convencional, no que diz respeito a facilidade de bombeamento das moléculas de gás.

2.5.3 Cálculo da condutância de vácuo

Uma das características importantes de um sistema de vácuo é a pressão final que o mesmo conseguirá atingir. A dependência da pressão na câmara com o tempo de bombeamento é dada por [121]:

$$V\frac{dp(t)}{dt} = -S_{ef}\,p(t) + \sum_{i=1}^{n} Q_i \tag{2.50}$$

onde p é a pressão, t o tempo, V o volume da câmara, Q_i a taxa de fornecimento de gás pela degaseificação das paredes da câmara e por vazamentos, e S_{ef} a velocidade efetiva de bombeamento.

Olhando para a equação de estado dos gases ideais

$$pV = nRT \tag{2.51}$$

é possível perceber que a expressão 2.50 fornece a variação temporal da quantidade de gás na câmara, a menos da constante RT. A velocidade de bombeamento indica o volume de gás removido da câmara por unidade de tempo. O valor da velocidade de bombeamento efetiva depende da velocidade da bomba, S_b, e da condutância de vácuo C do sistema, através da fórmula:

$$\frac{1}{S_{ef}} = \frac{1}{S_b} + \frac{1}{C} \tag{2.52}$$

Todo sistema de vácuo, depois de um período de bombeamento, cuja duração depende do sistema, sempre chega a uma situação em que a pressão não pode mais ser reduzida, atingindo um valor constante p_f. Nesta situação estacionária

$$\left(\frac{dp(t)}{dt}\right)_{p_f} = 0 \tag{2.53}$$

e a Eq. 2.50 acaba fornecendo o valor de p_f

$$p_f = Q_{total}/S_{ef} \tag{2.54}$$

com

$$Q_{total} = \sum_{i=1}^{n} Q_i \tag{2.55}$$

ou seja, Q_{total} é a somatória de todas as fontes de gases e vapores na câmara, incluindo vazamentos e permeação pelas paredes, entre outros. Neste trabalho será considerada apenas a desgaseificação das superfícies dentro do dispositivo.

No caso de um FED como o mostrado na Fig. 2.15, as fontes de gás são as superfícies internas da câmara e Q_{total} pode ser aproximado por

$$Q_{total} \cong 3.q.A = 3.q.H.L \tag{2.56}$$

onde q é a taxa de desgaseificação específica (ou por unidade de área) e A a área do *display* dada pelo produto das dimensões de comprimento por largura, $H.L$ (Fig. 2.16). O fator 3 indica o número de superfícies com área A dentro do FED, ressalvando-se que a quarta é recoberta com o *getter*. A Eq. 2.56 desconsidera as paredes que estão representadas verticalmente na Fig. 2.15, porque estas tem áreas muito menores do que as horizontais.

Ainda, seguindo Degaspei [121], podemos considerar que a placa emissora porosa contém um número de poros dado por

$$n = \frac{H.L}{l^2} \tag{2.57}$$

com l indicando a distância entre os centros de dois poros adjacentes, escrita em função do raio r dos poros por meio de um parâmetro m:

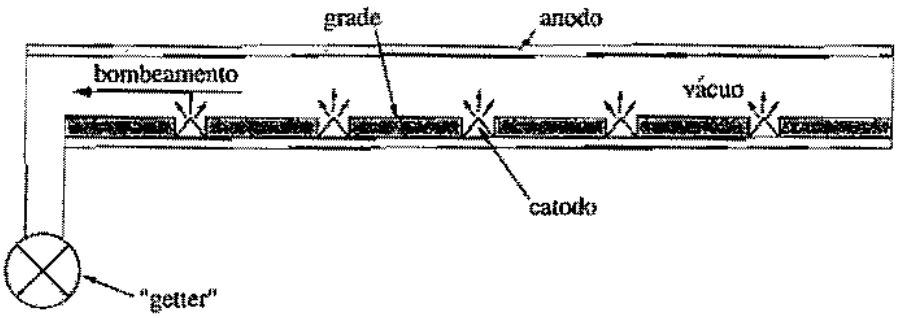

Figura 2.14: Sistema de vácuo de um FED convencional.

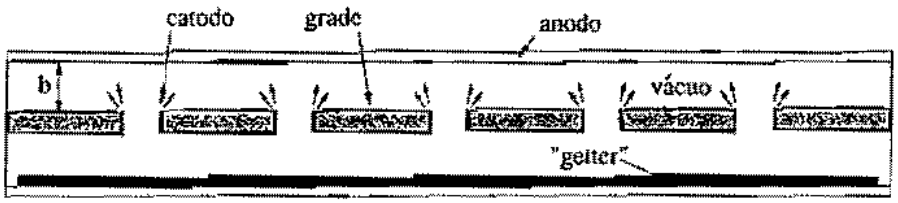

Figura 2.15: Proposta de um sistema de vácuo com bombeamento transverso, ou seja, com bombeamento normal às dimensões maiores do display.

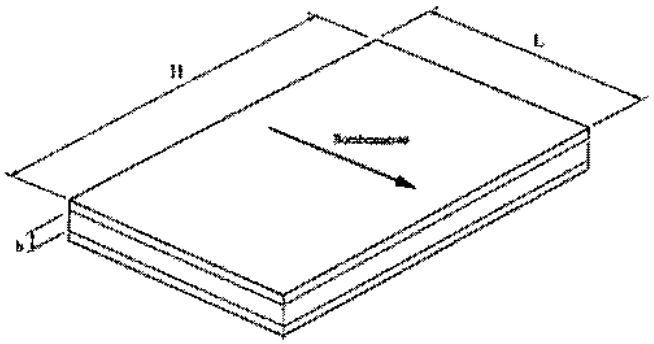

Figura 2.16: Largura (L), comprimento (H) e espessura (b) de um FED convencional.

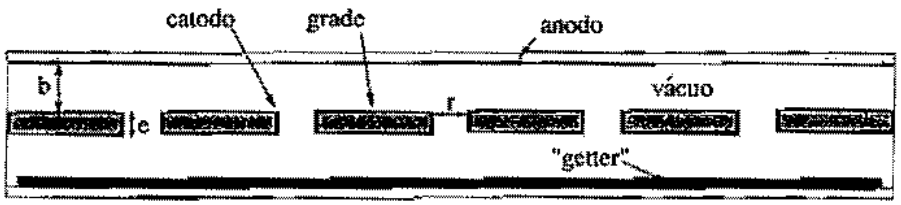

Figura 2.17: Dimensões de interesse num FED com bombeamento transverso.

$$l = m(2r) \tag{2.58}$$

Isto é, o parâmetro m é adimensional e quantifica a distância de poro a poro em diâmetros de poro.

Poros lado a lado, na membrana, representam condutâncias C_{poro} posicionadas em paralelo, e neste caso pode-se dizer que a condutância efetiva da membrana emissora C_{ef} é dada por

$$C_{total} = n.C_{poro} = \frac{H.L}{4.m^2.r^2}.C_{poro} \tag{2.59}$$

A condutância do poro C_{poro}, por outro lado, é dada pela condutância do orifício de entrada C_{orif}, considerada em série com a condutância do tubo delimitado pelas paredes internas do poro C_{tubo}

$$\frac{1}{C_{poro}} = \frac{1}{C_{orif}} + \frac{1}{C_{tubo}} \tag{2.60}$$

Seguindo [121, 89], para nitrogênio à temperatura de 23^oC, pode-se escrever

$$C_{poro} = \frac{96,7\,.\,r^3}{2,65.r + e} \tag{2.61}$$

sendo que na Fig. 2.17 é possível identificar e, que é a espessura da placa emissora porosa, e r, que é o diâmetro dos poros. Os valores de e e r devem ser fornecidos em cm para que a expressão 2.61 forneça a condutância em l/s.

Substituindo, então, 2.61 em 2.59 obtém-se

$$C_{total} = \frac{H.L}{4.m^2.r^2}.\frac{96,7\,.\,r^3}{2,65.r + e} \tag{2.62}$$

simplificando

$$C_{total} = \frac{H.L}{4.m^2}.\frac{96,7\,.\,r}{2,65.r + e} \tag{2.63}$$

e chama atenção nesta expressão o fato da condutância crescer linearmente com a área do *display*.

A velocidade total de bombeamento do *getter* S_b pode ser expressa como uma função da taxa de bombeamento por unidade de área s_{get}

$$S_b = s_{get}.H.L \tag{2.64}$$

Substituindo-se as Eqs. 2.63 e 2.64 na Eq. 2.52, pode-se obter a velocidade efetiva de bombeamento do sistema, S_{ef}. Lembrando da Eq. 2.54 que a pressão final é dada pela razão entre a somatória das taxas de degaseificação (Q_{total}) e S_{ef}, e usando a Eq. 2.56 para expressar Q_{total}, obtém-se p_f num *display* com bombeamento transverso.

$$p_f = 3.q.\left(\frac{1}{s_{get}} + \frac{m^2(2,65.r + e)}{96,7.r}\right) \tag{2.65}$$

No que se refere às unidades, a expressão 2.65 é dada em *mbar* para as dimensões dadas em *cm*, para a degaseificação dada em $mbar.l.s^{-1}.cm^{-2}$ e para a velocidade específica de bombeamento do *getter* dada em $l.s^{-1}.cm^{-2}$.

A seguir discutem-se estes resultados.

2.5.4 Vantagens do bombeamento transverso com relação ao convencional

Chama a atenção em 2.65 o fato da pressão final no dispositivo não depender da área do mesmo, o que encoraja muito o estudo do bombeamento transverso através de uma placa emissora porosa, como proposto neste trabalho, pelo possível impacto que um dispositivo assim pode desempenhar na área de *displays*. A independência da pressão final com a área do *display* de imediato sugere que o bombeamento transverso é a única forma de conseguir aumentar o *display* sem condenar as propriedades de vácuo.

Mas a independência da pressão com a área do *display* não é a única vantagem do bombeamento transverso. Na verdade, o cálculo da condutância efetiva apresentado em 2.62 não precisou considerar a condutância da câmara de emissão na parte superior da Fig. 2.15, porque esta condutância é muito grande, independentemente de qual seja a distância entre o anodo e a placa emissora porosa, se o valor desta distância for mantido maior do que a distância entre poros. O mesmo argumento aplica-se para a câmara inferior. A independência da condutância com tal distância permite que a placa emissora seja posicionada muito proximamente ao anodo do dispositivo, garantindo uma substancial redução na altura dos espaçadores, sem prejuízo para a condutância. A redução na altura dos espaçadores posicionados entre o anodo e o emissor é um fator muito importante para a simplificação da construção do dispositivo, porque é difícil posicionar espaçadores de grande razão de aspecto com uma precisão adequada. É claro que uma distância menor entre o anodo e o emissor implica melhores condições de focalização do feixe emitido sobre o anodo, possivelmente simplificando mais ainda os *displays* pela ausência de sistemas de focagem adicionais, como os descritos no capítulo 1.

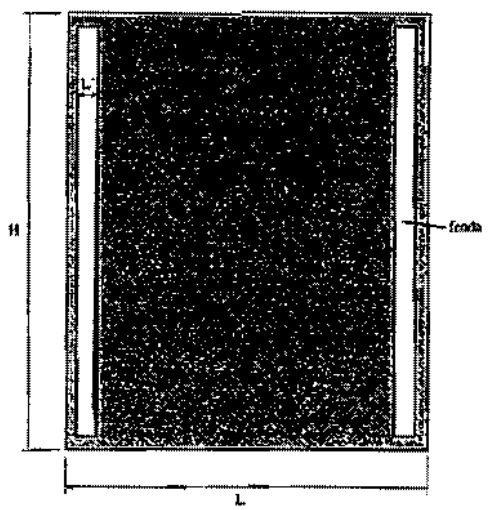

Figura 2.18: Vista superior de um FED com bombeamento nas duas laterais, feito por meio de fendas.

Outro aspecto que certamente fica bastante melhorado com o bombeamento transverso diz respeito à ausência de gradiente de pressão de grande escala ao longo do dispositivo. O fato é que, como mostrado por Cho [89], um gradiente de pressão pode ser esperado em FEDs convencionais, porque nas regiões distantes do duto de bombeamento a remoção de gás é desfavorecida. Tais gradientes de pressão, por exemplo, prejudicam o fósforo de uma forma não uniforme ao longo do *display*, fazendo com que o brilho da imagem varie de um lado ao outro do mesmo. Esta é uma característica inaceitável do ponto de vista da qualidade do produto. Certamente algum gradiente de pressão deve ser esperado, mesmo num dispositivo com bombeamento transverso. Na referência [122], da qual faz parte este autor, é calculado o gradiente de pressão num *display* com bombeamento transverso, mostrando que este se apresenta como um *ripple* de pequena amplitude, com a distância entre máximos idêntica à distância entre os poros da membrana emissora.

2.5.5 Pressão final

O tipo de bombeamento mostrado na Fig. 2.14 segue em linhas gerais o *design* adotado pelas empresas na área, de acordo com as informações colhidas por este autor. As empresas se utilizam de uma pequena câmara de bombeamento na lateral do dispositivo, ligada à câmara de emissão por meio de alguns furos. Tal configuração é especialmente ruim no que diz respeito à condutância de vácuo. A referência [89] traz uma alternativa um pouco melhor de bombeamento, na qual furos nos lados opostos do dispositivo são utilizados, melhorando marginalmente a questão do gradiente de pressão.

Neste trabalho será considerado que a melhor configuração de bombeamento, dentro do esquema convencional, é aquela proposta por Cho [89], em que o bombe-

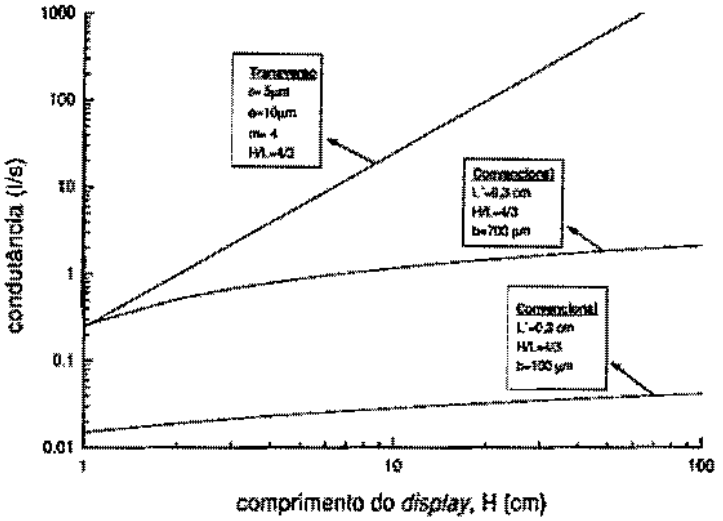

Figura 2.19: Condutância de vácuo do disposivo com bombeamento transverso em comparação com o convencional, em função do tamanho do *Display*.

amento é feito por duas fendas posicionadas em lados opostos do dispositivo, como mostrado na Fig. 2.18, numa vista superior. Ainda, será considerado que estas fendas têm uma largura de $L' = 3mm$, o que é um número grande, do ponto de vista da perda de espaço útil dentro do dispositivo, e este valor foi escolhido de forma a aumentar o valor da condutância no esquema convencional.

Mesmo com a otimização da configuração convencional, será possível demonstrar que o bombeamento transverso apresenta condutâncias muito superiores para diversas configurações de tamanho, densidade dos poros e tamanho de *display*.

A Fig. 2.19 mostra que a condutância num dispositivo com bombeamento transverso cresce com a área do do mesmo, como já comentado. Percebe-se na figura que o trecho referente a áreas muito pequenas não é apresentado, por não ser de interesse para a área de *displays*.

A Fig. 2.20 mostra a condutância por unidade de área do *display*, em função do parâmetro m, lembrando que o parâmetro m indica a distância entre dois centros de poros adjacentes, medida em unidades de diâmetro do poro (ver Eq. 2.58). Pelo que se observa na figura, a condutância de vácuo diminui com o incremento da distância entre poros e diminui com a redução do tamanho dos poros. Portanto deve-se buscar uma alta densidade de poros para a produção de membranas emissoras, e estes poros devem ser tão grandes quanto possível.

Se for considerado que a espessura da membrana precisa ser da ordem do tamanho do poro para que a condutância de vácuo seja satisfatória e se for considerado que, por questões de resolução de imagem do *display*, o poro tem que ser da ordem de unidades a dezenas de μm, conclui-se que a espessura da membrana não poderá

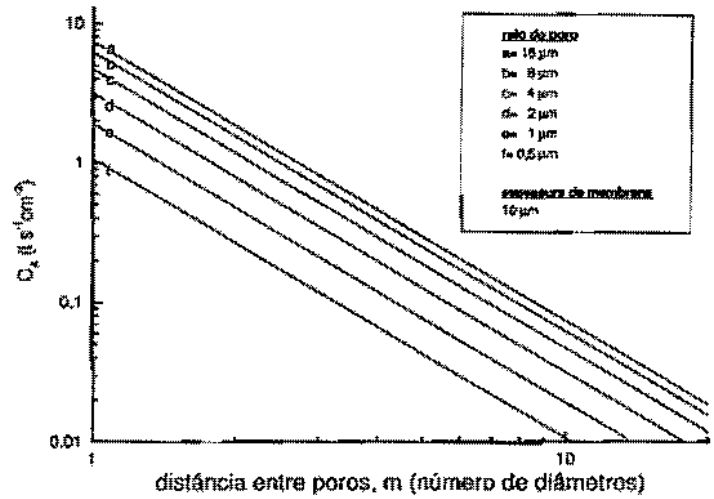

Figura 2.20: Condutância de vácuo por unidade de área do dispositivo com bombeamento transverso, em função da distância entre poros, dada em número de diâmetros de poro.

ser muito maior do que $10\,\mu m$. Não são muitos os materiais com os quais é possível produzir membranas porosas tão delgadas. Uma escolha de material é o diamante, porque este permite a produção de membranas auto-sustentadas com espessuras da ordem de $10\,\mu m$, como já demonstrado por este autor [123, 28, 124, 125, 126]. Outras alternativas são possíveis, como por exemplo os polímeros, conforme demonstrado por este autor em [127]. A simplicidade dos processos de litografia de polímeros torna estes materiais muito atraentes para a finalidade de formação das membranas.

A Fig. 2.19 mostra uma situação realista de membrana emissora, ou seja, um tamanho de poro da ordem de $5\,\mu m$ e um fator $m = 4$. Nesta configuração, a condutância mostra-se bastante superior à de um dispositivo convencional.

Finalmente, a Fig. 2.21 mostra a pressão final média de um *display* calculada a partir da equação 2.54, ressaltando-se que para tanto foi considerada uma taxa de degaseificação específica de [89]

$$q = 2 \times 10^{-9}\ mbar.l.s^{-1}.cm^{-2} \tag{2.66}$$

Da mesma forma, seguindo Degasperi [121], foi considerado um *getter* com velocidade de bombeamento por unidade de área de

$$S_{get} = 3\,l.s^{-1}.cm^{-2} \tag{2.67}$$

Como se vê na Fig. 2.21, o esquema transverso apresenta uma pressão final

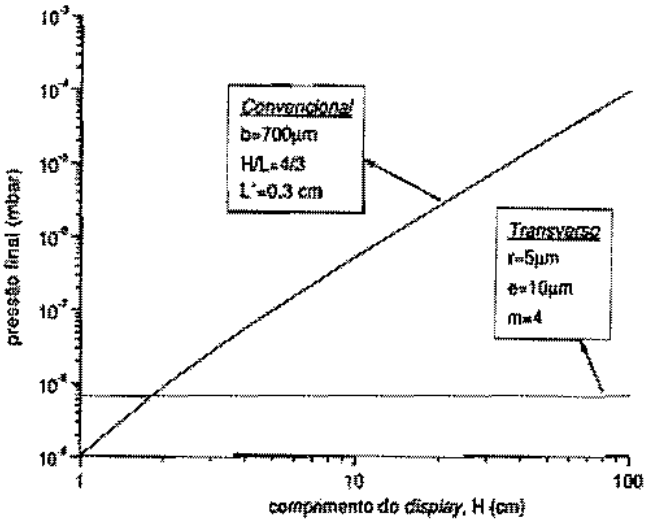

Figura 2.21: Pressão final obtida para um dispositivo convencional e para um com bombeamento transverso.

que é independente da área do *display*, enquanto o vácuo do esquema convencional degrada-se rapidamente à medida que esta área aumenta.

Portanto, o esquema de bombeamento transverso pode representar uma importante alternativa para a solução dos problemas de vácuo que hoje são enfrentados pela indústria de *field emission displays*.

Capítulo 3

Materiais e Métodos

Neste capítulo serão descritos os materiais e processos utilizados para a produção das amostras de emissores, bem como os métodos e equipamentos utilizados para caracterizá-las.

Trabalhou-se com dois tipos de amostras: membranas porosas emissoras, de diamante e nanotubos de carbono. A motivação para o estudo destas amostras já foi amplamente discutida no capítulo 1, lembrando que o uso de membranas porosas de diamante como emissor é um novo paradigma capaz de aumentar a condutância de vácuo em mostradores tipo FED.

O uso de nanotubos para a emissão, por outro lado, é um assunto que interessa à área de painéis planos porque a tensão de operação destes dispositivos pode ser bastante baixa.

Este capítulo é dividido em duas partes principais: obtenção das amostras e caracterização.

3.1 Obtenção das amostras

Nesta seção serão mostrados os materiais e processos utilizados para a obtenção das amostras de membranas emissoras, bem como para a obtenção das amostras de nanotubos.

3.1.1 Procedimento básico para a produção de membranas porosas de diamante

O procedimento básico para a produção de membranas porosas de diamante foi desenvolvido no período do mestrado deste autor, e descrições detalhadas sobre as etapas podem ser encontradas nos trabalhos realizados anteriormente por este autor, a saber [123, 125, 126]. O trabalho [123] ocupa-se da descrição dos processos de produção da membrana, enquanto [125] caracteriza detalhadamente a uniformidade do tamanhos dos poros, discutindo os processos que impactam esta uniformidade. O

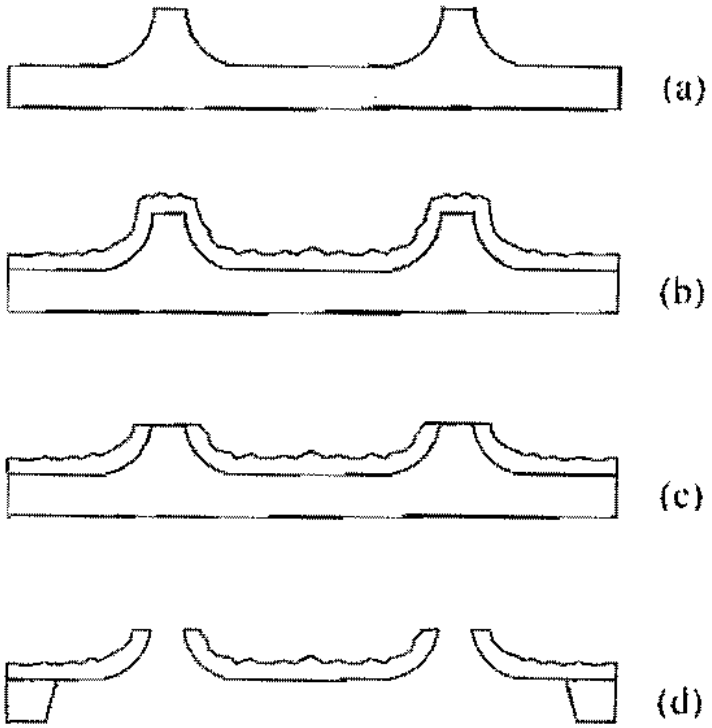

Figura 3.1: Processo de obtenção de membranas porosas de diamante. As membranas obtidas de acordo com [123] têm em diâmetros da ordem de 1 polegada, e poros variando entre unidade e dezena de micrometros. Os poros são regularmente distribuídos, a distâncias da ordem de dezenas a centenas de micrometros uns dos outros.

trabalho [126] estuda um processo para a redução do tamanho dos poros da membrana, independentemente de processos litográficos. A patente [124] e a dissertação de mestrado [28] fecham o conjunto de trabalhos referentes ao tema.

Abaixo listam-se as etapas de produção de membranas porosas de diamante, com uma breve descrição de cada uma delas. As etapas descritas abaixo estão representadas na Fig. 3.1.

- Produção do molde

  A membrana de diamante é formada sobre uma lâmina de silício gravada com protuberâncias ou "torres"(Fig. 3.1 *(a)*), que funcionam como molde para os poros. A gravação destas "torres" na superfície da lâmina é feita pela corrosão de áreas selecionadas da superfície do silício. Esta técnica de corrosão seletiva é conhecida como litografia e está extensamente descrita em [28, págs. 18 e 27]. No caso deste trabalho, o processo de corrosão utilizado foi a corrosão a plasma, utilizando um *Reative Ion Etching*, RIE, suprido com gás SF_6, existente na Escola Politécnica da USP. A descrição deste RIE é dada por Mansano et al.,

e pode ser encontrada em [128] ou em [28, pág. 47]. Resumindo, pode-se dizer que um RIE é constituído de uma câmara de vácuo delimitada por duas placas paralelas, entre as quais se forma um plasma excitado por RF. Os parâmetros de corrosão utilizados neste trabalho de doutoramento foram: fluxo de 25 *sccm* ($cm^3 min^{-1}$) de SF_6, pressão de $150\,mTorr$, potência de RF de $50W$, , temperatura do eletrodo de $20°C$ e tempo de 7 horas.

- Recobrimento com diamante

  Uma vez formado o molde, segue-se a deposição de diamante (Fig. 3.1*(b)*). Esta deposição foi feita utilizando-se *plasma enhanced chemical vapor deposition*, ou PECVD, com plasma gerado por microondas. O sistema utilizado neste trabalho encontra-se no Instituto de Física da USP, sendo que sua descrição pode ser encontrada em [129]. De modo geral, pode-se dizer que um plasma gerado por microondas, constituído de 1% de metano misturado a 99% de hidrogênio, numa pressão de aproximadamente 1/10 de atmosfera, produz um filme policristalino de diamante sobre uma superfície previamente preparada com cristais deste material. Estes cristais funcionam como sementes para o crescimento do filme, e em geral são inseridos na superfície da amostra por um processo de polimento, ressalvando que no caso específico deste trabalho, polimentos não podem ser realizados no molde justamente pela presença das "torres". Como alternativa, um processo de espalhamento por imersão em uma mistura de água, álcool e pó de diamante foi utilizado para "semear"a nucleação. Os parâmetros de deposição utilizados neste trabalho foram: temperatura em torno de $800 - 850°C$, fluxo de hidrogênio fixado em $300\,sccm$ ($cm^3\,min^{-1}$) e de metano em $1,5\,sccm$ ($cm^3\,min^{-1}$), pressão de 70 Torr e tempo de deposição de 24 horas.

- Processo mecânico de revelação dos poros

  Como pode ser visto na Fig. 3.1*(b)*, após a deposição do diamante, os poros já foram moldados pelas estruturas verticais presentes no silício. No entanto estes poros encontram-se obstruídos pelo diamante que também recobre o topo destas estruturas. Para que seja possível chegar na situação da Fig. 3.1*(c)*, é preciso remover o diamante que recobre tais estruturas, e isto pode ser feito através do atrito da amostra contra uma borda também recoberta com diamante. Os detalhes sobre este processo podem ser encontrados em [28, pág. 51].

- Remoção do molde

  O processo de produção da membrana termina com a remoção química do molde [28, pág. 52] [130] (ver Fig. 3.1 *(d)*). A figura mostra que esta remoção é parcial, de forma que na borda da amostra é deixada uma moldura de silício que contribui para a resistência mecânica da membrana. Este procedimento é importante para garantir a integridade do filme auto-sustentado, dada a

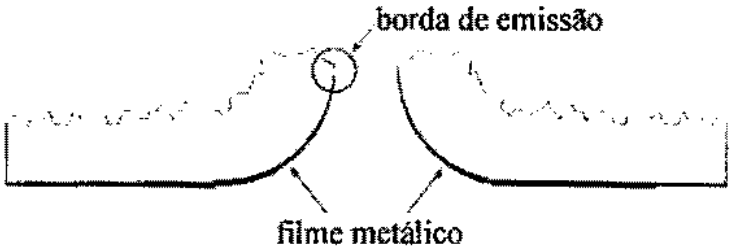

Figura 3.2: Deposição do metal na membrana de diamante.

pequena espessura do mesmo (em torno de $10\mu m$, como se verá no Capítulo de Resultados).

Realizando, então, as etapas descritas, consegue-se a membrana auto-sustentada de diamante, trespassada por poros uniformemente distribuídos. Os poros conseguidos tem perfil semi-circular quando observados num corte lateral.

Até o que foi descrito nesta seção, o trabalho de produção de membranas porosas concentrou-se na reprodução dos processos já estabelecidos anteriormente. Na próxima seção serão descritas as alterações específicas que permitiram fazer das membranas porosas excelentes emissores de elétrons.

3.1.2 Produção de membranas porosas de diamante para emissão de elétrons

A providência que transforma uma membrana de diamante porosa num emissor de elétrons é a deposição de uma camada metálica no lado que estava originalmente em contato com o molde de silício (*back*). A Fig. 3.2 mostra que esta camada metálica deve recobrir tanto a parte horizontal do *back*, como também a parte interna dos poros. Recobrindo a membrana desta maneira, a camada metálica forma uma borda de emissão e também uma junção Metal/Semicondutor exatamente na extremidade do poro, onde o filme de diamante é menos espesso. A posterior aplicação de um potencial entre este filme metálico e um condutor paralelo à membrana (anodo) vai induzir um máximo de campo elétrico justamente nesta região da borda do poro. Estes fatos sugerem excelentes características de emissão naquela extremidade.

O metal escolhido para ser depositado no *back* da membrana foi o tungstênio, e o processo de deposição escolhido foi o *Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition*, ou simplesmente MePIIID. A seguir esta técnica é descrita.

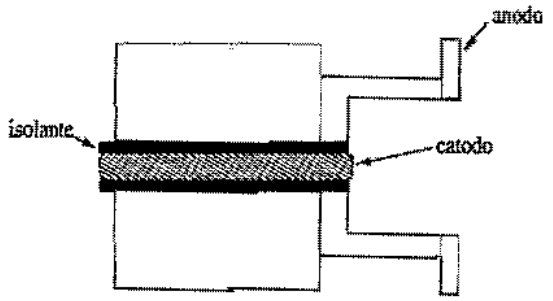

Figura 3.3: Diagrama esquemático do canhão de plasma de um MePIID. O plasma é formado na superfície do catodo, dentro da cavidade do anodo.

Metal Plasma Immersion Ion Implantation and Deposition

O MePIID é um método de deposição de filmes, na maioria das vezes metálicos, mas também cerâmicos, semicondutores e supercondutores, entre outros [131]. É um método baseado em arco catódico (*cathodic arc*), que é uma descarga de alta corrente em vácuo, entre dois eletrodos condutores. Esta descarga é normalmente ativada por uma tensão relativamente baixa (poucas centenas de volts), e inicia-se em regiões bastante pequenas do catodo, denominadas *spots*, de forma que a densidade de energia nestas regiões seja o suficiente para produzir um processo explosivo de curta duração, que acaba promovendo a transição de fase de uma diminuta região do catodo.

O material desta região é evaporado e simultaneamente ionizado, de uma forma tal que um plasma de alta densidade, constituído do material do catodo, é formado. Este plasma expande-se rapidamente devido ao imenso gradiente de pressão, encontrando-se inteiramente ionizado [131, 132].

Pelo que foi exposto, o processo de formação de plasma metálico num arco catódico não deve ser confundido com evaporação térmica, nem tão pouco com *sputtering*.

A fonte de plasma num arco catódico típico é constituída de um catodo sólido na forma de tarugo, composto do material cuja deposição é desejada. Este catodo é centrado no eixo de simetria de uma peça cilíndrica que forma o anodo metálico. O anodo e o catodo são isolados por meio de uma cerâmica na forma de tubo, e este conjunto recebe o nome de canhão de plasma. A Fig. 3.3 traz um esquema representativo do conjunto. A tensão de ativação do arco é pulsada, sendo aplicada diretamente entre o anodo e o catodo.

O plasma que se expande a partir do catodo tem a propriedade de condensar-se sobre substratos colocados em seu caminho, de forma que um filme sólido forma-se sobre a superfície destes substratos. Em suma, um arco catódico pode ser usado para a deposição de filmes com a mesma constituição do material do catodo.

Se a superfície do substrato puder ser levada a um potencial negativo grande o bastante, o processo de condensação do plasma acaba por combinar-se com um processo de implantação iônica. Isto porque os íons positivos passam a ser atraídos na

direção desta superfície, incidindo sobre ela com energias suficientes para penetrá-la. A interação entre o plasma e o substrato produz uma região no entorno dele onde a neutralidade do plasma é quebrada. A perda de neutralidade vem da expulsão dos elétrons desta região ocasionada pela aplicação do potencial negativo. Esta região de quebra de neutralidade recebe o nome de *ion-matrix sheath*, que é tipicamente uma bainha de plasma. Como esta região contorna a amostra de uma forma razoavelmente uniforme, pode-se dizer que a combinação do arco catódico com a aplicação de um potencial negativo no substrato, produz deposição e implantação iônica tanto nas superfícies normais à direção de expansão do plasma, quando nas paralelas. A principal característica deste depósito é a excelente adesão do filme ao substrato.

A largura da bainha se expande rapidamente à medida que os íons da *ion-matriz* vão sendo tragados pela superfície. A aplicação da polarização na amostra deve ter uma duração curta o bastante para evitar arcos entre as superfícies dos condutores na região do plasma. Portanto, a polarização deve ser pulsada, em especial se tensões de polarização muito altas são empregadas.

É natural esperar a ocorrência de *sputtering* da amostra concomitantemente com a implantação. Por conta disso, a polarização pulsada deve ser aplicada apenas nos estágios iniciais de deposição do filme, quando o filme é fino o bastante para que a implantação tenha um efeito na adesão. Depois deste estágio inicial, a polarização deve ser removida, sob pena de se obterem taxas de deposição muito baixas pela competição com o *sputtering*.

O arco catódico tem uma deficiência que é inerente ao processo de formação do plasma. Esta deficiência está relacionada à produção de partículas com tamanhos da ordem de micrometros, simultaneamente à produção do plasma. Estas partículas são frequentemente denominadas "macropartículas", termo que busca simplesmente realçar o constraste de tamanho com relação às partículas do plasma [132]. A presença de macropartículas limita a utilização direta do arco catódico em muitas áreas tecnológicas, já que elas representam uma contaminação inaceitável para algumas aplicações.

Felizmente é possível filtrar estas partículas através de um campo magnético, principalmente porque a alta ionização do plasma gerado num arco catódico facilita a manipulação do mesmo por meio de campos elétricos e magnéticos [133].

O MePIIID, portanto, pode ser definido como um arco catódico no qual um filtro de partículas é utilizado, conjuntamente com um potencial de polarização do substrado para a indução de implantação. A Fig. 3.4 mostra uma configuração típica de MePIIID, onde um canhão de plasma é posicionado na abertura de uma bobina de 1/4 de toróide, estando a amostra na saída desta. O diagrama mostrado representa uma das configurações mais usadas para garantir a filtragem das partículas indesejadas. Aliás, esta configuração de filtragem foi uma das utilizadas neste trabalho. Outra configuração utilizada neste trabalho foi a do *S-Shaped filter*, ou seja, uma bobina com a forma da letra *S*. Este tipo de filtro é mostrado na Fig. 3.5.

Usando uma bobina de um quarto de toróide como a mostrada na Fig. 3.4, é possível fazer os elétrons do plasma metálico em expansão girarem em torno das

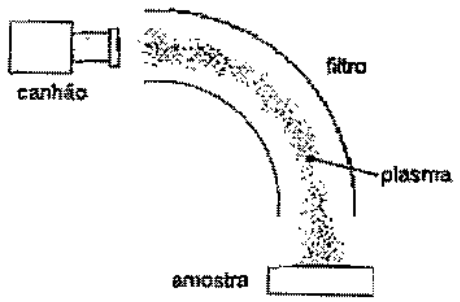

Figura 3.4: Esquema mostrando um MePIIID. O plasma sai do canhão e é guiado pelo filtro em direção à amostra. As macropartículas são neutras e têm massa muito grande, e por isso não são direcionadas para a amostra.

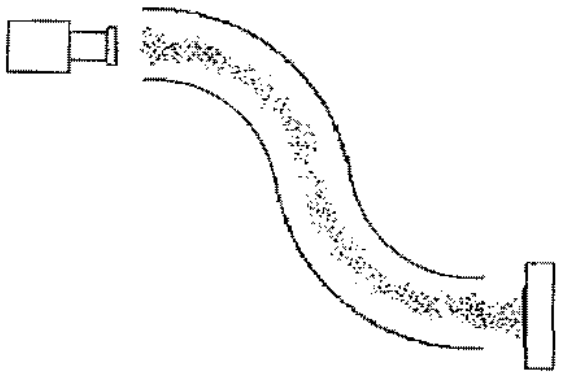

Figura 3.5: Esquema de um filtro tipo S, posicionado na saída de um canhão de plasma.

linhas de campo magnético, de forma a confiná-los e guiá-los na direção da amostra. Isto é possível porque a massa dos elétrons é pequena, fazendo o raio de giro em torno das linhas do campo magnético do toróide ser menor do que as dimensões do mesmo. Os íons tem massas grandes demais para que seu raio de giro seja da ordem de grandeza das dimensões do toróide, e portanto eles não são guiados da mesma forma que os elétrons. No entanto, como o distanciamento dos íons em relação aos elétrons faz surgir um campo eletrostático intenso, a tendência é que o íons acabem sendo indiretamente guiados em direção à amostra, não por uma ação direta do campo magnético, mas pelo campo elétrostático induzido pela tendência de distanciamento entre íons e elétrons (descontando-se outros efeitos de deriva importantes). Desta forma o plasma em expansão mantém uma condição de quase-neutralidade [132]. As macropartículas são normalmente neutras e, além disso, têm uma massa muito grande, o que impede que elas sejam guiadas pelo filtro em direção à amostra, garantindo filmes com contaminações muito baixas.

O fato do MePIIID produzir filmes com excelente adesão, juntamente com a capacidade de recobrimento de superfícies em ângulo, foi um dos principais motivos pelos quais a técnica foi escolhida para o recobrimento da parte traseira (*back*) da membrana de diamante. A primeira razão para a escolha do tungstênio se deu pelo fato deste material ser normalmente utilizado para a emissão de elétrons, além disso, a possibilidade de recobrir diamante com tungstênio satisfatoriamente, no que diz repeito à adesão, já havia sido estudada por Monteiro et al. em [134], com participação deste autor.

Os parâmetros importantes, então, num processo de deposição MePIIID, são a **duração do arco**, normalmente $5\,ms$, a **frequência de repetição** do arco, a cada 1 *segundo*, a **amplitude do pulso** de polarização da amostra, normalmente $-2\,kV$ para implantação iônica, a **frequência de polarização**, em geral $125\,kHz$ sendo que cada ciclo é constituído de $2\,\mu s$ no estado ligado e $6\,\mu s$ no estado desligado e a **pressão de base** (inicial) do processo, em torno de $10^{-6}\,Torr$.

No caso da deposição de tungstênio, os parâmetros utilizados foram exatamente os citados acima, acrescentando-se que a tensão de polarização foi aplicada apenas durante os primeiros 1000 *pulsos* para garantir uma boa adesão. Após esta fase inicial, a tensão de polarização foi reduzida para $-100\,V$ por mais 4000 *pulsos*, de forma a minimizar o *sputtering*, aumentando a taxa de deposição.

Definição da geometria das membranas

Outra decisão importante foi a escolha da geometria dos poros da membrana. Veja que no caso do trabalho previamente feito por este autor em [28, 123, 125, 126], construíram-se poros de forma quadrada. Diferentemente, neste trabalho de doutoramento a forma dos poros escolhida foi a circular, uma vez que esta forma simplifica cálculos de fator de amplificação de campo elétrico e de condutância de vácuo, como os realizados anteriormente neste texto, e no trabalho [43]. Além disso, neste trabalho, a densidade de poros foi aumentada, buscando uma situação mais próxima

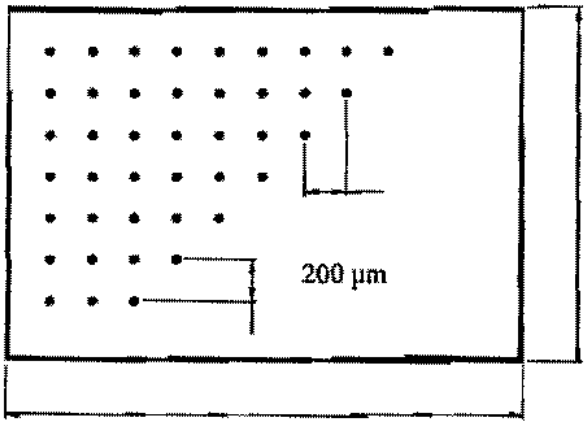

Figura 3.6: Máscara fotolitográfica para a confecção das membranas porosas de diamante. A dimensão total da máscara foi escolhida de forma que membranas de diamante de 1 polegada de diâmetro pudessem ser produzidas.

do que seria necessário em matéria de densidade de poros para um *display* de alta definição.

As mudanças na geometria e densidade dos poros com relação ao que havia sido feito no Mestrado, demandaram a construção de uma nova máscara fotolitográfica. A Fig. 3.6 mostra a configuração gravada na máscara, onde podem ser vistos a matriz com repetição de $200\mu m$ e os círculos que resultarão nos poros. O tamanho destes círculos foi definido como $80\mu m$ o que, segundo trabalho deste autor [28, pág. 90], deveria fornecer poros da ordem de $20\mu m$ de diâmetro. A rigor, este valor previsto a partir da referência [28, pág. 90] é válido para os parâmetros de corrosão do molde utilizados naquele trabalho, que são diferentes dos utilizados aqui, mas de qualquer maneira serve como estimativa.

3.1.3 Nanotubos

O trabalho de medida de emissão de elétrons em nanotubos foi resultado da interação entre o laboratório americano *Lawrence Berkeley Lab*, onde este autor realizou parte de seu doutoramento, e a empresa *MER Corporation*, principal produtora comercial de nanotubos nos Estados Unidos.

Preparação das amostras

Amostras comercias de nanotubos foram fornecidas para o estudo, pela referida empresa, sob condição de que algumas caracterizações composicionais não fossem feitas. Portanto, neste trabalho, a caracterização dos nanotubos produzidos por aquela empresa limitou-se aos aspectos morfológicos, obtidos por microscopia eletrônica, e à medida de emissão de elétrons.

As informações sobre o processo de produção dos nanotubos foram fornecidas pela empresa. Consta que os nanotubos são formados num processo a arco, com o anodo de grafite sendo evaporado numa atmosfera de gás inerte, numa pressão em torno da atmosférica. Este processo produz um pó que contém entre 20-40% de nanotubos, em massa.

A empresa forneceu tanto nanotubos multi-paredes (MWNT) quanto mono-parede (SWNT). Em ambos os casos eles tinham tampas nas extremidades. No caso dos nanotubos MWNT, as informações fornecidas pela empresa davam conta de que os diâmetros estavam em torno de $15nm$, com comprimentos entre 0.5 e $10\mu m$. Segundo estas mesmas informações, no caso dos SWNT, os diâmetros estavam em torno de $1.5nm$.

A aparência macroscópica das amostras de MWNT e SWNT diferia muito. Os MWNT apresentavam-se como um pó negro, sendo que, segundo a empresa, este tinha sido moído e peneirado para formar partículas de até $50\mu m$. No caso do SWNT a amostra apresentava uma aparência de feltro, bastante fino e frágil, desmanchando facilmente durante a manipulação.

A caracterização da emissão de elétrons dependia da fixação dos MWNT e SWNT num suporte que pudesse ser preso ao porta amostras do sistema de medida.

Algumas amostras de MWNT já vieram da empresa numa folha de alumínio. Segundo a empresa, o procedimento de fixação foi o seguinte: uma lâmina de alumínio recebia uma fina camada de cola condutora, e o material do MWNT em pó era espalhado uniformemente sobre esta camada, até uma situação em que um recobrimento denso fosse formado. Estas folhas de alumínio eram coladas, então, no porta amostras do sistema. Outras amostras de MWNT vieram na forma de pó e, por isso, puderam ser observadas facilmente no microscópio de transmissão.

As amostras de SWNT foram fornecidas pela empresa na forma de "feltro", como já comentado. Estes "feltros" foram então colados por este autor sobre uma lâmina de alumínio, usando cola condutora.

"Recobrimento" dos nanotubos com *diamond-like*

Um dos aspectos deste trabalho que resultou numa inovação foi a obtenção de emissão de elétrons em campos mais baixos, pela deposição de *diamond-like* sobre as amostras de MWNT, preparadas como descrito anteriormente [86].

O *diamond-like* é uma forma amorfa de carbono, com alto índice de ligação sp^3. Como discutido no capítulo 1 e verificado no capítulo 4, o recobrimento de um metal com *diamond-like* pode diminuir o campo elétrico necessário para a emissão. Foi este fato que motivou o estudo do recobrimento de nanotubos com *diamond-like*. Talvez o termo "recobrimento" não seja totalmente adequado para descrever o processo, pois, dadas as pequenas dimensões dos nanotubos, dificilmente o filme formar-se-á uniformemente ao longo do relevo. O fato é que utilizando uma amostra de controle foi possível medir a espessura do filme de *diamond-like* depositado sobre uma superfície plana, verificando-se que esta espessura era da ordem de $20nm$, ou

seja, da mesma ordem de grandeza do diâmetro dos nanotubos.

O *diamond-like* utilizado foi produzido pelo processo MePIIID (já desrito na seção 3.1.2), utilizando um catodo de grafite como fonte de carbono. No caso do recobrimento do MWNT, os parâmetros utilizados para a deposição do *diamond-like* foram: pressão de base de $10^{-6}\,Torr$; $5\,ms$ de duração do arco; polarização da amostra com uma tensão de $-2\,kV$ pulsada em $125\,kHz$ (1/4 de pulso *on*, 3/4 *off*). O material produzido nestas condições tem em torno de 40% de conteúdo sp^3 e densidade de $2,6\,g\,cm^{-3}$, sendo isento de hidrogênio [86]. A ausência de hidrogênio no *diamond-like* poduzido por MePIIID é uma das principais características deste processo, e isto contrasta com filmes de carbono obtidos por processos CVD, que normalmente utilizam hidrocarbonetos como precursores.

O equipamento MePIIID utilizado neste trabalho encontra-se no *Lawrence Berkeley Lab*, nos E.U.A., estando uma versão atualizada deste equipamento disponível no Departamento de Física Aplicada do Insituto de Física da USP.

3.2 Caracterização das Amostras

Nesta seção serão descritos os métodos e equipamentos utilizados para a caracterização das amostras, tanto no caso de membranas emissoras, como no caso dos nanotubos emissores.

Entre as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho estão a microscopia eletrônica de varredura, a microscopia eletrônica de transmissão e a microanálise por EDS, entre outras. São técnicas convencionais, que neste trabalho não serão detalhadas, dada a extensa literatura disponível.

Além das técnicas citadas, utilizou-se também neste trabalho a técnica de *Photoemission Electron Microscopy* ou PEEM, para a visualização dos pontos (*spots*) de emissão numa membrana de diamante. Esta técnica merece uma breve descrição aqui, por tratar-se de assunto um pouco mais específico.

Finalmente, o aspecto mais importante a ser descrito aqui é a metodologia de medida de emissão de elétrons. Esta metodologia baseia-se num sistema operando em ultra-alto vácuo, contando com fontes de alta tensão para a indução da emissão, e dispondo de instrumentação para a medição e digitalização da corrente.

A seguir são descritas em detalhes a técnica PEEM e a metodologia de medida da emissão de elétrons.

3.2.1 *Microscopia por foto-emissão de elétrons*

A microscopia por foto-emissão de elétrons(*photo emission electron microscopy* ou PEEM) é uma técnica para a formação de imagens eletrônicas que se utiliza de lentes de um microscópio eletrônico de transmissão, mas que prescinde de um feixe eletrônico para interagir com a amostra. O processo de produção de elétrons num PEEM é baseado na incidência de um feixe de fótons oriundos do anel de um síncroton,

no caso, o *Advanced Light Source*, ALS, do *Lawrence Berkeley Laboratory*, E.U.A. Estes fótons, na faixa de raio-X, com $350\,eV$, incidem sobre a amostra, produzindo elétrons por efeito fotoelétrico. A área iluminada fica em torno de $50\mu m \times 50\mu m$ e o fluxo luminoso por volta de 10^{11} fótons por segundo. Outros PEEMs não se utilizam de luz síncrotron, mas de fontes convencionais de radiação.

Os elétrons produzidos pelo efeito fotoelétrico entram na óptica do microscópio eletrônico sendo acelerados por um campo elétrico entre esta óptica e a amostra. A partir daí uma imagem é produzida. O contraste desta imagem está relacionado com a topografia da amostra e com as propriedades da função trabalho de ponto a ponto. Quando o PEEM está produzindo imagens pela incidência de fótons, diz-se que ele está em *modo fotoemissão*, mas esta não é a única forma de obtenção de imagens.

Se a fonte de luz for obstruída e um potencial positivo for aplicado na lente objetiva eletrônica, em relação à amostra, então será possível produzir imagens cujo constraste vai realçar os *spots* de emissão. Esta condição de operação é denominada *modo emissão de elétrons*.

A comparação entre a imagem de fotoemissão com a de emissão de elétrons, de um mesmo ponto da amostra, permite identificar a localização dos *spots* de emissão com relação à topografia.

O campo elétrico máximo no PEEM pode chegar a $20\,V/\mu m$ mas para evitar descargas não foi ultrapassado o limite de $10\,V/\mu m$.

3.2.2 Medição da corrente de emissão em modo diodo

Uma das principais atividades no estudo da emissão de elétrons é o levantamento da curva de corrente por tensão ($I \times V$), para uma configuração diodo. A configuração diodo, como já falado no capítulo 1 é aquela na qual o anodo é posicionado paralelamente à superfície do catodo, sem a intermediação de uma grade.

Sistema de vácuo

A medição de emissão tem que ser realizada dentro de uma câmara de alto vácuo. Em geral, uma pressão adequada de medida fica em torno de 10^{-9} até $10^{-6}\,Torr$ sendo que, quanto menor este valor da pressão, menor a influência dos gases adsorvidos na superfície.

A necessidade de trabalhar em vácuo resulta de três fatores principais: (i) aumentar o livre caminho médio, para que um elétron produzido no catodo consiga chegar no anodo sem interagir com as partículas de gás residual, (ii) diminuir a chance de descargas pela ionização do gás, reduzindo a produção de dano nos emissores e garantindo que a corrente medida é de emissão, e não de descarga, (iii) e diminuir a quantidade de gases adsorvidos na superfície, reduzindo alterações na função trabalho que mascarem as propriedades de emissão da superfície limpa. Veja que os fatores (i) e (ii) podem ser facilmente atingidos com uma pressão na faixa de alto

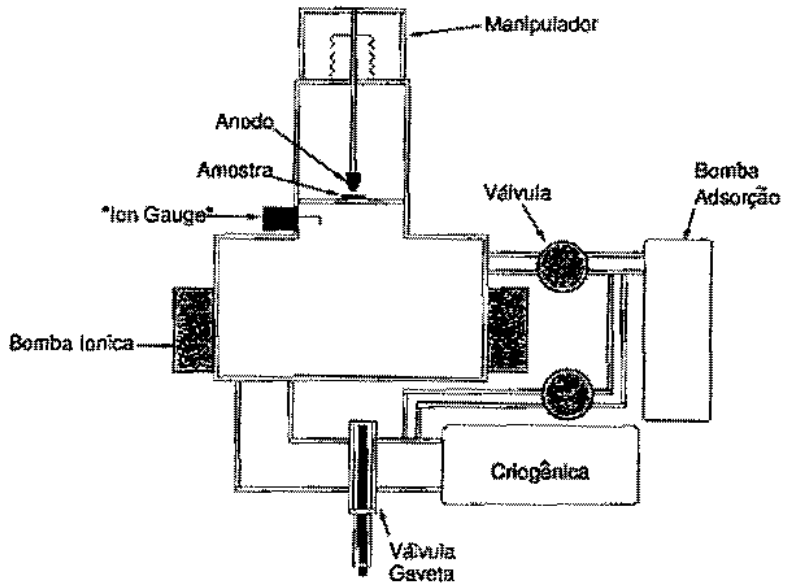

Figura 3.7: Diagrama esquemático do sistema de vácuo utilizado para medir as correntes de emissão.

vácuo (até 10^{-6} *Torr*). Aliás, o livre caminho médio do elétron para uma pressão de 10^{-3} *Torr* já é diversas vezes superior aos espaçamentos normalmente presentes entre anodo e catodo. O fator (iii), no entanto, demanda pressões na faixa de ultra-alto vácuo para ser conseguido. No que se refere ao fator (ii), é preciso ressaltar que é justamente o fenômeno de emissão de elétrons que dá início às descargas [135], porque ocorre dessorção estimulada por emissão, aumentando significativamente a pressão local.

O sistema de vácuo utilizado neste trabalho permitiu a medida de emissão de elétrons em pressões de 7×10^{-9} *Torr* até 2×10^{-8} *Torr*, que pode ser considerada uma pressão dentro da faixa de ultra-alto vácuo. Mesmo nessas pressões deve ser reconhecido que moléculas de gás estão presentes na superfície.

O sistema de medida utilizado neste trabalho encontra-se na *Material Sciences Division* do *Lawrence Berkeley Lab*, E.U.A. e a Fig. 3.7 mostra os componentes deste sistema. Sua principal característica é o fato de ser isento de óleo, já que o pré-vácuo é feito por duas bombas de adsorção, e não por bombas mecânicas. Da mesma forma, a bomba que abaixa a pressão do pré-vácuo até as pressões de alto-vácuo é criogênica, portanto também isenta de óleo. O ultra-alto vácuo é produzido por bombas iônicas. Este cuidado na escolha das bombas garante ao sistema uma maior limpeza. Outra característica do sistema é o fato da câmara utilizar *O-Rings* metálicos, sendo que o único *O-Ring* não metálico é o da porta da câmara. As válvulas são tipicamente de ultra-alto vácuo, com selagem metal/metal, fato que obriga controlar o torque aplicado a cada nova operação de fechamento da válvula. A medida de pré-vácuo é feita por meio de um *Pirani* e a medida de ultra-alto vácuo por meio de um *Ion Gauge*.

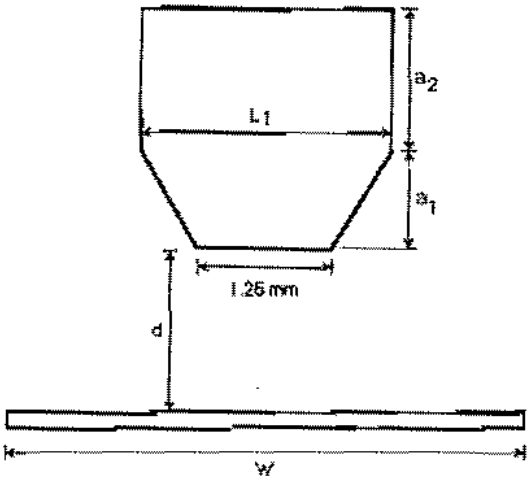

Figura 3.8: Diagrama esquemático do sistema de anodo-catodo utilizado para medir as correntes de emissão (com $L_1 = 2,7mm$, $a_1 = 2,3mm$ e $a_2 = 4,8mm$). O cone truncado é o anodo e a superfície plana o porta amostras onde fica fixado o catodo.

O pré-vácuo produzido pela bomba de adsorção chega ao nível da pressão de vapor da água. A partir daí a válvula gaveta da bomba criogênica é aberta e as bombas de adsorção são isoladas do sistema. O sistema passa a ser bombeado pela criogênica até uma pressão de $10^{-6}\,Torr$, a partir da qual as bombas iônicas são acionadas. No momento em que a pressão chega por volta de $10^{-7}\,Torr$, a válvula gaveta da bomba criogênica é fechada, e o bombeamento passa a ser feito exclusivamente pelas iônicas. Neste estágio, após um período de 2 dias de bombeamento, pressões entre 7×10^{-9} e $2 \times 10^{-8}\,Torr$ são conseguidas.

Sistema anodo-catodo

Dentro do sistema de vácuo existe um porta amostras para a colocação do material que emitirá elétrons. Acima deste porta amostras fica o anodo que coletará os elétrons. Este anodo é preso a um sistema suspenso por "sanfonas", que externamente está ligado a uma mesa posicionadora $x-y-z$. Os controles $x-y$ desta mesa permitem posicionar o anodo sobre qualquer ponto da amostra, sem a necessidade de quebrar o vácuo. Da mesma forma, o controle z permite determinar a distância entre o anodo e o catodo com precisão em torno de $5\,\mu m$. A mesa dispõe também de um sistema de prumo, de forma que o paralelismo entre o anodo e o catodo possa ser ajustado. Os controles $x-y$ permitem posicionar o anodo dentro de uma região de 1 polegada de diâmetro. A precisão no posicionamento z, ou seja, a distância d na Fig. 3.8, foi verificado usando um "relógio de torneiro".

A Fig. 3.8 traz uma representação do sistema anodo-catodo. Como se vê, a extremidade do anodo é um cone truncado, cujo diâmetro menor é $1,25\,mm$. O

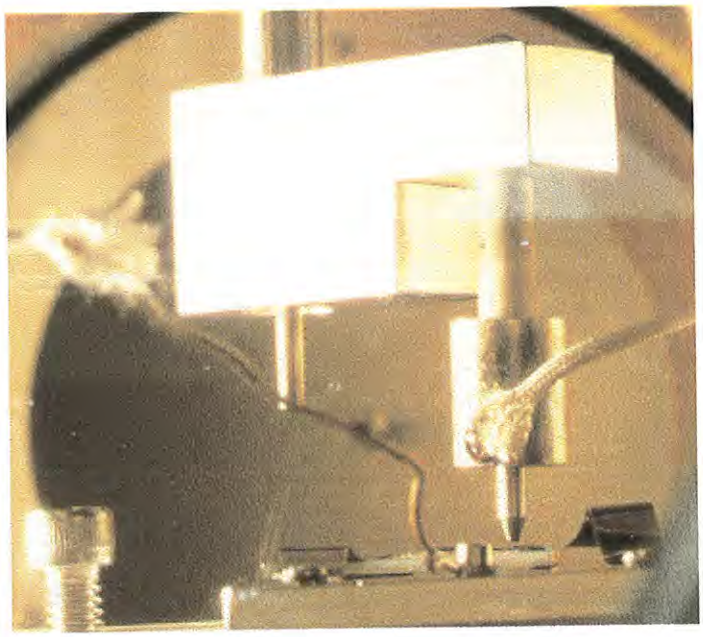

Figura 3.9: Foto do anodo dentro da câmara de medida de emissão de elétrons.

suporte do catodo é uma mesa de alumínio com um sistema de presilhas para a fixação da amostra. A Fig. 3.9 traz uma foto do sistema catodo-anodo. Nesta foto são vistos os fios condutores que permitem a aplicação do potencial que produzirá a emissão. Este potencial tem que estar isolado da câmara, e é preciso garantir que para distâncias grandes entre anodo e catodo, nenhuma corrente de emissão ocorra, porque de outra forma a emissão medida seria a de outros componentes do sistema.

No que diz respeito a correntes residuais, não foi observada nenhuma corrente resultante do *Ion Gauge*. De qualquer forma, este foi sempre desligado durante o período de medida.

Fonte de tensão e aquisição de dados

A amostra precisa receber uma tensão negativa com relação ao anodo, para que os elétrons sejam emitidos. Uma forma de fazer isso é aplicar uma tensão diretamente de uma fonte de alta tensão. No entanto, não é aconselhável ligar diretamente os terminais da fonte de tensão ao anodo e ao catodo, porque nesta situação, se um curto ou descarga ocorrer, a fonte produzirá uma corrente cujo limite máximo é muito alto. Uma situação como esta não é desejável porque põe em risco o amperímetro que mede a corrente de emissão, e também a amostra, já que densidades de corrente muito altas podem destruí-la. É por causa deste risco de curto, existente devido a erros de posicionamento do anodo e a descargas produzidas por desgaseificação, que um resistor de alto valor é colocado em série com o amperímetro. O valor desse resistor é definido de forma que numa situação de curto, a corrente fique limitada no nível mais alto da faixa selecionada no amperímetro. Do ponto de vista da curva

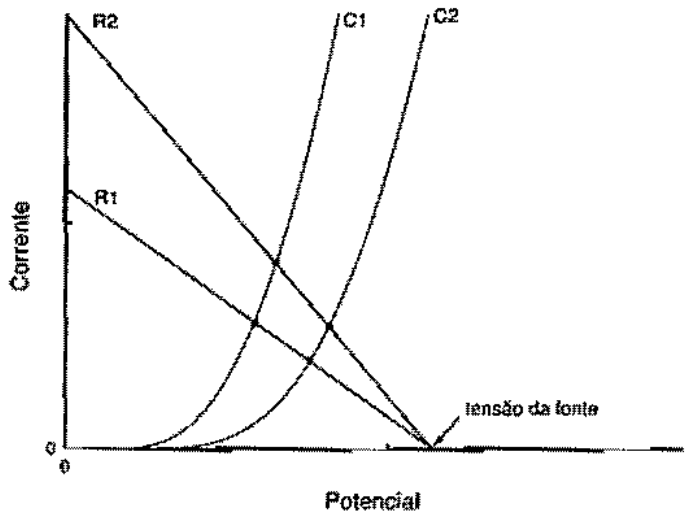

Figura 3.10: Um resitor em série com o emissor promove um efeito de estabilização passiva.

$I \times V$, a existência de um resistor em série obriga a subtração da queda de tensão neste resistor dos dados obtidos, ou seja, é preciso levar em conta a reta de carga do resistor.

Um outro fato positivo da colocação de um resistor em série com o circuito está no fato de ele promover uma estabilização passiva da corrente. Como se verá adiante, as amostras emissoras de elétrons têm um comportamento bastante instável, dependente tanto dos gases adsorvidos, quanto das alterações promovidas pela própria emissão. Este comportamento instável pode ser entendido como uma variação nos parâmetros da curva de Fowler-Nordheim, que provoca uma mudança na posição desta curva. As curvas $C1$ e $C2$ da Fig. 3.10 representam a mudança nas condições de emissão de uma mesma amostra. Na figura são vistas também duas retas de carga $R1$ e $R2$, para duas resistências em série diferentes. Percebe-se que a mudança no valor da corrente medida, quando o comportamento de emissão altera-se da curva $C1$ para a curva $C2$, é menor para uma resitência em série maior. Esta é a estabilização passiva promovida pela resistência em série. Resistores em série são utilizados também em *displays*, para melhorar a estabilidade de emissão, como aliás já foi comentado no caítulo 1, e o princípio é o mesmo.

Amperímetro e fonte são ligados a um computador PC, por uma interface GPIB no caso da fonte, e por um conversor AD no caso do amperímetro, ambos controláveis por *LabView*. Através deste procedimento, é possível levantar as curvas $I \times V$ automaticamente, já que fez parte deste trabalho a elaboração de um programa em *LabView*, com o objetivo de automatizar as medidas.

Curvas de *aproximação*

O capítulo 4 refere-se em grande parte ao levantamento de curvas (ou retas) de aproximação (*approach*). Portanto cabe aqui descrever o que são, já que elas dizem respeito à metodologia de medida da emissão de elétrons no modo diodo.

Com o equipamento descrito nas seções anteriores deste capítulo é possível levantar as curvas $I \times V$ para diferentes distâncias d, num mesmo ponto da amostra. A Fig. 3.11 traz 3 exemplos de curvas $I \times V$ obtidas para 3 distâncias diferentes. Como se vê na figura, à medida que o anodo vai ficando mais distante do catodo, a curva $I \times V$ vai se deslocando para a direita, indicando que tensões mais altas são necessárias para produzir a mesma corrente.

Definindo arbitrariamente uma dada corrente, que aqui será denominada *corrente de threshold* I_T (gatilho), pode-se facilmente determinar qual foi a tensão necessária para produzí-la. Se o sistema anodo-catodo puder ser considerado aproximadamente como um capacitor plano, então a tensão necessária para produzir I_T em função da distância deve ser uma linha reta num gráfico linear. A inclinação desta reta indica, então, o campo elétrico E_T necessário para produzir a corrente I_T.

Este procedimento pode ser repetido para vários valores de I_T, produzindo os valores de E_T correspondentes. O conjunto de dados $I_T \times E_T$, assim obtidos, vai se comportar como uma reta num diagrama de Fowler-Nordheim, se o fenômeno de emissão for induzido por campo elétrico.

Uma outra forma de determinar o comportamento da corrente de emissão em função do campo elétrico é utilizar a *curva de aproximação* (*approach*) para calibrar as distâncias entre o anodo e o catodo. Assim pode-se dividir os dados de tensão de cada curva IxV pela respectiva distância obtida da calibração (dada pelo ponto de intersecção entre a curva de aproximação e o eixo das abscissas). A Fig. 3.11 ilustra bem este procedimento.

A seguir, será discutido se o sistema anodo-catodo utilizado neste trabalho pode ser considerado como um capacitor plano.

Efeito do tamanho limitado do anodo

Certamente, se as distâncias entre anodo e catodo forem bem pequenas, o sistema pode ser considerado como um capacitor plano. A questão é justamente saber até que distância esta consideração é válida.

Para obter uma idéia deste valor, a equação de Laplace foi resolvida utilizando a geometria da Fig. 3.8 como condição de contorno. O método de solução da equação de Laplace escolhido foi o de elementos finitos, já descrito no Capítulo 2.

Como comentado naquele capítulo, o método de elementos finitos necessita de um contorno fechado para ser aplicado, requerendo a definição de fronteiras artificiais ao problema. Seguindo os passos do Capítulo 2, estudaram-se as distâncias para as quais estas fronteiras artificiais não influenciavam demasiadamente o resultado. No caso da largura da região (distância entre as fronteiras verticais, mostrada na Fig. 3.12), foi determinado um valor de $w = 2 \times 3600\,\mu m$ (w está definido na

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 363
ex. 1

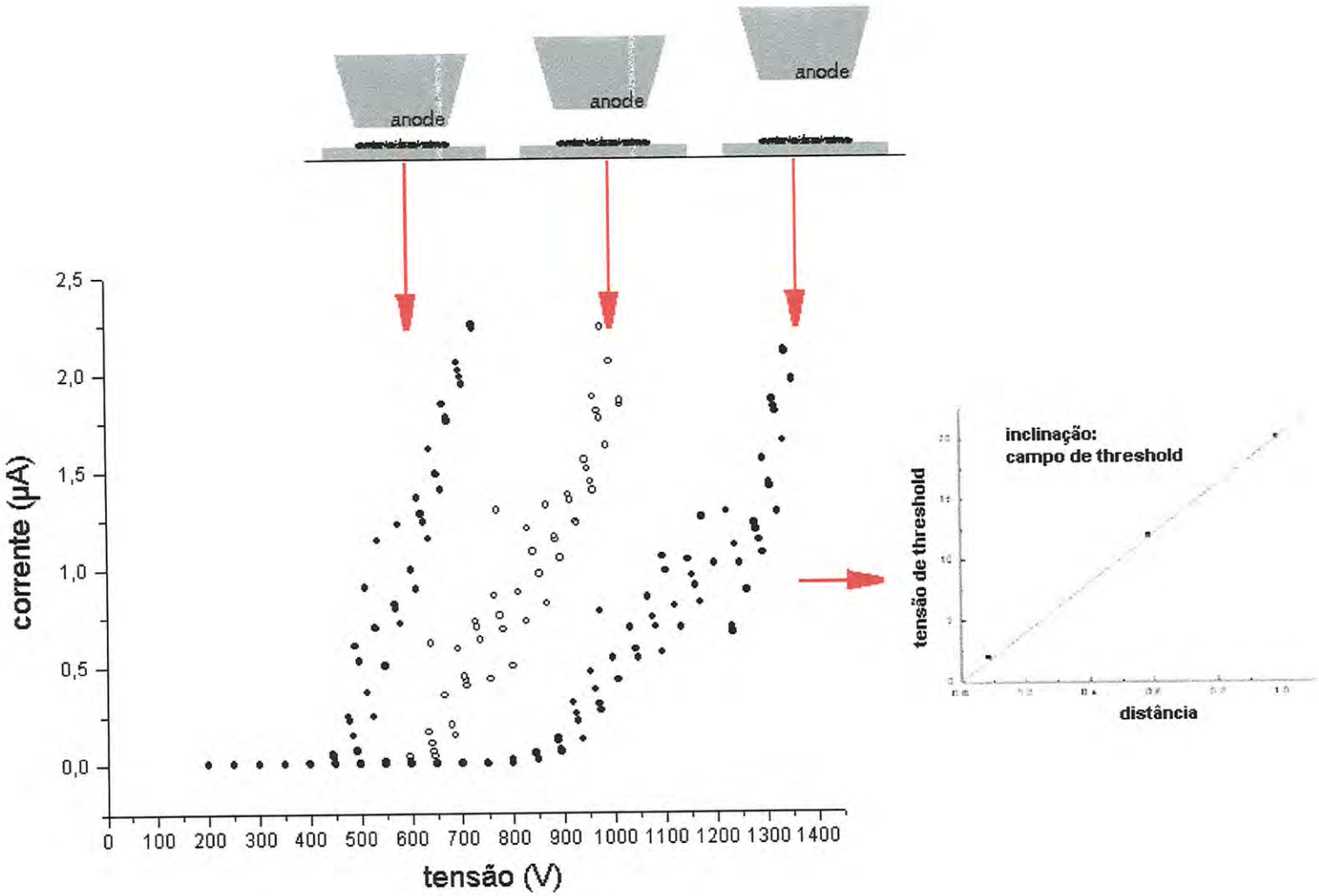

Figura 3.11: Procedimento para a obtenção das *curvas de approach*.

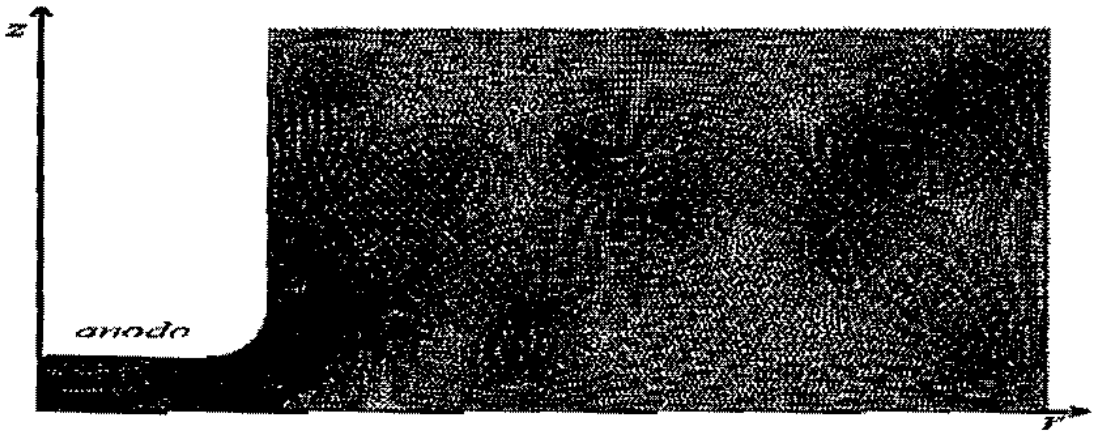

Figura 3.12: Malha utilizada para o cálculo do potencial no sistema anodo-catodo, utilizando elementos finitos.

Fig. 3.8). A altura da região de cálculo foi delimitada por uma fronteira distante $(1300 + d)\,\mu m$ do catodo, onde d é a distância entre o catodo e o anodo. Foram definidas 25 distâncias d, partindo de $2\,\mu m$ até $1300\,\mu m$, de forma a caracterizar o comportamento da *tensão de threshold* com relação à distância anodo-catodo.

A Fig. 3.12 mostra uma das malhas utitilizadas para o cálculo do campo elétrico na superfície da amostra. Na figura o anodo está posicionado à distância de $100\,\mu m$ do catodo. Como se vê, o problema tem simetria cilíndrica, permitindo uma solução para $r > 0$, independente da coordenada ϕ (azimutal).

A tensão de anodo necessária para produzir um campo elétrico de $1V/\mu m$ no centro do catodo foi encontrada para cada uma destas 25 distâncias d. Os dados obtidos estão representados na Fig. 3.13, pelas bolas pretas. Como se vê, à medida em que o anodo se afasta da amostra, o potencial aplicado para produzir um campo elétrico constante no centro da amostra deve crescer mais rapidamente do que num capacitor infinito.

No entanto o fato de o campo elétrico ficar constante no centro do catodo não implica dizer que a corrente emitida será constante. Isto porque o campo elétrico na amostra depende de r (ver Fig. 3.12), e a corrente total emitida deve ser dada pela integral da densidade de corrente com relação a r, que por sua vez é dada pela equação de Fowler-Nordheim. Na Fig. 3.14 é mostrado o campo elétrico no catodo em função de r. Como se vê, o formato da curva varia bastante à medida que o anodo se afasta. Usando o método numérico de Newton-Raphson foi possível determinar o potencial necessário para a integral da equação de Fowler-Nordheim fornecer uma corrente de threshold de I_T. As bolas brancas da Fig. 3.13 representam o potencial necessário para produzir uma I_T de $10^{-8}\,A$, numa amostra com função trabalho efetiva de $0,05\,eV$. Pode-se concluir que usando a condição da corrente I_T para definir o potencial de anodo, este cresce mais rapidamente do que usando o critério do campo elétrico no centro do catodo. Isto se dá porque, à medida que o anodo se afasta, as curvas de densidade de corrente de emissão em função de r

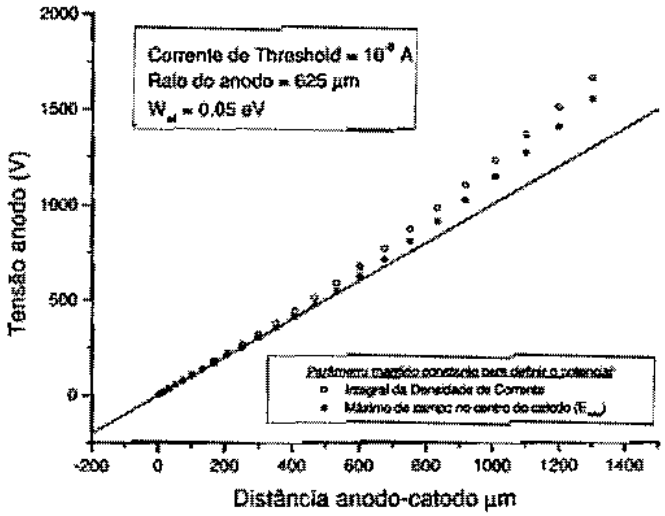

Figura 3.13: *Curvas de aprozimação* caculadas para a geometria do sistema anodo-catodo, utilizando os critérios de corrente I_T (círculos brancos) e de campo no centro do catodo E_{max} (círculos pretos).

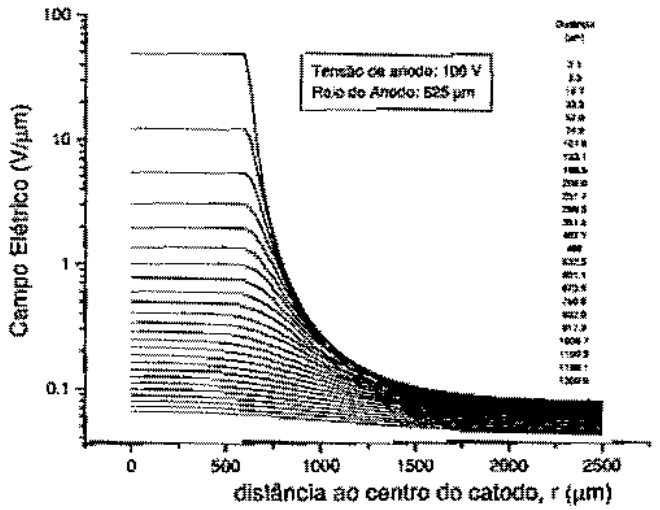

Figura 3.14: Campo elétrico em função da posição r no catodo, para diversas distâncias entre anodo e catodo.

apresentam um largura à meia altura menor.

Um comentário se faz necessário sobre a escolha do valor da função trabalho para o cálculo da Fig. 3.13. O valor $0,05\,eV$ está 10^2 vezes abaixo do normalmente aceito para metais. O fato é que esta escolha foi arbitrária, para que a curva da figura se aproximasse da reta identidade. Mas esta arbitrariedade será justificada a seguir.

Os resultados experimentais apresentados no capítulo 4 mostram que, se for desconsiderado o fator de amplificação do campo para os nanotubos SWNT, a inclinação do diagrama de Fowler-Nordheim para a emissão destes nanotubos fornecerá uma função trabalho de $0.034\,eV$. Este tipo de função trabalho, calculada para uma situação hipotética na qual a geometria dos emissores é desconsiderada, recebe o nome de *função trabalho efetiva*. Uma outra forma de ver que o valor escolhido para a função trabalho efetiva tem apoio na realidade está no fato de o campo elétrico, necessário para produzir uma corrente de $I_T = 10^{-8}A$, ser bastante próximo de $1\,V/\mu m$ para o caso de SWNT, e este assunto é tratado em detalhes no capítulo 4.

Da Fig. 3.13 pode-se concluir que o campo elétrico no sistema anodo-catodo pode ser calculado da mesma forma que num capacitor plano, com uma precisão aceitável, pelo menos para distâncias menores do que $500\,\mu m$.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos pela aplicação das caracterizações descritas no capítulo anterior, sendo que estes resultados estão divididos em dois grupos principais: o primeiro grupo trata da emissão por nanotubos, e o segundo da emissão por membranas porosas de diamante. Os resultados de nanotubos foram escolhidos como os primeiros a serem apresentados uma vez que eles serão utilizados como base de comparação para os resultados de emissão por membranas de diamante.

4.1 Emissão por nanotubos

Uma parte importante deste trabalho diz respeito ao estudo da emissão de elétrons por nanotubos de carbono, pela atualidade do tema e pela sua importância tecnológica, como identificadas no capítulo 1. Foram estudados dois tipos de materiais: os nanotubos multi-paredes (MWNT - *multi wall nanotubes*) e os nanotubos mono-parede (SWNT - *single wall nanotubes*). As características gerais destes dois tipos de materiais já foram descritas no capítulo 1, cabendo aqui relembrar que nanotubos são constituídos de "folhas" de espessura monoatômica de grafite dobradas sobre si mesmas. Desta forma, estas folhas formam tubos, sendo que os MWNT diferem dos SWNT por conta dos primeiros serem constituídos de múltiplas folhas dobradas sobre si mesmas, formando tubos concêntricos de grafite, enquanto os SWNT constituem-se de apenas uma folha dobrada sobre si mesma [136]. Frequentemente estas folhas monoatômicas recebem o nome de *grafenes* [82, pág. 4]. Os MWNT e os SWNT podem ser classificados ainda segundo o tipo de terminação, ou seja, se eles são tampados ou não na extremidade. A forma de enrolar o *grafene* também fornece diferentes nanotubos, sendo possível encontrá-los na forma *armchair*, *zigzag* ou *chiral*, mas este aspecto não será explorado aqui.

O estudo aqui apresentado refere-se basicamente aos seguintes tipos de resultados:

- caracterização morfológica dos nanotubos realizada por microscopia eletrônica

de varredura e de transmissão.

- caracterização das propriedades de emissão dos dois tipos de nanotubos, por meio do levantamento da curva de corrente X tensão em vácuo.
- caracterização da estabilidade de emissão dos nanotubos, em vácuo

4.1.1 Morfologia dos nanotubos

O conhecimento da geometria presente na extremidade de um nanotubo é de muita importância para determinar qual é o fator de amplificação do campo eletrostático na ponta do mesmo. Esta geometria pode ser diretamente observada por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês). Muitos autores já realizaram anteriormente este tipo de caracterização, ressaltando-se Iijima et al. [81]. As características geométricas dos nanotubos variam muito, e mesmo amostras de pó de um mesmo tipo apresentam grandes variações no diâmetro externo do tubo e no formato da tampa. Portanto, é de extrema importância tentar conhecer, para uma dada amostra, qual a geometria dominante ali presente, e por isso a importância de observá-la no TEM.

Neste trabalho obtivemos imagens de nanotubos por microscopia de transmissão, utilizando preparação tipo pó, fixado em uma micrograde. Com esta técnica pode-se garantir que extremidades de nanotubos sejam observáveis, já que algumas delas, por uma questão estatística, ficam expostas nas aberturas das micrograde.

A Fig. 4.1 mostra a extremidade de um MWNT obtido do mesmo material usado para formar as amostras de emissores. Esta imagem evidencia uma típica forma de nanotubo MWNT, conhecida como *bill-like termination* [136, pág. 95]. Percebem-se 3 partes na figura citada: um trecho de $20nm$ de diâmetro constante, um trecho de transição onde o diâmetro diminui à medida que se chega perto da extremidade, e um outro trecho de diâmetro constante da ordem de $6nm$. Este tipo de terminação ocorre quando a estrutura atômica dos grafenes que formam o nanotubo apresenta um pentágono na intersecção entre o trecho de diâmetro maior e o trecho de transição, e um heptágono na intersecção entre o trecho de transição e o trecho de diâmetro menor. Tanto o pentágono quanto o heptágono entram na estrutura substituindo um hexágono da estrutura original. Este fenômeno tem que se repetir, naquela região, em todos os grafenes que formam o nanotubo. O que se observa na Fig. 4.1 é uma mudança no diâmetro do nanotubo justamente provocada por esta deformação, como se ali estivesse presente uma "costura"para a redução do diâmetro, como mostrado na Fig. 4.2. Nesta figura é representado um plano do grafite no qual é feito um "corte" triangular (triângulo cinza), e posteriormente são unidas as duas laterais deste triângulo. Note que o hexágono preto, no centro, transforma-se em pentágono após o corte e a união das laterais do triângulo.

Outro aspecto evidente na Fig. 4.1 é a tampa na extremidade. As amostras de nanotubos observados neste trabalho por microscopia eletrônica apresentavam tampas.

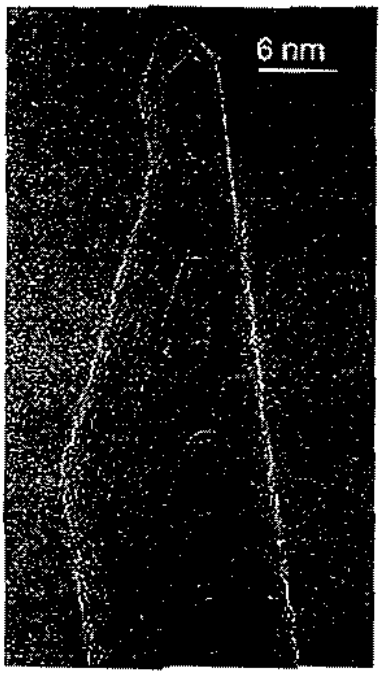

Figura 4.1: Terminação de um nanotubo MWNT do tipo *bill-like*.

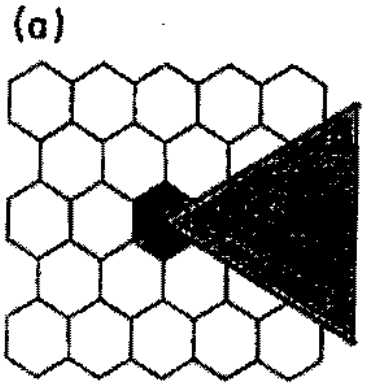

Figura 4.2: Diagrama esquemático de um plano de grafite que tem um de seus hexágonos transformado em pentágono (fonte: [136]).

A Fig. 4.3 mostra outra imagem de nanotubo obtida da mesma amostra, onde pode-se ver que de fato os valores de diâmetro e as características morfológicas variam bastante de nanotubo para nanotubo de uma mesma amostra. Esta imagem mostra uma diferente distorção da geometria do nanotubo, pela qual uma protuberância aparece em sua lateral.

Os MWNT observados por TEM neste trabalho mostraram-se com diâmetros em torno de 20 nm. O comprimento dos nanotubos está estimado entre $0.5\mu m$ e $1\mu m$, mas ressalta-se que não foi possível acompanhar um nanotubo de ponta a ponta, porque trechos dele acabam sendo ocultados por superposição de outras partes do material em estudo, e do próprio porta-amostra.

Nas Fig. 4.1 e 4.3, chama atenção o fato de que as paredes individuais de *grafene* podem ser claramente discernidas uma das outras. No entanto uma camada externa mostra-se diferenciada, o que provavelmente seja um recobrimento amorfo sobre o nanotubo, típico do processo de síntese deste material.

A Fig. 4.4 mostra uma imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de uma amostra de MWNT. Nesta imagem, num aumento menor do que o da Fig. 4.3, fica evidente a presença de material filamentoso. Este fato dá uma indicação de como se agrupam os MWNT individuais, formando feixes de nanotubos. Este fenômeno de agrupamento em feixes está compatível com o que já foi observado, por exemplo, por Collins et al. em [137].

A caracterização da amostra de SWNT foi feita apenas por MEV, como apresentado na Fig. 4.5. Esta figura apresenta morfologia de um material filamentoso, típico de nanotubos [81, 138]. A afirmação de que este material contém SWNT se baseia na especificação fornecida pela empresa fabricante.

A imagem de MEV da Fig. 4.6 apresenta uma vista panorâmica de filmes formados pela fixação dos nanotubos com cola condutora, como descrito no capítulo 1. Do lado esquerdo da imagem é apresentada uma amostra de SWNT, e do lado direito uma amostra de MWNT.

No caso de SWNT, a amostra se apresenta como um feltro aveludado, naturalmente agregado, dispensando a cola condutora para que um conjunto coeso seja formado (na verdade a cola condutora, neste caso, é utilizada tão somente para aderir este feltro à superfície da folha de alumínio, como já discutido no capítulo 1).

Um aspecto que deve ser ressaltado na Fig. 4.6 é a irregularidade da superfície na preparação do filme de SWNT, com relação ao de MWNT.

4.1.2 Curva de emissão dos nanotubos

Certamente a caracterização mais tradicional com relação à emissão de elétrons por efeito de campo é o levantamento da curva I×V, como exposto no capítulo 2.

É preciso relembrar daquele capítulo que a forma mais simples de visualizar dados de emissão de elétrons é pela utilização do diagrama de Fowler-Nordheim, o qual é construído colocando os dados I×V num gráfico monolog, de modo que nas abscissas sejam expressos os dados de $1/V$ e nas ordenadas os dados de $log(I/V^2)$.

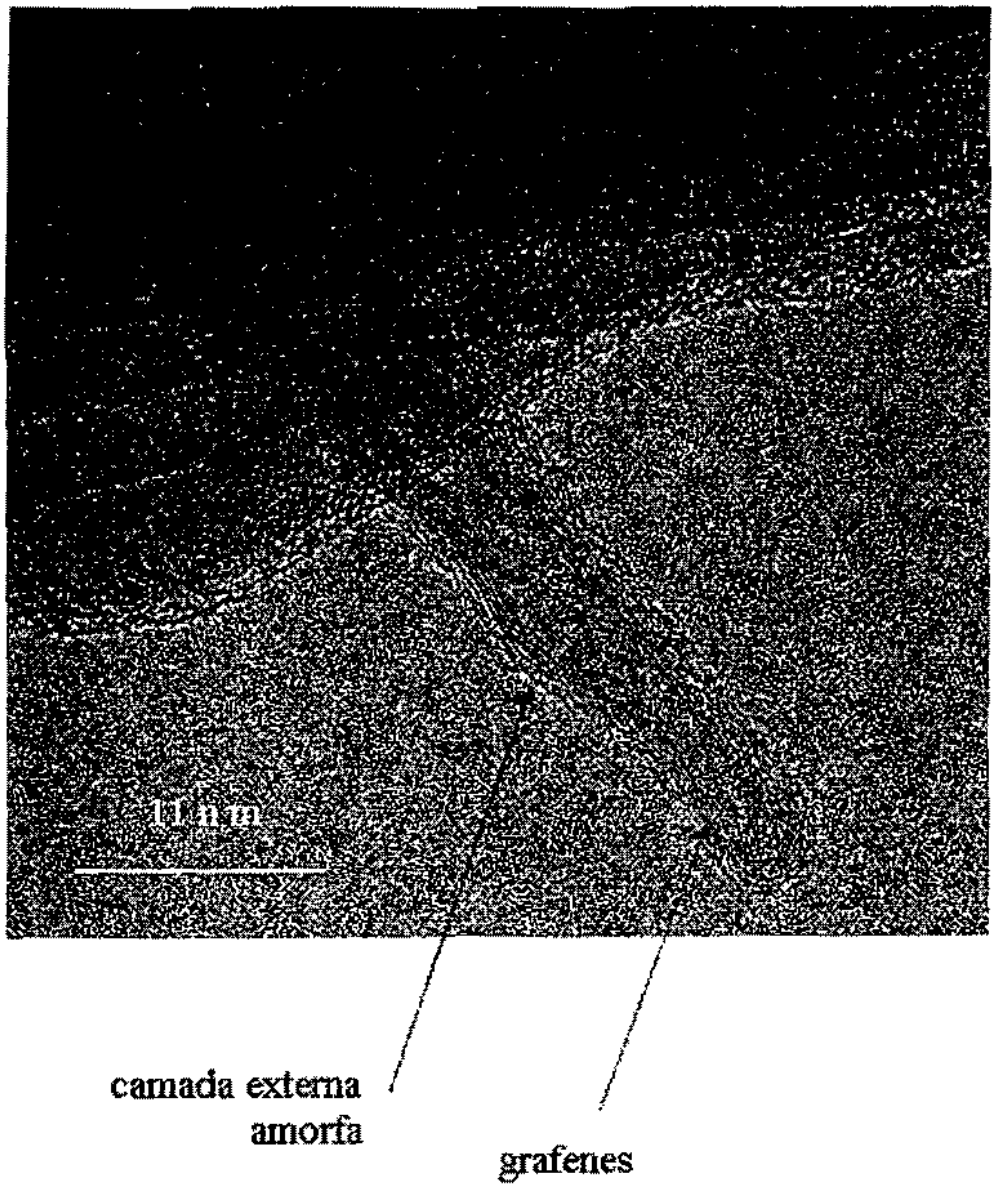

Figura 4.3: Terminação de um nanotubo MWNT.

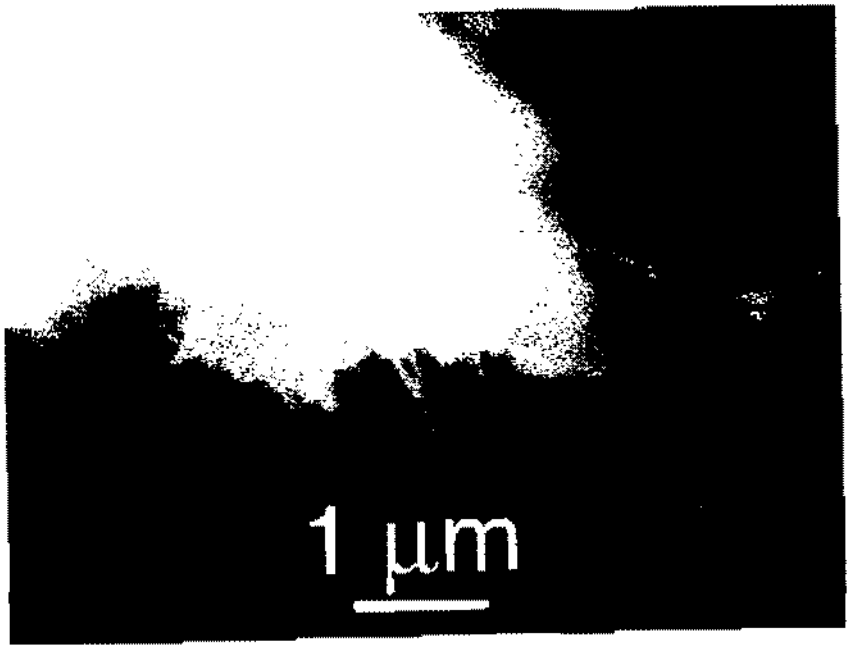

Figura 4.4: Imagem de microscopia de varredura de MWNT.

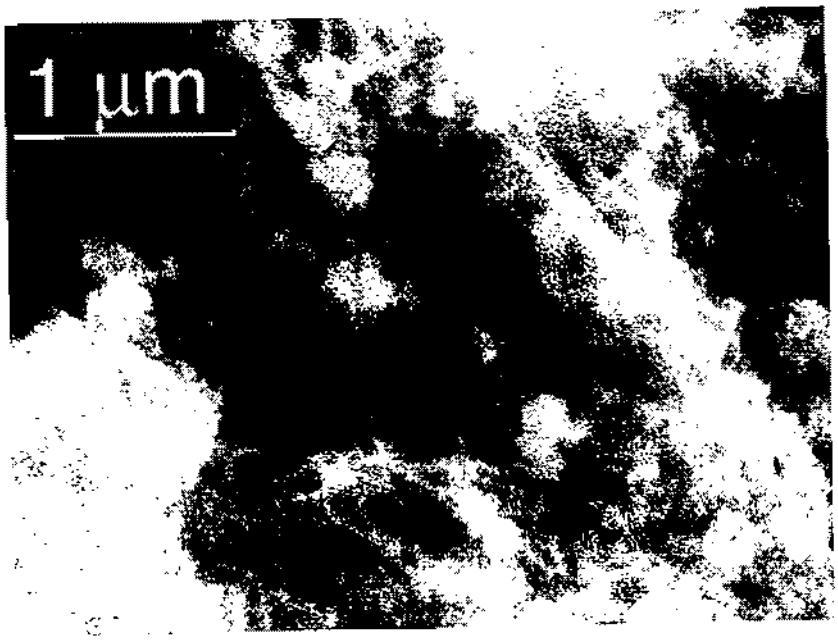

Figura 4.5: Imagem de microscopia de varredura de SWNT.

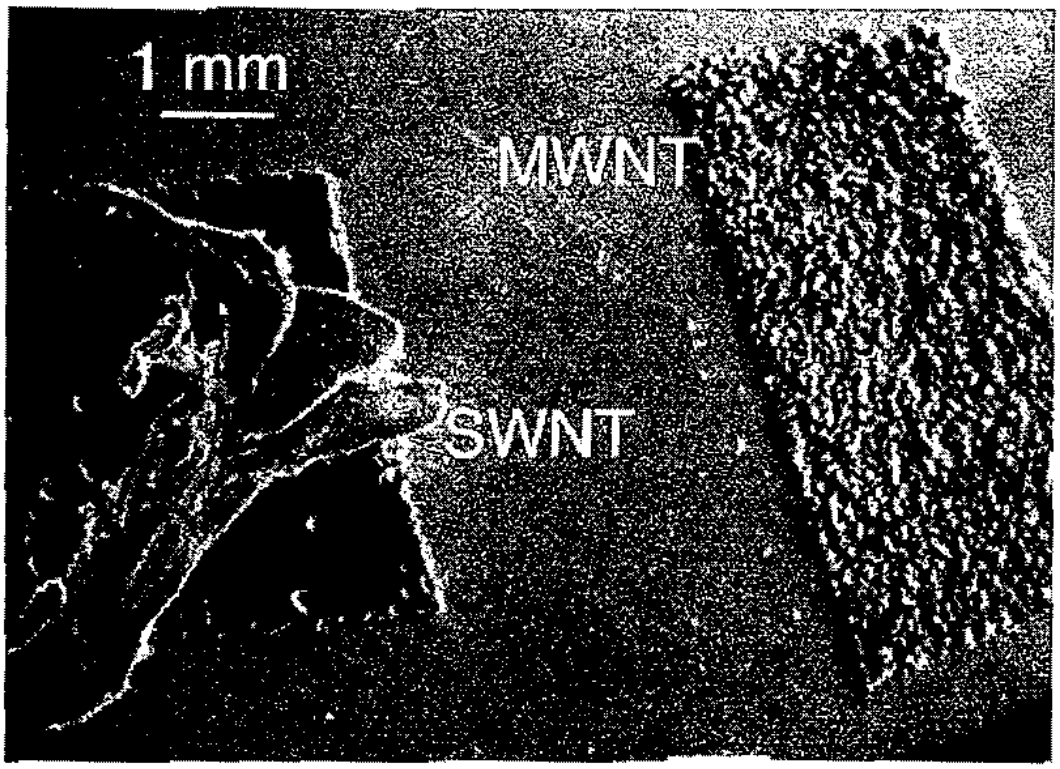

Figura 4.6: Imagem de microscopia de varredura de duas amostras: a da esquerda é de SWNT e a da direita é de MWNT.

Num diagrama assim construído, um conjunto de pontos I×V que esteja relacionado com a emissão de elétrons por efeito de campo, mostrar-se-á como uma reta. Os coeficientes angular e linear desta reta permitem conhecer melhor o comportamento de emissão da amostra, mas não todos os parâmetros da equação de Fowler-Nordheim, a saber: a área de emissão, o fator de amplificação do campo e a função trabalho [8, pág. 93].

Embora existam métodos para estimar estas três grandezas, a abordagem utilizada aqui não procura determinar a função trabalho efetiva, mas comparar as propriedades de emissão entre diferentes amostras usando o campo de *turn-on*, que é o valor do campo elétrico acima do qual a densidade de corrente ultrapassa $10\,\mu Acm^{-2}$ [87]. Esta definição tem caráter arbitrário, e será referida como E_{TO}.

Conforme descrito no Capítulo 3, uma outra forma de comparar diferentes resultados de emissão é definir arbitrariamente uma corrente de *threshold* e medir o valor do campo elétrico necessário para atingí-la. A corrente de *threshold* é frequentemente escolhida como sendo $10^{-8}A$, porque valores menores do que este são de difícil medição pela superposição do ruído.

De todo jeito, a confecção do diagrama de Fowler-Nordheim é de grande importância porque é através dele que se tem uma dimensão do quanto o fenômeno em estudo segue a teoria de Fowler-Nordheim. Além disso, num diagrama de Fowler-Nordheim é possível encontrar de forma muito fácil, aproximadamente, o campo elétrico a partir do qual a corrente ultrapassou o ruído de fundo.

A forma mais direta de identificar os campos de *turn-on* e de *threshold* é traçando-se curvas I×E, ao invés de I×V, onde E indica o campo elétrico. As curvas I×E resultam do emprego do procedimento de curva de *approach*, onde curvas I×V são obtidas para diferentes distâncias entre anodo e catodo. Posteriormente, pela determinação do ponto de contato entre anodo e catodo (que *a priori* é desconhecido), a tensão referente a cada dado I×V é dividida pela respectiva distância, de onde se obtem o campo elétrico. Este procedimento considera a geometria do sistema de medida como análoga a de um capacitor plano (aspecto já discutido no capítulo 3).

A Fig. 4.7 mostra duas curvas I×E traçadas num gráfico linear, obtidas de curvas I×V. A curva rubra é referente a uma amostra de MWNT, e a curva negra é referente a uma amostra de SWNT. Este tipo de figura é elucidativo para dar uma idéia geral sobre o comportamento da corrente em função do campo elétrico. Chama-se atenção para a grande densidade de dados experimentais.

No caso de SWNT observou-se um E_{TO} de $2.3V/\mu m$, enquanto que para MWNT observou-se um E_{TO} de $2.6V/\mu m$. Uma pergunta que pode estar surgindo é como foi calculada a densidade de corrente para que o campo E_{TO} pudesse ser determinado, já que os dados da Fig. 4.7 apresentam corrente por campo elétrico, e não densidade de corrente por campo.

A densidade de corrente foi aproximada, dividindo-se a corrente medida pela área do anodo. Portanto foi considerada a densidade de corrente média no anodo, e esta deve representar, aproximadamente, a média das densidades de corrente presentes no catodo. Na verdade, esta aproximação é tanto melhor quanto mais próximo

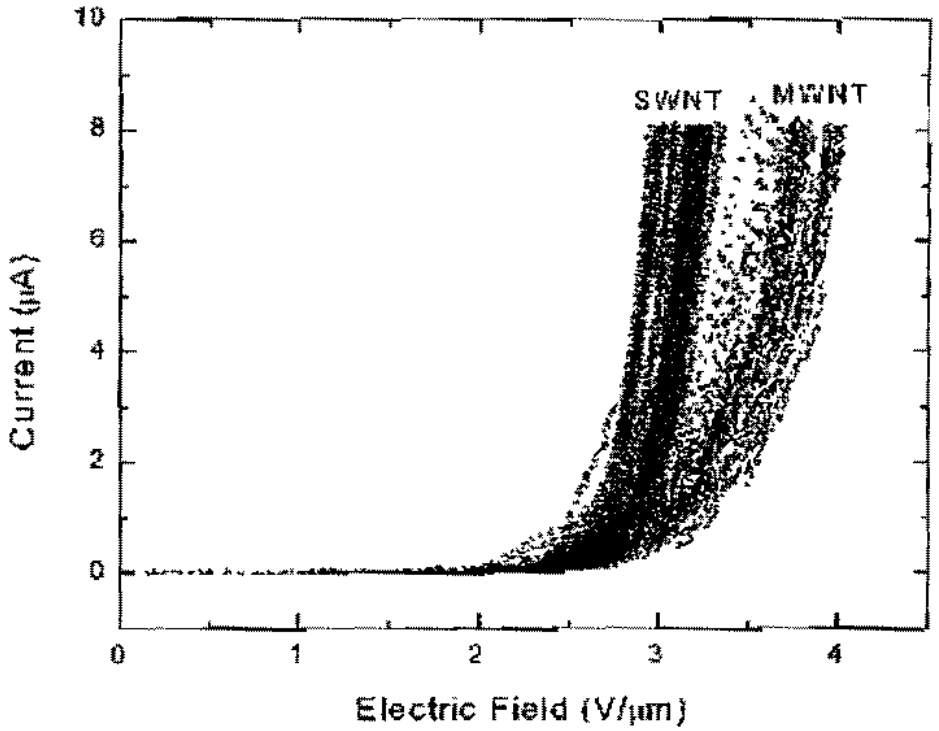

Figura 4.7: Curva de corrente por campo elétrico para amostras de SWNT e MWNT.

estiver o anodo do catodo, como já demonstrado no capítulo 3.

O espalhamento observado nas medidas de E_{TO} aqui apresentadas fica em torno de $0,5\,V/\mu m$, o que torna difícil qualquer afirmação de que um material está emitindo mais facilmente do que outro, se para esta afirmação for considerado apenas E_{TO}. Por outro lado, observando a Fig. 4.7, fica evidente que para densidades de corrente mais altas do que E_{TO}, a amostra MWNT precisa de campos maiores para emitir. Mas não está claro, pelos dados disponíveis, se esta evidência de que os SWNT emitem melhor não é simplesmente um efeito combinado da emissão deste material com a rugosidade macroscópica identificada na Fig. 4.6.

Feitas estas considerações, pode-se continuar a discussão concluindo que os valores obtidos para E_{TO} estão dentro do que já foi relatado na literatura [138, 139, 86], tanto no que diz respeito a SWNT quanto a MWNT. De fato, a literatura indica que os valores de E_{TO} para SWNT ficam entre $1,5$ a $4,5\,V/\mu m$ [138], enquanto que para MWNT, os valores ficam entre $2,3$ e $2,9\,V/\mu m$ [139, 86]. Como se vê, a faixa de valores de E_{TO} encontrada na literatura é bastante extensa.

Como descrito no capítulo de 3, um outro experimento feito durante este trabalho foi a deposição de carbono amorfo tipo diamante (*diamond-like*) sobre amostras de MWNT. Buscaram-se condições bastante controladas neste experimento, e este cuidado traduziu-se na utilização de uma mesma amostra, antes e depois da deposição do *diamond-like*. Combinando este procedimento com o cuidado de realizarem-se medições em diferentes pontos da mesma amostra, foi possível obter estatística suficiente para alicerçar a afirmação de que o *diamond-like* realmente alterou as propriedades de emissão de nanotubos, de tal sorte que, após a deposição deste material, os nanotubos passaram a emitir em valores mais baixos de campo elétrico. Este resultado está evidente na Fig. 4.8, onde são apresentadas as curvas I×E obtidas de vários pontos de uma mesma amostra, antes e depois dela sofrer deposição de *diamond-like* por processo MePIIID, conforme descrito no capítulo 3. Os dados da Fig. 4.8 foram obtidos de um total de 144 curvas I×V para cada amostra, em diferentes pontos, que posteriormente foram convertidas em curvas I×E, por meio do procedimento de curva de *approach*, da mesma forma que no caso da Fig. 4.7. Este método permitiu produzir um denso conjunto de dados I×E, sendo que o valor de E_{TO} encontrado para o MWNT sem recobrimento foi de $2,4\,V/\mu m$, enquanto que para o MWNT submetido ao tratamento com *diamond-like* foi de $1,5\,V/\mu m$, representando uma mudança evidente nas propriedades de emissão.

De posse dos valores de abscissa e ordenada de cada um dos dados, foi possível encontrar um comportamento médio de emissão para cada amostra, utilizando um processo de determinação do baricentro de áreas selecionadas. Este comportamento médio está representado na Fig. 4.8 pelos pontos grandes, que são círculos brancos no caso dos resultados de nanotubos sem *diamond-like*, e círculos pretos para os resultados de nanotubos recobertos com *diamond-like*.

Estes mesmos pontos, representantes do comportamento médio, foram traçados no diagrama de Fowler-Nordheim, mostrado na Fig. 4.9, onde se obteve um comportamento curiosamente discrepante com relação ao que seria esperado para

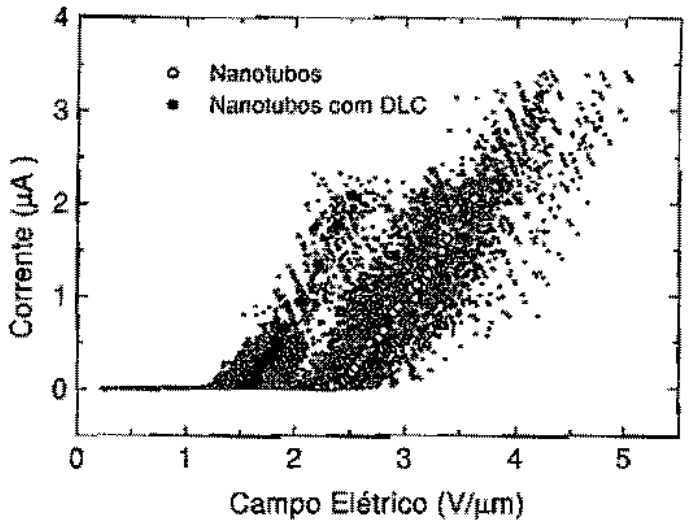

Figura 4.8: Curvas de corrente por campo elétrico para amostra de MWNT com e sem recobrimento de *diamond-like*.

emissão de campo tipo Fowler-Nordheim, ou seja, o dados desviam-se da reta para correntes altas. No entanto, este tipo de discrepância é sistematicamente observada na literatura [140], e pode estar relacionada a presença de carga espacial ou a um fenômeno de saturação de corrente [141].

Uma forma interessante de comparar a emissão entre materiais pode ser obtida traçando-se diretamente as curvas de aproximação. Como já explicado, isto é feito definindo-se um valor de *threshold* para a corrente, e determinando, a partir das curvas I×V, qual o valor de tensão necessário para obtê-lo. Este valor de tensão, a tensão de *threshold*, é então traçado em função da distância entre anodo e catodo num gráfico linear. A inclinação das retas obtidas neste gráfico determina o campo elétrico necessário para obter-se aquela corrente de *threshold* definida originalmente. Um gráfico assim é apresentado na Fig. 4.10, obtida para uma corrente de *threshold* de 10^{-8} A, na qual a melhora do comportamento de emissão para MWNT "recoberto" com *diamond-like*, com relação ao MWNT original, fica evidente. Um detalhe referente à Fig. 4.10 é que a mesma traz curvas de aproximação para diversos pontos da amostra, o que explica o espalhamento observado. Estas curvas, uma a uma, comportam-se bastante linearmente com a distância, apresentando-se como retas, como é mostrado adiante na Fig. 4.18.

4.1.3 Estabilidade de emissão dos nanotubos

O problema da estabilidade da corrente de emissão é de fundamental importância para a área de mostradores de informação, porque se a corrente de um dado emissor

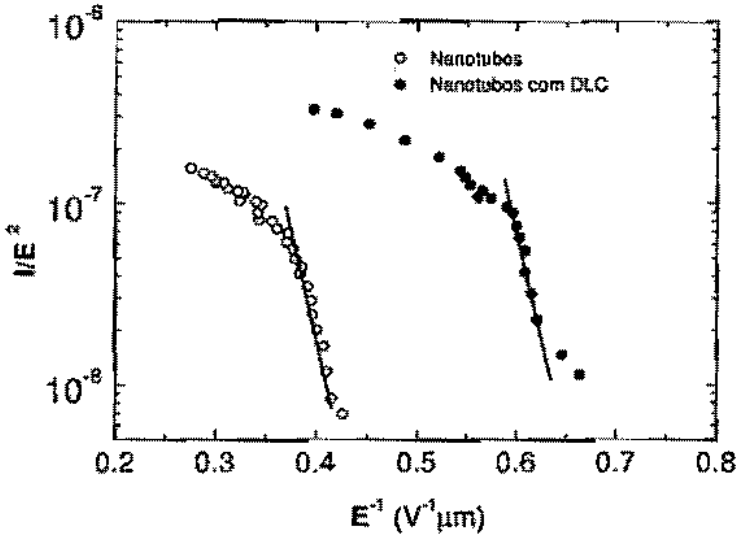

Figura 4.9: Diagrama de Fowler-Nordheim para amostra de MWNT com e sem recobrimento de *diamond-like*.

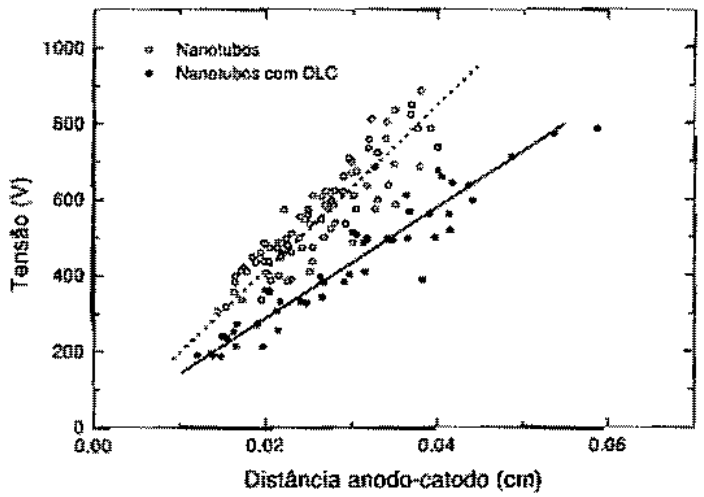

Figura 4.10: *Curvas de approach* para vários pontos da amostra de MWNT com e sem *diamond-like*.

variar aleatoriamente para um mesmo campo elétrico aplicado, isto terá como consequência variações indesejáveis nas propriedades de brilho da imagem. O fato desta instabilidade poder ser compensada passivamente através de um resistor em série é uma solução paliativa para este problema, como visto nos capítulos anteriores. Outra forma é aumentar o número de dispositivos emissores por *pixel*, de forma que um comportamento médio possa compensar a variação. Mas, quanto mais estável a corrente de emissão, menos exigentes serão as condições de operação do dispositivo. Por sua importância, tomou-se a decisão de caracterizar a estabilidade da corrente de emissão aqui.

O processo de medida de estabilidade aqui desenvolvido baseou-se na aplicação de uma diferença de potencial constante, para uma distância entre anodo e catodo fixa, por tempos da ordem de centenas de horas. Obviamente estas medidas foram realizadas em vácuo, com a mesma ordem de grandeza de pressão conseguida durante os levantamentos de curvas I×V já citados no tópico anterior.

A Fig. 4.11 mostra o comportamento da corrente de emissão em função do tempo para amostras de MWNT e SWNT, com medidas efetuadas por centenas de horas, com interrupção. Foi tomado o cuidado de escolher uma tensão de excitação que produzisse correntes iniciais de emissão idênticas nas duas amostras e, no caso, esta corrente inicial foi escolhida como $2\mu A$. Como pode ser observado, a variação na corrente é bastante aleatória, apresentando regiões de patamares diversos em torno dos quais o valor da corrente flutua rapidamente. Observa-se ainda que este comportamento aleatório é modulado por uma envoltória de baixa frequência, que se apresenta de formas diferentes nos dois tipos de nanotubos. Os SWNT apresentam um decaimento rápido nas primeiras 5 horas, enquanto os MWNT apresentam um crescimento na corrente de até duas vezes. Os resultados para SWNT assemelham-se muito aos obtidos por Bonnard [142], por exemplo, que também observou decaimento. Por outro lado, embora Dean et al. [143] tenham identificado decaimento em nanotubos SWNT, este foi considerado marginal. Uma possível explicação para isso é o fato de que Dean *et al.* [143] utilizaram correntes muito menores, e ao mesmo tempo aplicaram tensões pulsadas, diferentemente da abordagem utilizada aqui, que diz respeito a tensão DC. dizem respeito a tensão DC. No que tange aos MWNT, Beuneu et al. ou Bonnard et al. [144, 142] não relatam variações significativas na corrente de emissão de MWNT em intervalos de tempo longos. Especulando um pouco, a variação aqui encontrada para os MWNT poderia ser atribuída à presença de carbono amorfo (não tetraédrico) na superfície dos nanotubos, como pode ser sugerido pela existência de uma camada morfologicamente diferenciada sobre eles, observada nas Fig. 4.1 e 4.3. Este material amorfo poderia estar sendo evaporado lentamente durante o tempo de emissão. Uma forma de tentar verificar se este fenômeno de fato estaria ocorrendo seria pela a análise de gases residuais na câmara de teste, durante a medição da estabilidade.

A observação cuidadosa da Fig. 4.11 permite perceber que o eixo das abscissas não é contínuo, mas apresenta uma quebra. A tensão aplicada foi desligada com o intuito de tentar identificar qual seria a consequência desta interrupção da corrente

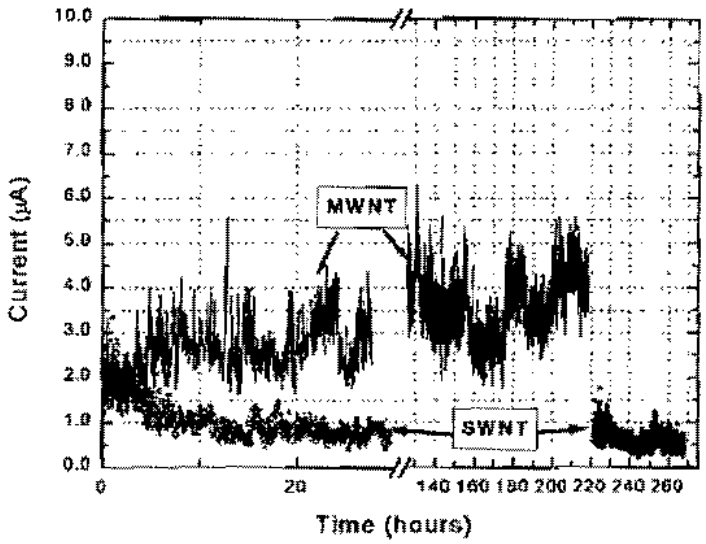

Figura 4.11: Estabilidade de emissão para amostras de SWNT e MWNT.

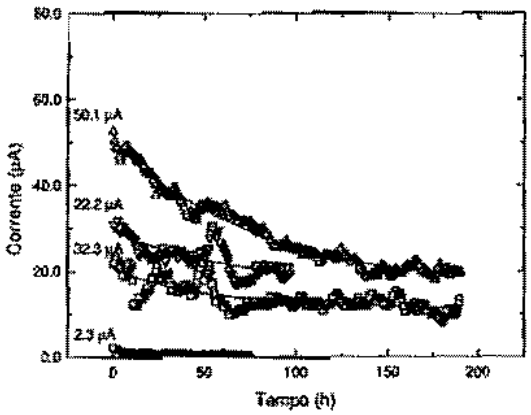

Figura 4.12: Corrente em função do tempo para SWNT em 4 pontos da amostra, para diferentes correntes iniciais.

na estabilidade. A resposta é que esta interrupção, realizada por diversos dias, não implicou mudanças significativas no comportamento de longo prazo da estabilidade.

De fato, após o reinício da medição de estabilidade, a corrente comportou-se como se a interrupção não tivesse ocorrido, indicando que o decaimento da corrente, no caso dos SWNT, e o aumento da corrente, no caso dos MWNT, parecem estar relacionados com mudanças estruturais irreversíveis nas amostras. Esta constatação descarta a possibilidade das mundanças de longo prazo estarem relacionadas com, por exemplo, dessorção ou adsorção de gases residuais da câmara. Da mesma forma, alterações térmicas não podem explicar o fenômeno, já que se tais alterações fossem associadas ao aquecimento da amostra por efeito Joule, a interrupção da corrente por tempos tão longos deveria levar o sistema ao seu estado inicial no que se refere a temperatura. Por outro lado, estas últimas afirmações não são válidas para as variações aleatórias de curto prazo e, provavelmente para estas, a adsorção/dessorção de gases e a variação de temperatura podem estar desempenhando um papel importante.

O fenômeno de decaimento dos SWNT foi investigado com mais detalhe, procurando-se determinar o que estaria provocando a degradação da da emissão. Uma forma de avaliar o que está acontecendo é determinar a dependência deste decaimento com a corrente inicial de emissão. Os resultados de medidas de estabilidade, para diferentes pontos de uma mesma amostra de SWNT, usando diferentes correntes iniciais de emissão, são mostrados na Fig. 4.12. Nesta figura fica claro que o decaimento é realmente um fenômeno presente em SWNT, e que a taxa deste parece estar intimamente ligada à corrente inicial de emissão.

O ajuste de uma função de decaimento exponencial como mostrada na Eq. 4.1 foi feito para cada curva de estabilidade da Fig. 4.12

$$I(t) = I_\infty + I_0 e^{-\frac{t}{\alpha}} \tag{4.1}$$

O termo I_∞ indica o valor esperado para ela após um período bem longo de emissão, e o termo I_0 é dado pelo valor inicial da corrente menos I_∞. Um ajuste semelhante foi feito por Bonnard [142], exceto pelo fato de, naquela referência, não ter sido incluído o termo constante I_∞.

Obtido o coeficiente α para cada uma das curvas ajustadas, este foi traçado em função da corrente inicial de emissão na Fig. 4.13, mostrando um comportamento univocamente crescente. Este fato confirma que o processo de degradação está diretamente relacionado com a corrente, e pode estar associado a efeitos térmicos ou de bombardeamento iônico que degradem de forma definitiva as propriedades de emissão dos nanotubos.

4.2 Emissão por Membrana Porosa de Diamante

Os resultados de emissão por membranas porosas de diamante foram obtidos da caracterização de 5 amostras construídas de acordo com as dimensões da máscara

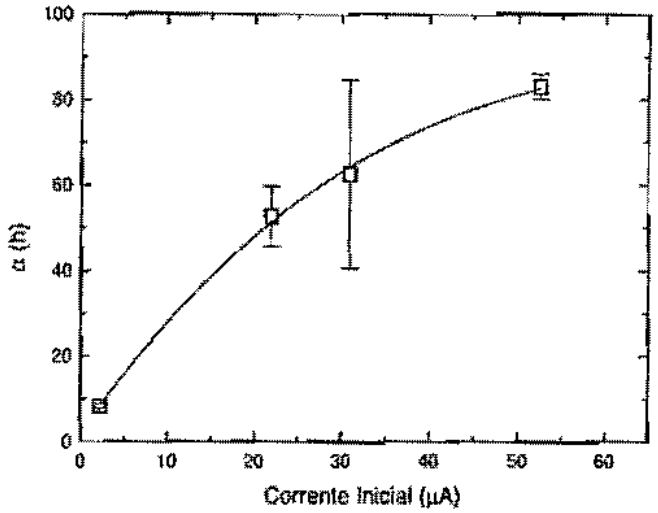

Figura 4.13: Coeficiente α da Eq. 4.1 em função da corrente inicial.

fotolitográfica descrita no capítulo anterior. Estas amostras foram submetidas a 5 tipos de caracterização:

- morfológica por microscopia eletrônica de varredura;
- de composição por microanálise de Raio-X;
- levantamento da curva I×E, em vácuo;
- levantamento da curva de estabilidade de emissão, em vácuo;
- obtenção das imagens de emissão de campo, utilizando microscopia de fotoemissão.

4.2.1 Morfologia das membranas emissoras

A caracterização morfológica permitiu que fosse avaliada a adequação dos processos de formação da membrana descritos anteriormente, especialmente no que tange a obtenção das geometrias desejadas.

Imagens de microscopia eletrônica obtidas tanto em ângulos frontais (topo, ver Fig. 4.14) quanto em laterais (corte, ver Fig. 4.15), confirmaram que o processo de molde descrito no capítulo 3 de fato produz poros com uma geometria compatível com aquela necessária para aumentar o fator de amplificação do campo elétrico.

De fato, a Fig. 4.14 mostra que é possível conseguir poros redondos, de acordo com a proposta para emissores tipo *vulcão*. Por outro lado, nem todos os poros

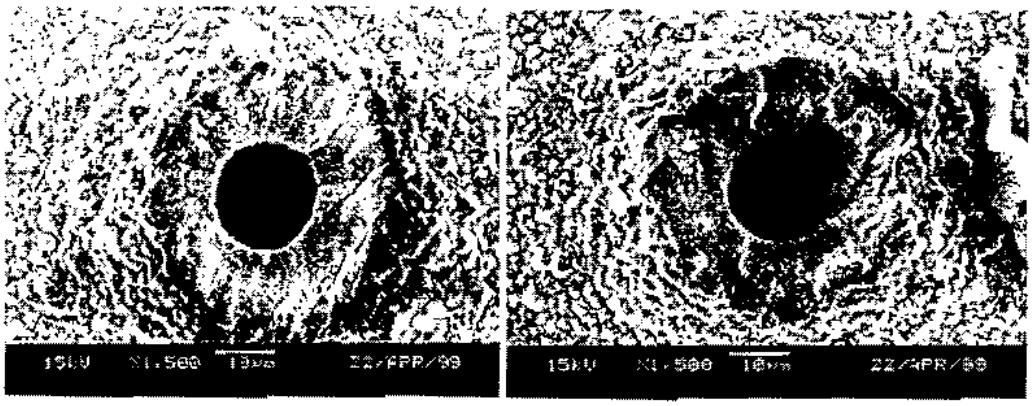

Figura 4.14: Poros numa membrana auto-sustentada de diamante.

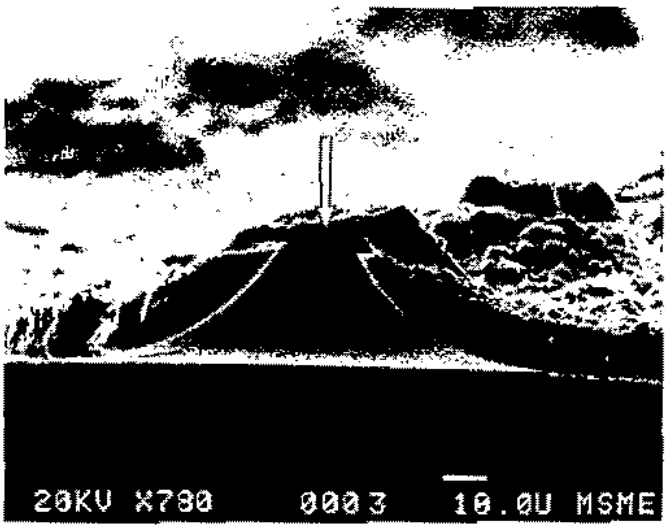

Figura 4.15: Vista lateral de um poro numa membrana autossustentada de diamante.

apresentam a mesma forma, como seria desejável. Poros irregulares ocorrem simultaneamente aos poros redondos. Este problema, de acordo com o que foi mostrado por este autor em [125, 28], está relacionado com o processo de remoção das torres de silício, quando da formação dos poros. Este problema não será discutido em detalhes aqui, sendo que em trabalhos deste autor [28, 123, 125] são propostas alternativas de processos as quais podem resolver o problema da irregularidade da forma e da não uniformidade do tamanho dos poros.

De maneira resumida, pode-se dizer que o processo mecânico de remoção do topo das torres precisa ser substituído por um processo de supressão do crescimento do diamante, usando, por exemplo, o estímulo seletivo à nucleação. Outra alternativa é a remoção do diamante posteriormente à sua formação usando corrosão à plasma de oxigênio.

O estímulo seletivo pode ser conseguido pela aplicação de um filme de *diamond-like*, por exemplo, apenas nas regiões onde o diamante é desejado, ou seja, recobrindo toda a amostra com *diamond-like*, e deixando o topo das torres sem ele. A utilização de *diamond-like* para estimular a nucleação torna outros métodos de estímulo à nucleação desnecessários, como por exemplo o espalhamento de pó de diamante.

Assim, ajustando os parâmetros de deposição do diamante [145], é possível evitar a nucleação sobre as torres, de forma que ao fim do processo de deposição do filme de diamante, os poros já estejam formados, cabendo simplesmente a remoção do substrato de silício por meio de corrosão úmida.

O mesmo efeito pode ser tentado utilizando-se a deposição de um filme sobre o topo das torres que tenha a propriedade de desestimular a nucleação de diamante. Metais como níquel, cobalto ou ferro podem ser experimentados para este fim, seguindo os resultados obtidos por Kawarada et al. [146].

De modo geral, pode-se afirmar que a forma circular do poro foi conseguida como sugerido na proposta do dispositivo poroso emissor, sendo necessários ajustes ao processo para que a membrana porosa tenha uma uniformidade maior. Isto porque as propriedades de emissão dependem fortemente da geometria do poro, e se por um lado o tamanho do poro não é tão importante para determinar o fator de amplificação do campo, caso este tamanho seja superior a um determinado valor (ver Fig. 2.13 do capítulo 2), por outro lado, a forma do poro deve se reproduzir de poro a poro, sob pena de certos poros emitirem mais do que outros.

4.2.2 Caracterização composicional das membranas emissoras

O processo de deposição aqui utilizado para formar o filme da membrana de diamante mostrou-se bastante reprodutível, e as características do filme obtido através dele já foram bastante estudadas anteriormente.

Espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de elétrons, entre outras caracterizações, foram realizadas extensivamente no tipo de diamante conseguido com o equipamento CVD utilizado por este canditado

[147, pág. 1916] [130, págs. 158 e 159].

De fato, a morfologia da superfície do filme observada nas Fig. 4.14 é típica de diamante, e ainda, na Fig. 4.15, percebe-se que a parte anteriormente em contato com o substrato de silício apresenta uma rugosidade muito inferior àquela presente no topo do filme. Outra característica típica de filme de diamante é identificada na Fig. 4.15, onde o crescimento colunar do filme, normal à superfície do substrato é observado [148].

A qualidade do filme de diamante, do ponto de vista da razão sp^2/sp^3, é pior na superfície originalmente em contato com o molde do que na superfície do topo. Este fato foi verificado por espectroscopia *Raman* nas faces superior (*as-deposited*) e inferior (*back*) de uma membrana auto-sustentada, formada orginalmente sobre silício, por processo CVD a microondas [130].

Um aspecto muito importante para que de fato o poro se comporte como emissor, diz respeito à deposição de um metal na superfície inferior do diamante. No capítulo 3 mencionou-se que o processo escolhido para este fim foi o MePIIID por sua característica de recobrir tanto as superfícies normais à direção de expansão do plasma, quanto as paralelas. Mas é preciso garantir que de fato este processo atenda às expectativas, e portanto foram realizadas medidas de composição nas faces interiores dos poros, com a finalidade de determinar se o filme metálico de fato as recobriu como o desejado.

Para atingir este objetivo, uma das membranas construídas neste trabalho foi quebrada, obtendo algumas faces internas de poros expostas. A Fig. 4.15 mostra a imagem de microscopia eletrônica da face interna de um destes poros. Por meio de microanálise de Raio-X, usando um "probe"eletrônico, foi possível obter a composição do material que ali estava. Como previsto, encontrou-se numa região bem próxima da borda do poro (ver seta na Fig. 4.15) o pico de tungstênio, que no caso é o material que foi depositado utilizando-se o MePIIID.

4.2.3 Curva de emissão das membranas

Naturalmente que o aspecto mais importante desta parte do trabalho é a determinação da capacidade da membrana porosa de diamante emitir ou não.

Foi possível demonstrar que a membrana porosa de diamante emite, quando recoberta com um filme metálico no *back*, conforme a proposta inicial. A aplicação de um campo eletrostático a ela, em vácuo, de fato induziu uma corrente de emissão de elétrons, e não se tem notícia de outro trabalho na mesma linha, talvez garantindo a condição de inovação para esta proposta.

A metodologia aqui utilizada para a medição da corrente de emissão já foi descrita no capítulo 3, sendo idêntica à empregada para os nanotubos. Portanto resta a esta seção concentrar-se na apresentação dos resultados obtidos. É preciso recordar, apenas, que se utilizou um anodo plano posicionado paralelamente à membrana, sendo que a tensão aplicada entre ele e o filme metálico da membrana podia ser variada continuamente de 0 a $2500V$, e a corrente podia ser medida por um am-

perímetro. O anodo estava situado no lado oposto ao metalizado da membrana, e todo o arranjo estava em vácuo da ordem de 10^{-8} *Torr*. Os dados de emissão eram automaticamente armazenados num computador e as medidas eram repetidas diversas vezes, para diferentes distâncias anodo-membrana, em amostras diferentes ou em diferentes pontos de uma mesma amostra.

A Fig. 4.16 mostra um conjunto de curvas de corrente de emissão de uma membrana de diamante. Este conjunto de curvas é subdividido em dois outros subconjuntos. O primeiro conjunto, representado pelos círculos brancos na figura, diz respeito a dados de emissão obtidos para uma corrente máxima de $I_{max} = 3,5\,\mu A$, e o segundo, representado pelos círculos pretos, diz respeito a $I_{max} = 0,5\,\mu A$.

Esta diferença na corrente máxima acarretou um maior espalhamento dos dados para o caso em que correntes maiores foram produzidas. Isto mostra que a intensidade de emissão está afetando a estabilidade da mesma.

A sobreposição de pontos na Fig. 4.16 impede verificar quantos pontos para curvas com $I_{max} = 0,5\,\mu A$ foram produzidos. Para dar uma melhor idéia sobre esta quantidade, a Fig. 4.17 traz uma ampliação de uma região da Fig. 4.16, de forma que seja possível perceber que a relevância estatística dos dados representados pelos círculos pretos é grande, e equivalente à dos círculos brancos.

Este problema de espalhamento de dados da Fig. 4.16 motivou a investigação da estabilidade de emissão. Esta investigação está apresentada na seção 4.2.4 (próxima seção).

A Fig. 4.18 mostra as curvas de aproximação obtidas para 5 diferentes materiais: lâmina de molibdênio plana, lâmina de molibdênio plana recoberta com filme de *diamond-like*, membrana porosa de diamante com filme de tungstênio na parte inferior e amostra de MWNT com e sem *diamond-like*. Os dados apresentados na Fig. 4.18 mostram a tensão necessária para conseguir uma corrente de *threshold* $I_T = 10^{-8}A$ para várias distâncias anodo-catodo. A inclinação das retas obtidas indica o campo elétrico necessário para conseguir esta corrente de $10^{-8}A$. Cabe ressaltar que, no caso da membrana de diamante, quanto maior a densidade de poros, menor deve ser a inclinação da reta. Portanto não é a partir da Fig. 4.18 que uma comparação direta de desempenho é possível. Considerando que numa área equivalente à do anodo existem 30 poros, uma corrente total de $10^{-8}A$ significa que cada poro emite aproximadamente uma corrente de $3 \times 10^{-10}A$. A densidade de poros precisaria subir pelo menos 10^2 vezes para que um desempenho equivalente ao dos nanotubos fosse obtido. Para que tal densidade seja conseguida, o tamanho dos poros aqui construídos precisa ser diminuído.

Antes de prosseguir é bom lembrar que uma avaliação da corrente por poro como a realizada acima é apenas aproximada, porque poros não imediatamente abaixo do anodo podem emitir, e por outro lado, nem todos os poros emitem (como será demonstrado na seção 4.2.4). Outro aspecto que não foi considerado no parágrafo anterior é que o aumento do número de poros por unidade de área pode produzir uma mudança na corrente por poro, mesmo que o campo macroscópico (V_a/d) seja mantido.

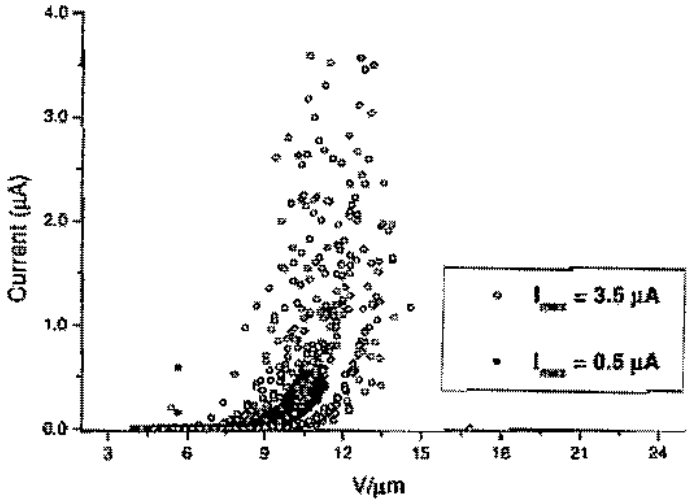

Figura 4.16: Curva de corrente de emissão em função do campo elétrico para uma membrana de diamante. Chama-se a atenção para o fato do gráfico acima conter dois conjuntos de dados diferentes.

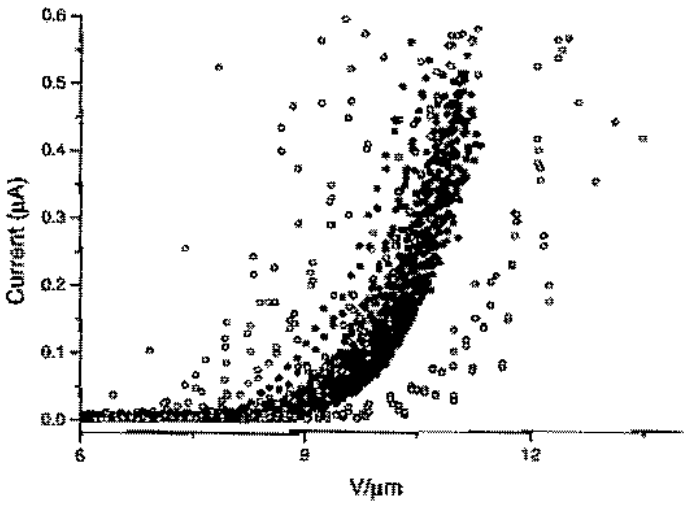

Figura 4.17: Ampliação de uma região da Fig. 4.16, mostrando que existe uma grande densidade de pontos para as curvas obtidas com $I_{max} = 0,5\mu A$.

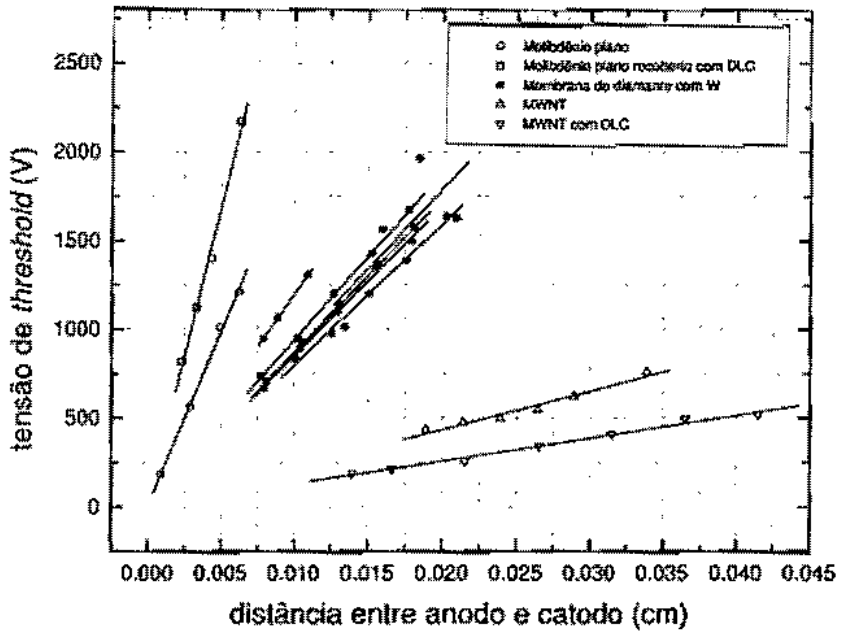

Figura 4.18: *Curva de approach* para 5 diferentes tipos de amostras: *Mo* plano, *Mo* plano recoberto com *diamond-like*, membranas porosas de diamante, nanotubos de carbono e nanotubos "recobertos" com *diamond-like*.

material	Campo Elétrico ($V/\mu m$)
Mo	33.8
Mo/*diamond-like*	19.8
Membrana (com densidade de 25 poros/mm)	9.2
MWNT	2.2
MWNT/*diamond-like*	1.3

Tabela 4.1: *Campos elétricos de* threshold E_T *para diferentes materiais.*

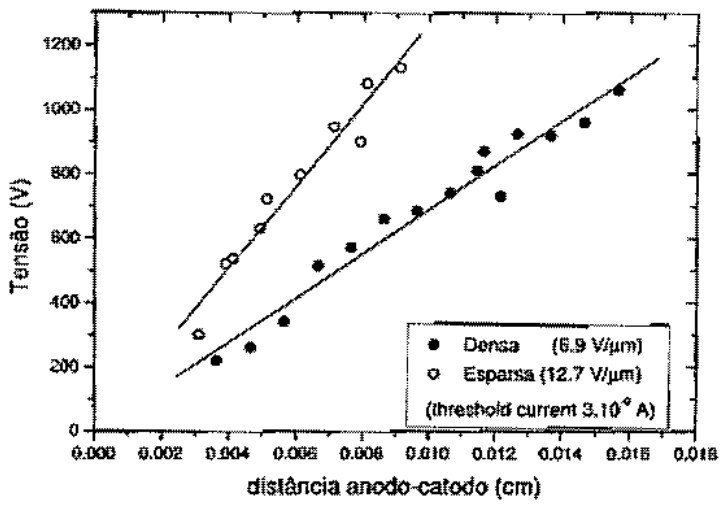

Figura 4.19: *Curvas de approach* para membranas poliméricas, com diferentes densidades de poros (fonte: [127]).

Na tabela 4.1 é mostrado o valor do campo elétrico de *threshold* calculado a partir da inclinação das retas da Fig. 4.18 para os vários materiais.

No capítulo de modelos foi apresentado um cálculo para o fator de amplificação de campo elétrico. Aquele cálculo não pode ser precisamente comparado com os resultados experimentais para uma membrana de diamante real, porque aquele modelo não considera a presença de diamante na adjacência da borda do poro.

Embora não se tenha variado a densidade de poros de uma membrana de diamante neste trabalho, foi possível comprovar a tese de que densidades maiores de poros produzem curvas de *approach* menos inclinadas. Esta comprovação veio da manufatura de membranas poliméricas com diferentes densidades de poros. Embora a descrição da manufatura destas membranas esteja além do escopo desta tese (o que explica o fato de não haver referência a elas no capítulo 3), pode-se dizer aqui que membranas porosas poliméricas são obtidas por processo litográfico convencional, seguido pela deposição de um metal numa das faces, de forma análoga à utilizada para o diamante. A referência [127], resultado de trabalho recente deste autor, traz algumas informações sobre este processo, e a Fig. 4.19 é oriunda daquele trabalho.

A Fig. 4.19 mostra duas retas de *approach* obtidas para diferentes membranas poliméricas, a primeira (densa) com uma densidade de poros de $d_d = 1111\,poros/mm^2$ e a segunda (esparsa) com uma densidade de poros de $123\,poros/mm^2$. O campo necessário para produzir uma corrente $I_T = 3\,nA$ foi de $6,9\,V/\mu m$ e $12,7\,V/\mu m$, para as membranas densa e esparsa, respectivamente. Este fato demonstra que são os poros que estão emitindo, e não a superfície entre eles, fato que coincide com o que será observado na seção 4.2.4 para o caso das membranas de diamante, através

da técnica PEEM.

Voltando ao caso das membranas de diamante, deve ser percebido que elas tinham uma densidade de poros bastante baixa ($25\,poros/mm^2$). Portanto, se esta densidade for aumentada, pelo que foi observado na Fig. 4.19, pode-se esperar que campos elétricos menores produzam o mesmo valor de corrente de *threshold* $I_T = 10^{-8}$.

Muitas mudanças na atual proposta de emissor poroso podem ser imaginadas com o objetivo de trazer o desempenho das membranas de diamante mais próximo dos nanotubos. Mas mesmo que tais mudanças não produzam emissores tão bons como os nanotubos, ainda assim as membranas apresentam uma vantagem na condutância de vácuo, o que, além de garantir um vácuo melhor, permite reduzir a distância entre anodo e catodo, implicando em outros ganhos comparativos.

Portanto, das medidas de $I \times V$ em uma membrana de diamante, é possível concluir que estes dispositivos de fato emitem, necessitando de tensões de acionamento pelo menos 3 vezes mais baixas do que a de emissores metálicos planos, para a densidade de poros das amostras aqui estudadas. É de se esperar que o desempenho de emissão das membranas deva aumentar com o aumento da densidade de poros.

4.2.4 Estabilidade de emissão das membranas

Pela importância da estabilidade de emissão para a maioria das aplicações, como já explicado anteriormente, desenvolveu-se aqui uma medida de corrente de emissão da membrana de diamante, mantendo-se uma tensão e uma distância de anodo fixas.

A despeito das outras excelentes propriedades do diamante para a aplicação em FEDs, sabe-se que este material apresenta grande instabilidade de emissão. Neste trabalho submeteu-se uma das amostras de membrana de diamante a um longo período de emissão (Fig. 4.20), sem que fosse observada uma estabilização.

Independentemente de não ter sido possível observar esta estabilização, chama-se a atenção para o fato de que o espectro de frequências da corrente parece variar ao longo da evolução da medida, sendo que na fase final do gráfico identifica-se o aparecimento mais frequente de patamares estáveis. O valor da corrente variou em torno de 60 vezes no período, e apresentou um crescimento substancial na fase final. Esta variação de corrente não é incompatível com o espalhamento menor verificado nas medidas $I \times E$ da Fig. 4.16, porque os dados daquela figura levaram muito menos tempo para serem obtidos.

O comportamento instável observado é típico de diamante, o que vem corroborar a hipótese de que a emissão está de fato ocorrendo da junção metal/diamante na borda do poro.

Caracterização Morfológica da Emissão: Imagens de fotoemissão

Um outro aspecto muito importante com relação à caracterização da emissão em membranas porosas é buscar respostas para as quatro questões abaixo:

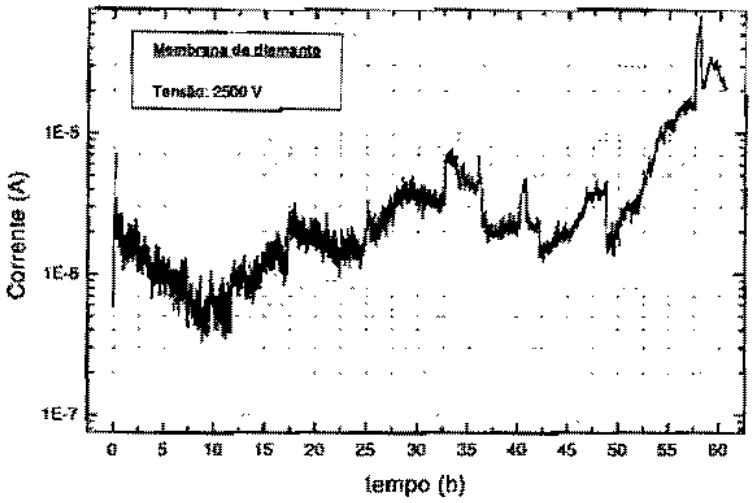

Figura 4.20: Estabilidade de emissão para a membrana de diamante.

- Será que os dados obtidos dizem respeito à emissão que ocorre na borda dos poros, como sugerido pelos cálculos teóricos, ou será que na realidade a membrana está funcionando como um emissor plano, dotado de poros que não têm papel nenhum na emissão?
- Existe emissão fora da região dos poros?
- Se os poros funcionam como emissores, qual a parcela que de fato emite?
- A emissão, se ocorre nos poros, se dá uniformemente ao longo da borda do poro, ou ela se concentra em regiões específicas? (que aqui chamaremos de *spots*)

Para responder estas questões, a abordagem mais adequada é tentar buscar imagens das regiões emissoras. Isto é possível pela utilização da técnica de PEEM já descrita anteriormente no capítulo de Materiais e Métodos. Mesmo já tendo sido explicada, aqui lembraremos algumas características principais da técnica PEEM. O aspecto mais importante da técnica é que ela tem dois modos de operação:

- modo fotoemissão, em que os elétrons são emitidos por efeito fotoelétrico e introduzidos na coluna de um microscópio eletrônico de transmissão e coletados por sensores capazes de formar uma imagem digital. O efeito fotoelétrico ocorre porque a superfície da amostra é submetida a um feixe de luz Síncrotron. Este modo fornece uma imagem da topografia da amostra, porque variações nesta topografia produzem emissão de elétrons em direções preferenciais dependentes desta morfologia local, resultando em diferentes contrastes na imagem formada por lentes magnéticas posteriores.

- modo emissão de campo, em que os elétrons são emitidos simplesmente pela aplicação de um campo eletrostático, e analogamente ao modo anterior, introduzidos na coluna do microscópio eletrônico de transmissão. Desta forma, perde-se a informação de topografia da amostra, mas é possível identificar exatamente as regiões de emissão mais evidentes.

Cabe ressaltar, que mesmo durante a operação em modo fotoemissão, ainda assim a emissão de campo está presente, porque para que a imagem eletrônica seja adequadamente tratada pela óptica do microscópio de transmissão é preciso aplicar uma diferença de potencial entre a amostra e o conjunto de lentes eletrônicas. Esta diferença de potencial muitas vezes já é suficiente para promover emissão de campo.

Este fato, combinado com o fato de que a emissão de campo é instável, permite identificar os *spots* de emissão de campo sem que seja necessário interromper a iluminação da amostra com luz síncrotron. Os *spots* de emissão de campo mostram-se com luminosidade variável, enquanto que a fotoemissão mostra-se muito mais estável. Desta forma, fica fácil identificar as regiões de emissão de campo com relação à morfologia do poro.

A Fig. 4.21 mostra uma imagem de fotoemissão onde a seta aponta para um *spot* de emissão de campo. A confirmação de que o *spot* citado trata-se de fato de emissão de campo só pode ser obtida por meio de uma imagem dinâmica onde as variações de intensidade fiquem evidentes com relação ao resto da imagem. Portanto pode-se dizer a partir desta imagem que a emissão de elétrons está se dando na região do poro.

Apesar da variação do brilho de um dado ponto já ser um argumento suficiente para sustentar a afirmação de que ali está ocorrendo emissão, a interrupção da iluminação com luz síncrotron, além de fortalecer ainda mais o argumento, permite a medição aproximada de qual é o campo elétrico necessário para que um dado *spot* de emissão se apresente. Esta medição é possível porque no modo emissão, a tensão entre a óptica do microscópio eletrônico e a amostra pode ser variada continuamente (dentro de certos limites) de forma a ser possível calcular o campo elétrico que produziu aquela emissão. Este cálculo é aproximado, pois a tensão citada é simplesmente divida pela distância entre a amostra e a lente objetiva do microscópio. Tal cálculo, portanto, não leva em consideração o fator de amplificação do campo elétrico eventualmente presente devido à geometria da amostra. O campo obtido por um cálculo aproximado como este é frequentemente referido como *campo macroscópico*. De qualquer forma, no caso da Fig. 4.21, a emissão de elétrons foi observada para um campo macroscópico de $7.5\,V/\mu m$, que aliás é um campo bastante baixo. Não foi possível obter a quantidade de elétrons oriundos daquele *spot*, e portanto não se dispõe de informação sobre qual seria E_{TO}. O poro da Fig. 4.21 não foi a única imagem de emissão obtida.

Através de uma busca detalhada procurou-se observar emissão entre poros, sem sucesso, mas este efeito não foi totalmente descartado.

Da mesma forma que foram encontrados poros que apresentavam *spots* de emissão em campos macroscópicos de $7,5V/\mu m$, foram também encontrados poros totalmen-

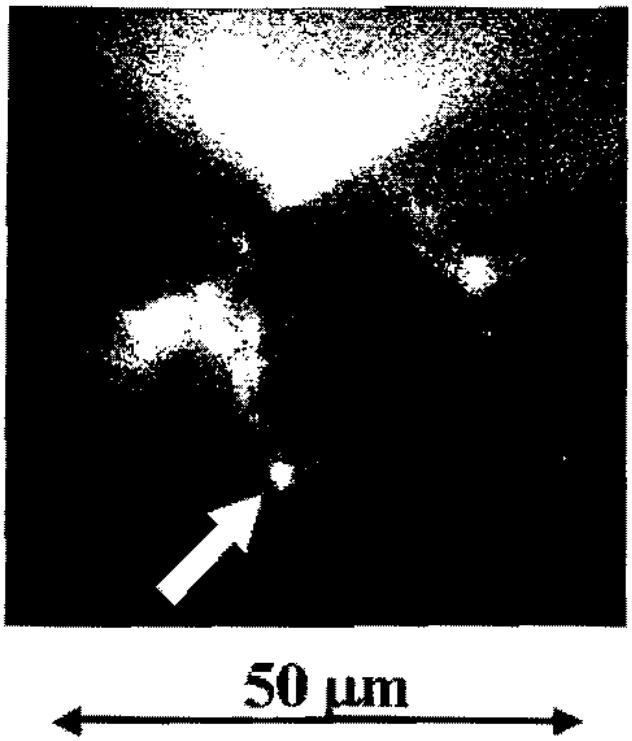

Figura 4.21: Imagem de PEEM (modo fotoemissão) na região de um poro numa membrana de diamante.

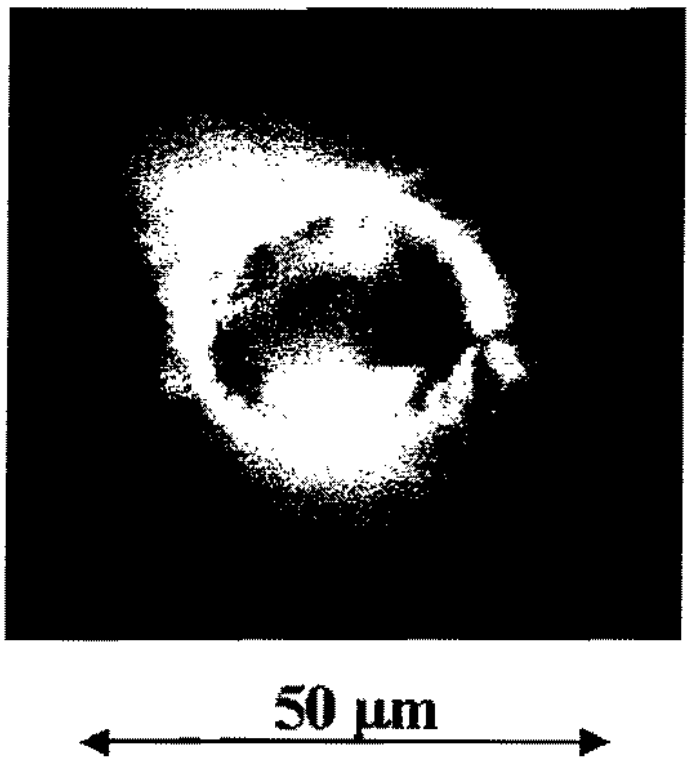

Figura 4.22: Imagem de PEEM (modo fotoemissão) de um poro que não apresentou emissão de campo até o limite de $10\,V/\mu m$.

te isentos de *spots*, até o limite de segurança do campo elétrico aplicável, que no caso destas medidas, foi da ordem de $10V/\mu m$.

Como consequência, a presença de um *spot* de emissão é garantia de que um dado poro está emitindo, mas sua ausência numa dada imagem pode significar apenas que para aquela imagem, o limite máximo de campo elétrico não foi suficiente para produzir emissão na região.

Esta discussão mostra que poros diferentes apresentam campos de *threshold* diferentes, e isto está evidentemente relacionado com os problemas de uniformidade no formato do poro já comentados no tópico de caracterização morfológica.

A Fig. 4.22 mostra uma imagem de fotoemissão de um poro que não apresentou *spots* até o limite de $10\,V/\mu m$, e portanto não é possível afirmar se o poro em questão é emissor ou não, pois ele pode começar a emitir detetavelmente em campos um pouco mais altos.

A limitação do campo elétrico máximo impediu, também, que fosse verificado se o *spot* de emissão (em poros emissores) alastrava-se para toda a borda do poro com o aumento do campo elétrico.

Para alguns poros, não foi possível observar uma imagem com definição satisfatória, mesmo para campos menores do que $10\,V/\mu m$, devido a um excesso de brilho que advinha da região do poro. Isto indica que diferentes poros podem emitir em

diferentes campos, sendo que se pode afirmar que alguns poros emitem em campos macroscópicos inferiores a $7,5\,V/\mu m$.

A técnica PEEM não fornece resolução espacial suficiente, para que a posição exata do *spot* seja determinada precisamente com relação à posição da borda do poro

Uma busca cuidadosa em regiões entre poros não permitiu encontrar *spots* de emissão nestas regiões.

De tudo o que foi dito com relação à caracterização por PEEM pode-se então responder as questões formuladas no início deste tópico:

- Com relação a se os poros estão realmente desempenhando o papel de emissores, a resposta é afirmativa, porque todos os *spots* de emissão encontrados estavam muito próximos de poros, ainda que não tenha sido possível avaliar esta distância com precisão.

- A busca de *spots* de emissão em regiões inter-poros não rendeu frutos. Portanto, se existem *spots* de emissão nestas regiões, eles são poucos, e/ou menos intensos do que os presentes em poros.

- Foi possível observar que nem todos os poros da membrana emitem para o limite de campo utilizado. Mas não fica descartada a possibilidade destes poros emitirem mediante campos mais intensos.

- em alguns poros observou-se que havia emissão em campos elétricos inferiores a $7,5\,V/\mu m$.

- As imagens obtidas por PEEM mostram que ocorre uma concentração pontual das regiões de emissão, e não uma distribuição uniforme ao longo da borda. Esta afirmação é válida ao menos até o campo limite usado nas medidas.

Capítulo 5

Conclusões

Neste capítulo serão resumidas as contribuições deste trabalho para a área de *Field Emission Displays*.

Os dois aspectos principais abordados neste trabalho:

- proposta e teste de um novo dispositivo de emissão de elétrons para *field emission displays*, que permite a mudança na direção de bombeamento, melhorando as características de vácuo do dispositivo
- estudo da emissão por nanotubos, e a proposta de um novo processo para a diminuição do campo necessário para a emissão

Nas seções seguintes, as contribuições em cada um dos tópicos acima serão sumarizadas.

5.1 Proposta de emissor baseado em poro

A primeira contribuição deste trabalho na área é o levantamento detalhado de quais são os principais problemas enfrentados pela indústria de *displays* no que tange ao desenvolvimento dos *field emission displays*. Apesar dos protótipos apresentados pela indústria atenderem razoavelmente os requisitos de fidelidade de cores, definição e baixo consumo, tais protótipos mostram-se com pouca durabilidade, e baixa confiabilidade. Estes problemas derivam principalmente da dificuldade em manter uma boa qualidade de vácuo dentro do dispositivo, em especial quando *displays* de grande área são considerados.

Dentro deste contexto, este trabalho desenvolveu, avaliou teoricamente e propôs um processo para a produção de dispositivos emissores, cuja principal característica é a capacidade de contornar os problemas de vácuo citados.

Os cálculos teóricos mostraram que emissores baseados em poros apresentam um fator de amplificação de campo elétrico compatível com o de uma borda. Mais ainda, mostrou-se que este fator cresce em direção ao de uma ponta à medida que o poro diminui.

Os cálculos de condutância de vácuo mostraram que esta cresce linearmente com a área, ao contrário do caso de FEDs convencionais. Esta dependência linear desvincula a pressão final do *display* com relação à área. O mesmo não ocorre na configuração convencional, e com certeza os emissores porosos, ou alguma alternativa nesta linha, são capazes de produzir uma excelente forma de construírem-se *displays* de grande área baseados em *field emission*.

No que diz respeito à construção dos dispositivos, foi possível desenvolver um processo capaz de produzir emissores porosos. Este desenvolvimento baseou-se em processo anteriormente estabelecido por este autor, em seu trabalho de mestrado, para a produção de membranas porosas de diamante. Este processo teve que sofrer alterações para adequá-lo à produção do novo tipo de emissor.

Finalmente, emissores porosos foram testados, de acordo com uma metodologia desenvolvida para este trabalho, e a emissão dos mesmos mostrou-se bastante intensa, o que pode significar que estes dispositivos tem condições de desempenhar um papel importante na indústria de *flat panel displays*. A instabilidade de emissão observada é compatível com a encontrada na literatura para diamante. Outro aspecto observado é que diferentes poros da membrana apresentaram emissão em amplitudes de campo elétrico diferentes.

5.2 Emissão por nanotubos

Os nanotubos são um material que vem recebendo muita atenção da indústria de *displays* por suas excelentes propriedades de emissão. No entanto, os problemas referentes à estabilidade de emissão são os que mais preocupam.

A primeira contribuição deste trabalho na área foi a caracterização detalhada e por longos períodos da estabilidade de emissão de nanotubos, confirmando a ocorrência de decaimentos como já observado na literatura, e mostrando que este coeficiente de decaimento (α, ver no Capítulo 3) cresce com a o valor da corrente inicial de emissão. Ainda, no que se refere à caracterização de estabilidade de emissão de nanotubos, foi possível mostrar que o decaimento não sofre alteração pela interrupção do processo de emissão. Ressaltando-se que no caso de MWNT, tais decaimentos não foram observados.

O trabalho trouxe um outro resultado inovador que demonstra que uma amostra de nanotubo sujeita a uma deposição de *diamond-like* por arco de plasma apresenta emissão num campo mais baixo do que para nanotubos não submetidos a este processo. Tal resultado pode ter um impacto importante na área de *displays* baseados em nanotubos.

5.3 Outras conclusões

Neste trabalho foi possível utilizar o método de elementos finitos para obter informações sobre o campo elétrico em dispositivos de emissão, a despeito da grande

variabilidade de dimensões geométricas normalmente presentes em *field emission displays*.

Foi possível mostrar que a caracterização dos emissores em modo diodo pode ser realizada com um anodo de pequenas dimensões, o que permite medir a emissão em vários pontos de uma mesma amostra, sem a quebra do vácuo.

Foi possível propor um modelo (*floating ring model*) para a condição de limite superior do fator de amplificação do campo eletrostático na borda de um emissor poroso.

Capítulo 6

Proximas Etapas

A sequência natural deste projeto é a produção de emissores porosos com grades. Além disso, é preciso substituir o diamante como material emissor, se o interesse for a construção de dispositivos de grande área (acima de 10 cm de lado). Mais ainda, deve-se sempre buscar o barateamento dos processos.

Neste sentido, este autor iniciou um trabalho referente à utilização de polímeros como material para a formação de membranas porosas, no lugar do diamante. Este trabalho resultou na submissão de um artigo [127], sendo que a avaliação dos *referees* ainda é aguardada.

No trabalho citado, é proposta uma nova geometria de poro, capaz de resultar num fator de amplificação de campo pelo menos 3 vezes superior ao de uma borda metálica. Além disso, naquele trabalho, como resultado da interação com a *Flat Panel Displays Division* da Motorola, é apresentada uma simulação de trajetórias de elétrons para uma configuração triodo. Esta simulação mostra que a emissão de elétrons obtida da borda de poros pode ser controlada através de níveis adequados de tensão aplicados a uma grade circundante.

No que diz respeito à parte experimental, o referido artigo traz resultados preliminares de emissão através dos quais fica demonstrado que membranas poliméricas funcionam como emissores de elétrons, e que a emissão dá-se predominantemente na região dos poros.

Finalmente, no artigo, é relatada a preparação de membranas porosas com grades, de forma que medidas de emissão no modo triodo possam ser realizadas em trabalhos futuros.

Os resultados descritos acima são muito animadores no que diz respeito às possibilidades de aplicação de membranas porosas na área de emissão de elétrons, e acredita-se que a continuidade do projeto pode representar um passo para que o país venha a desempenhar um papel relevante na área de *flat panel displays*.

Capítulo 7

Proposta de projeto

A seguir apresenta-se um projeto para que a indústria brasileira, em colaboração com instituições de fomento e pesquisa nacionais, tenha condições de desempenhar um papel importante na área de *displays*.

7.1 Introdução

Dentre as tecnologias de painéis planos, a de emissão de campo (field emission displays ou FEDs) apresenta uma excepcional oportunidade para a entrada no negócio de displays.

Isto porque esta tecnologia ainda está em período de desenvolvimento, situação na qual é possível o surgimento de novos grupos industriais na área. Além disso, esta nova tecnologia apresenta vantagens com relação aos displays tipo LCD, que são os mais utilizados hoje em telefones celulares, *notebooks*, indústria automotiva, entre outros.

Apesar de algumas empresas estarem investindo fortemente em seu desenvolvimento, a tecnologia de FEDs ainda não atingiu o mercado por razões técnicas associadas à confiabilidade, havendo oportunidades para inovações tecnológicas que permitam suplantar as dificuldades ora encontradas.

Apresenta-se aqui uma proposta de projeto para o desenvolvimento de FEDs no País, buscando-se oportunidades para que a indústria brasileira desempenhe um papel importante no inevitável processo de substituição dos tubos de televisão.

Propõe-se integrar as competências do setor de pesquisa e desenvolvimento (P&D) e as indústrias locais, aproveitando os recursos laboratoriais e de infraestrutura já existentes, de forma a minimizar os investimentos necessários e aumentar as oportunidades de sucesso.

A inspiração desta proposta é o já bem sucedido Projeto Genoma da FAPESP.

Assim, o projeto deve motivar a participação de instituições de pesquisa e ensino, que de alguma forma possam contribuir para a tecnologia. A indústria local deverá participar na produção de bens de capital e de insumos, considerando a necessidade de se formar um futuro parque de fornecedores para o setor. O projeto propõe

também motivar empresas do setor de componentes, potencialmente interessadas em investir na fabricação de *displays* no País, a participar do esforço de desenvolvimento com vistas à futura entrada no negócio de FEDs.

De nenhum modo deve-se excluir a participação de empresas internacionais que já estejam investindo no desenvolvimento de FEDs e que se interessem por contribuir para o projeto ou adquirir seus resultados. Este tipo de parceria permite partir de um estágio mais avançado da tecnologia, encurtando etapas e ampliando a probabilidade de sucesso da empreitada. Assim, está subentendida, nos conceitos deste projeto, a busca por alianças com empresas da área de FEDs, sem com isso descartar a participação de empresa sem experiência na área.

7.2 Evolução do Mercado de Displays

Como dito acima, os LCDs são a tecnologia com maior potencial para a ocupação do mercado hoje dominado pelos tubos de televisão. Castellano, em [149], mostra a evolução do mercado de LCDs por tipo de aplicação e a previsão é de que esta tecnologia chegue a comercializar quase 30 bilhões de dólares por ano em 2005. Há que se registrar que a ameaça dos LCDs aos tubos de TV convencionais concentra-se atualmente nos monitores de computador até 15 polegadas, sendo que a participação destes no segmento deve passar de 3,5 milhões de unidades vendidas em 1995 para 32 milhões de unidades em 2005, mesmo que os tubos de TV fiquem cada vez mais baratos [149].

Por outro lado, como visto no Capítulo 1 deste trabalho, os LCDs apresentam limitações na qualidade da imagem, e acredita-se que as previsões de mercado feitas por Castellano são válidas apenas para uma condição em que outras tecnologias mais vantajosas não estejam disponíveis.

Não é difícil imaginar uma situação futura na qual uma nova tecnologia melhor com relação aos LCDs consiga maior aceitação por parte dos consumidores, alterando as previsões. A propósito, a substituição de tubos de TV por LCDs nada mais é do que um excelente exemplo deste tipo de competição.

Nesse sentido, os FEDs são, das tecnologias em desenvolvimento, os que tem melhores condições de enfrentar a hegemonia dos LCDs, dando oportunidades para novos ingressantes no mercado. Esta percepção pode ser atestada não só pelas excelentes características identificadas na Tabela 1 do Capítulo 1, como pela quantidade de empresas que estão investindo nesta tecnologia, muitas delas sendo *start-ups*. Entre as empresas americanas, podemos citar a Motorola, a Candescent, a FED Corporation, a Raytheon e a Pixtech. O risco que o FED representa para o market share dos LCDs a médio prazo pode ser medido pelo número de empresas asiáticas investindo em FEDs, a saber: Hitachi, a Fujitsu e a Samsung. A questão agora é tentar identificar quais oportunidades se abrem para a indústria e para o setor de P&D, no Brasil, neste contexto.

7.3 Oportunidades para o Brasil

Qualquer esforço de identificação das oportunidades para o Brasil passa pela análise da conjuntura internacional no setor de FEDs.

7.3.1 Conjuntura Internacional

Hoje, o plano de negócios das empresas que estão investindo em FEDs está re-direcionado para os displays com mais de 15 polegadas, faixa do mercado onde as condições de competição com os LCDs são mais favoráveis. Este re-direcionamento, que implica novos investimentos, e o atraso na recuperação dos investimentos já feitos, associados a outras questões conjunturais da economia americana, colocaram as empresas do setor numa situação favorável a parcerias, em condições que podem ser vantajosas para os novos participantes. É dentro deste raciocínio que se identificam fortes oportunidades para indústrias brasileiras desempenharem papel importante nesta tecnologia.

7.3.2 Modelos de relacionamento com as empresas

Um projeto que busque de fato ter impacto industrial, e que pretenda trazer dividendos para o Brasil, precisa considerar dois modelos de relacionamento com os agentes industriais que já dispõem de investimentos na área:

1. Envolvimento destes agentes a partir do início do projeto - envolver uma empresa da área desde o começo do projeto resulta em:

   - aumento da objetividade e do compromisso com os resultados a serem alcançados.
   - estabelece uma aproximação com os problemas de fabricação, aumentando as chances de sucesso.
   - maximiza a probabilidade de negociação de propriedade intelectual com a própria empresa envolvida.

   Um exemplo internacional de aplicação deste modelo é o Projeto CANADIS (Carbon Nanotubes for Large Area Displays), da Comunidade Européia, na área de FEDs. Com a mesma inspiração do Projeto GENOMA da FAPESP no que se refere ao envolvimento de diversas instituições de P&D européias, o CANADIS está sendo financiado pela União Européia e coordenado pela Motorola dos EUA. O projeto envolve um total de 8 instituições de pesquisa da Europa.

2. Desenvolvimento de projeto independente com posterior aproveitamento pelos agentes industriais — um projeto independente das empresas implica em:

- maior poder de negociação no caso de resultados notórios serem obtidos.
- menor susceptibilidade às condições de propriedade intelectual a serem impostas pelas empresas da área, dentro dos programas de parceria.
- independência das oscilações normalmente existentes nas decisões das grandes corporações.
- controle da tecnologia e da aplicação da mesma.

7.3.3 Níveis de investimento

A estratégia de atuação neste projeto depende do nível de investimento a ser considerado. A seguir são considerados três níveis de investimento.

NÍVEL DE INVESTIMENTO I – ATÉ UNIDADE DE MILHÃO DE DÓLARES

O investimento de até um milhão de dólares num projeto de FEDs permitirá a investigação dos processos básicos de obtenção dos dispositivos, seus materiais e suas técnicas de caracterização. O resultado será o estabelecimento de uma competência dentro do País nesta área, com a formação de recursos humanos em todos os níveis, não apenas nas instituições de ensino e pesquisa mas também nas empresas que se envolverem no desenvolvimento dos materiais, insumos e equipamentos necessários. O projeto poderá ser considerado muito bem sucedido se houver a produção de idéias passíveis de proteção da propriedade intelectual e negociáveis com os agentes internacionais da área. A chance disso ocorrer é tanto maior quanto mais os esforços forem direcionados para os problemas de interesse da indústria. Neste nível de investimento, o projeto poderá levar à produção de protótipos de laboratório, dando condições muito favoráveis para sua continuação, o que dependerá de investimentos maiores.

NÍVEL DE INVESTIMENTO II – ENTRE UNIDADE E DEZENA DE MILHÕES DE DÓLARES

Dentro de uma condição de investimento de até dezena de milhões de dólares o objetivo deve centrar-se na produção de propriedade intelectual e de protótipos industriais, podendo chegar à implantação de uma linha piloto. Os resultados devem abranger o desenvolvimento de novas alternativas para os dispositivos de FEDs, novos materiais, processos e equipamentos (bens de capital e instrumentos), passíveis de serem protegidos por patentes, e novos métodos de qualificação e análise. Um retorno econômico do projeto poderia vir da negociação ou licenciamento de patentes no mercado internacional. Este tipo de negociação de propriedade intelectual, embora incomum no Brasil, é praxe nos meios de P&D americanos, e representa uma importante fonte de financiamento para a área científica e tecnológica daquele País. O fato de um projeto deste porte ter condições de oferecer protótipos industriais,

obtidos pela operação de uma linha piloto, estabelece as bases para uma posterior produção em grande escala, também permitindo o atendimento a nichos de mercado, e funcionando como fator de aumento de competitividade da indústria de alta tecnologia do País.

NÍVEL DE INVESTIMENTO III – ENTRE DEZENA E CENTENA DE MILHÕES DE DÓLARES

Um investimento deste porte começa a ficar da ordem de grandeza dos investimentos necessários para a produção em grande escala de FEDs. Numa condição em que o País disponha de todos os recursos necessários, é perfeitamente plausível imaginar um projeto independente de outros agentes. Mas mesmo que não seja possível levantar todos os recursos necessários, um firme posicionamento na direção de investir na área pode atrair recursos internacionais adicionais, que garantiriam a implantação da produção de FEDs no País. Em ambos os casos o projeto estaria contribuindo para reduzir os atuais problemas da balança comercial brasileira, tendo em mente a pluralidade de aplicações para os FEDs, como por exemplo, indústria automotiva, indústria aeronáutica, celulares, notebooks, monitores de computador, televisores, televisão de alta definição HDTV, e outros bens de consumo de grande escala. Acredita-se que não faltaria capital interessado em aproveitar as oportunidades resultantes do projeto.

7.3.4 *Displays* e a balança comercial brasileira

Tem-se verificado nos últimos anos um persistente déficit na balança comercial do setor de componentes brasileiro. Essa situação tem motivado o estudo de medidas que busquem reduzir as importações e aumentar as exportações.

Não é papel deste texto aprofundar nesta área, nem tampouco julgar o mérito de tais medidas, mas cabe, isso sim, considerar que, se ocorrer um cenário de incentivo à produção de componentes no País, este será especialmente atrativo para a implantação de uma indústria de displays, seja na área de FEDs, seja na área de LCDs.

Numa condição de incentivo à indústria, não só a tecnologia de FEDs é interessante, como também deve-se considerar fortemente o investimento em LCDs, porque nesta condição a competição com as indústrias asiáticas pode ser viabilizada, sendo que o Brasil já dispõe da tecnologia básica de LCDs, em nível de protótipo industrial, localizada em instituição de pesquisa do Ministério de Ciência e Tecnologia (ITI/MCT – Instituto Nacional de Tecnologia da Informação).

No que se refere aos FEDs, um programa de incentivo à instalação de indústrias, associado à tendência das empresas internacionais de buscarem novos parceiros, pode representar um catalisador para uma indústria brasileira de classe mundial na área.

Deve ser ressaltado que o Ministério da Ciência e Tecnologia, através do ITI/MCT,

e o governo Paulista, através da FAPESP e da Universidade de São Paulo, já dispõem de patentes de interesse industrial na área de FEDs.

Finalmente cabe registrar que a tendência de busca de parceiros por parte das empresas internacionais é temporária, havendo um prazo limitado para mobilizar a estrutura de P&D do País no sentido de atrair estas parcerias.

7.4 Recursos já existentes no país

O Brasil já dispõe de uma estrutura de ciência e tecnologia madura, completa e em condições de abraçar um projeto do porte que aqui se propõe.

A idéia é distribuir as atividades de pesquisa por várias instituições brasileiras, de forma a aproveitar o que elas têm de melhor, otimizando os recursos financeiros, de equipamentos e humanos.

7.4.1 Modelo Gerencial

O modelo gerencial para este projeto tem peculiaridades associadas à idéia de distribuir as atividades de pesquisa em instituições espalhadas pelo País. Além disso, o projeto pode ser tanto mais interessante, quanto maior for o número de laboratórios e empresas envolvidos, aprofundando o desafio do gerenciamento.

O modelo gerencial deverá viabilizar a coordenação das equipes de pesquisadores envolvidas, a programação de resultados e a estreita relação com os setores empresarial e financeiro, comprometidos com o projeto.

7.4.2 O desafio dos recursos humanos

Como já dito, a infra-estrutura existente nas instituições do País é adequada. Por outro lado em muitas delas as equipes atuantes estão sobrecarregadas, e portanto é necessária uma política agressiva de atração de recursos humanos para a área.

O financiamento, neste projeto, deve ser concentrado na área de recursos humanos, cabendo direcionar o investimento em equipamentos apenas para o preenchimento de lacunas na infra-estrutura já existente.

O projeto não deve negligenciar a necessidade de melhorar a infra-estrutura física e de serviços dos laboratórios participantes, aproveitando ao máximo as instalações já existentes.

7.5 Resultados esperados

Apresentam-se a seguir alguns resultados relevantes que devem ser esperados de um projeto como o proposto aqui:

1. Conhecimento dos dispositivos de emissão por efeito de campo e de seus efeitos eletro- ópticos, bem como dos materiais e processos básicos para sua obtenção com a capacitação do setor de P&D nas diversas áreas do conhecimento abrangidas pela tecnologia, a exemplo de:

   - Materiais semicondutores, metálicos e isolantes e seus processos de obtenção e fotogravação;
   - Filmes finos de materiais luminescentes;
   - Filmes finos para a formação de resistência de *Balast*;
   - Deposição e fotogravação de filmes finos transparentes e condutores;
   - Deposição e fotogravação de filmes finos de carbono nas suas várias formas (diamante, DLC, nanotubos, etc.);
   - Polímeros e adesivos;
   - Materiais cerâmicos para a contrução de espaçadores e estudo de suas propriedades elétricas e mecânicas;
   - Materiais e técnicas para alto-vácuo, em especial filmes de getter;
   - Vidros e seu tratamento;
   - Construção de células com espaçamento controlado e selagem a vácuo;
   - Métodos de caracterização óptica, física e elétrica dos dispositivos e dos materiais que os compõem;
   - Técnicas de análise de confiabilidade e falhas nos *displays* e circuitos;
   - Desenvolvimento de equipamentos para novos processos de obtenção de materiais e células;
   - Desenvolvimento de sistemas especiais para a caracterização dos dispositivos;
   - Projeto de circuitos eletrônicos para o endereçamento e comando dos *displays*;
   - Desenvolvimento de aplicações para os *displays*;
   - Métodos de produção e de gestão na fabricação de *displays* e suas partes.
   - Etc.

2. Capacitação da indústria local na produção de materiais, insumos, equipamentos e instrumentos para as várias áreas de P&D acima descritas. Estas empresas estarão se capacitando como potenciais produtores de insumos e equipamentos para o setor, seja para o futuro parque industrial que aqui vier a se instalar, seja para o mercado exterior.

3. Domínio da tecnologia de FEDs, primeiramente numa escala piloto de fabricação de protótipos, para em seguida transferí-la para empresas do setor, visando a produção em grande escala no País.

4. Motivação de uma empresa ou de um consórcio de empresas para entrar na produção em escala de FEDs, aproveitando os resultados obtidos na P&D, ainda que estabelecendo parceria com empresas do exterior.

5. Formação de recursos humanos em todos os níveis, através de programas de iniciação científica (estudantes de engenharias, física, química, economia e administração); iniciação tecnológica (estudantes de escolas técnicas de nível médio de química, mecânica, eletrônica, etc.); programas de mestrado, doutorado e pós-doutorado (em temas de pesquisa e desenvolvimento relacionados com a tecnologia); estágios e programas de treinamento a profissionais de empresas e de instituições de ensino e pesquisa; cursos específicos; seminários e simpósios sobre temas relacionados com a tecnologia.

6. Aprendizado, por parte das instituições envolvidas, na realização de projetos com um objetivo comum e bem delimitado e contribuição para uma cultura de integração das atividades científicas com as atividades tecnológicas e industriais.

Apêndice A

Cálculo de elementos finitos

O objetivo deste apêndice é mostrar os resultados obtidos pela utilização do programa de elementos finitos desenvolvido por este autor. Como relatado no capítulo 2, foi desenvolvido um programa para solução da equação de Laplace, utilizando o algoritmo *Band-Matrix*, apresentado em [119].

Apesar deste algoritmo apresentar muitas deficiências para o cálculo de campos elétricos em geometrias como as de um FED, por causa da grande variabilidade de dimensões, ele tem a virtude de ser simples o bastante para que os princípios da técnica de elementos finitos possam ser compreendidos.

Foi com este espírito que um programa em linguagem C foi desenvolvido, baseando-se no programa em Fortran apresentado por Sadiku em [119]. Algumas alterações tiveram que ser acrescentadas no programa de [119], em especial no que se refere à inclusão do Jacobiano para que problemas tridimensionais com simetria cilíndrica (como é o caso dos FEDs), pudessem ser resolvidos. Além desta alteração, foi preciso mudar o tipo de alocação de memória, o que permitiu aumentar significativamente o número de elementos da malha.

O programa foi testado com um problema de capacitor cilíndrico, para checar a validade da solução pela comparação com a solução analítica. Depois disso, o problema do campo num poro tipo *vulcão* foi resolvido, e a Fig. A.1 mostra o contorno utilizado para este cálculo. A região azul da figura representa as paredes internas do poro, que estão num potencial nulo, juntamente com a fronteira inferior. A condição da fronteira superior foi definida como de Dirichlet, com potencial de $100V$. Às fronteiras laterais foi atribuída uma condição de Dirichlet de forma a fazer o potencial subir linearmente de 0 até $100V$. A dificuldade de representar detalhes de contorno pode ser facilmente percebida pela baixa resolução da região azul na figura. Esta baixa resolução está diretamente relacionada com o fato do gerador de malhas aqui desenvolvido restringir-se às malhas uniformes.

A Fig. A.2 mostra uma visão tridimensional do potencial calculado pelo programa. Como se vê na figura, é na região da borda do poro que o potencial cresce mais abruptamente, indicando um campo elétrico maior.

Pode-se concluir que, apesar das limitações, o desenvolvimento de um programa

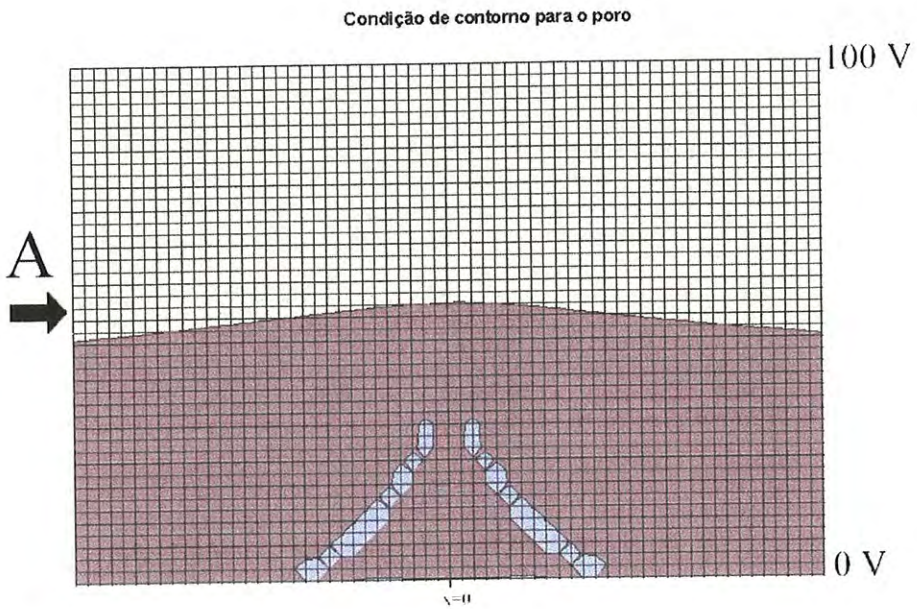

Figura A.1: Região de cálculo para um emissor poroso.

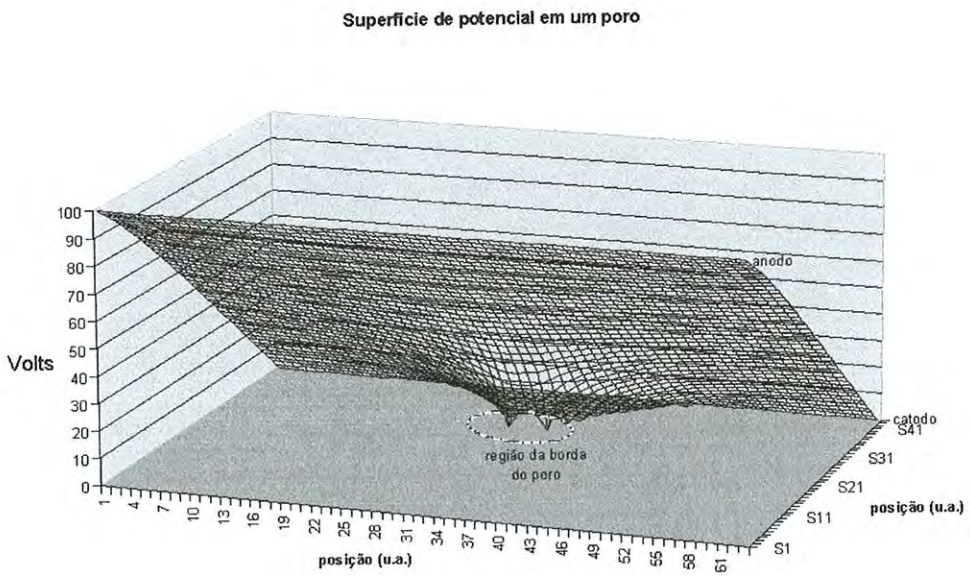

Figura A.2: Visão do potencial eletrostático num emissor poroso.

para o cálculo de campo elétrico por elementos finitos foi bem sucedido, dando a chance para este autor aprender detalhes sobre a técnica.

Apêndice B

Glossário

Abaixo uma lista de siglas e palavras que aparecem neste trabalho, em ordem alfabética.

1. **AC**: *alternating current* (corrente alternada).
2. **ALS**: *Advanced Light Source*, síncrotron do *Lawrence Berlkeley Laboratory*, nos E.U.A.
3. **AMLCD**: *active matrix liquid crystal display* (LCD de matriz ativa).
4. **AOLED**: *active organic light emitting diode.*
5. **conversor AD**: conversor analógico-digital.
6. **CRT**: *cathode ray tube* (tubo de televisão convencional).
7. **CSTN**: *color supertwisted nematic*, um tipo de tecnologia usada em LCDs coloridos de matriz passiva.
8. **CVD**: *chemical vapor deposition.*
9. **DC**: *direct current* (corrente contínua).
10. **display**: mostrador de informação utilizado em televisores, *notebooks*, etc.
11. **DLC**: *diamond-like carbon* (carbono amorfo tipo diamante).
12. **FCM**: *floating cylinder model.*
13. **FEA**: *field emission array.*
14. **FED**: *field emission display.*
15. **FPD**: *flat panel display* (mostrador de informação plano e delgado).
16. **FRM**: *floating ring model.*

17. **FSM**: *floating sphere model.*
18. **GPIB**: *general purpose interface bus*, padrão muito usado para a interligação entre instrumentos científicos e microcomputadores.
19. **HDTV**: *high definition television*, novo padrão televisivo de alta qualidade de imagem.
20. **I × E**: dados de corrente por campo elétrico.
21. **I × V**: dados de corrente por tensão.
22. **IBM**: grande empresa americana da área de informática.
23. **IEEE**: Institute of Electrical & Electronic Engineers.
24. **LCD**: *liquid crystal display* (mostrador de cristal líquido).
25. **LED**: light emitting diode, diodo emissor de luz.
26. **MePIIID**: *Metal Plasma Immersion Ion Implantantion and Deposition.*
27. **MEV**: microscópio eletrônico de varredura.
28. **Mo**: molibdênio.
29. **MOS**: *metal oxide semiconductor.*
30. **MWNT**: *multi-wall nanotubes.*
31. **NEA**: *negative electron affinity.*
32. **NEG**: *non-evaporable getter.*
33. **NTSC**: *national television standards committee*, padrão de codificação de cores da televisão americana.
34. **PAL-M**: *phase alternating line - modified*, padrão de codificação de cores usado pela televisão brasileira.
35. **PC**: *personal computer*
36. **PDETools**: ferramenta *Matlab* para a solução de equações diferenciais a derivadas parciais.
37. **PDE**: *patial differential equation.*
38. **PECVD**: *plasma enhanced CVD.*
39. **PEEM**: *photoemission electron microscope.*

40. **pixel**: *picture element*, ou elemento de imagem.
41. **PMLCD**: *passive matrix liquid crystal display.*
42. **POLED**: *Passive Organic Light Emitting Diode.*
43. **RIE**: *reactive ion etching.*
44. **SLCD**: LCD de segmentos.
45. **SRI**: *Stanford Research Internation*, consultoria americana na área de tecnologia.
46. **STN**: *supertwisted nematic*, um tipo de tecnologia usada em LCDs.
47. **SWNT**: *single-wall nanotubes.*
48. **ta-C**: *tetrahedrally bonded amorphous carbon*, equivale a DLC.
49. **TFEL**: *Thin Film Electroluminescent* (tipo de mostrador de informação).
50. **TFT**: Transistor de Filme Fino.
51. **TN**: *twisted nematic*, tecnologia básica de LCDs.
52. **TV**: televisão.
53. **USDC**: *United States Displays Consortium*, organização americana, semi-governamental que objetiva a entrada de empresas americanas no setor de *displays.*
54. **US**: *United States*
55. **VLS**: *vapor-liquid-solid.*
56. **XPS**: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

Referências Bibliográficas

[1] A.P. Mammana. *Mostradores para imagens de alta resolução in Estudo sobre TV de alta definição.* documento produzido pela Secretaria da Ciência e Tecnologia, Presidência da República, outubro 1994.

[2] A.P. Mammana and K.I. Werner. Mostradores de cristais líquidos: situação atual e perspectivas. Revista IPESI - Eletrônica e Informática, março/abril 1998.

[3] K. Derbyshire. Beyond amlcds: Field emission displays? *Solid State Technology*, pages 55-63, 1994.

[4] J. Davis. Feds pledge 10 million for flat panels. CNET News, 1998. http://news.cnet.com.

[5] USDC. Internet site. http://news.usdc.org.

[6] L. Dworsky and B.R. Chalamala. Field emission displays. *SID Seminars*, Seminar M8:1-94, 1998.

[7] M. Karim and A.F.M.Y. Haider. *Intensifier and Cathode-Ray Tube Technologies in Electro-Optical Displays by M. Karim*, chapter 1, pages 1-18. Marcel Dekker, 1992.

[8] I. Brodie and C.A. Spindt. Vacuum microelectronics. *Advances in Electronics and Electron Physics*, 83:1-106, 1992.

[9] C.A. Spindt. A thin film field emission cathode. *Journal of Applied Physics*, 39:3504-3505, 1968.

[10] R.H. Fowler and L.W. Nordheim. Electron emission in intense fields. *Proc. R. Soc. London*, A119:173, 1928.

[11] J.H. Vuolo. Dispositivos formadores de imagens. Apostila do IFUSP, 1999.

[12] L.N. Dworsky and B. Chalamala. Field emission displays. *Seminars of the SID Annual Symposium*, (F-1):1-66, 1999.

[13] G. Hopple and C. Curtin. Fed life and reliability. *Information Display*, 16(4 and 5):35–37, 2000.

[14] L.E. Tannas Jr. Display technologies and applications. *SID Applications Seminars*, A1:1–44, 1999.

[15] T. Hase, T. Kano, E. Nakazawa, and H. Yamamoto. Phosphor materials for cathode-ray tubes. *Advances in Electronics and Electron Physics*, 79:271–383, 1990.

[16] A. Sobel. *Flat Panel Displays in Electro-Optical Displays by M. Karim*, chapter 4, pages 121–187. Marcel Dekker, 1992.

[17] K.E. Jachimowicz. *Projection Display Technologies in Electro-Optical Displays by M. Karim*, chapter 6, pages 211–291. Marcel Dekker, 1992.

[18] R.B. Wood. *Holographic Head-Up Displays in Electro-Optical Displays by M. Karim*, chapter 9, pages 337–417. Marcel Dekker, 1992.

[19] T.M. Lippert, C.E. Rash, and J.J. Hauser. A helmet-mounted laser display. *Information Display*, 16(1):12–16, 2000.

[20] D. E. Mentley. Display-market development and perspective. *Seminar Lecture Notes, Society for Information Display*, 1:4–38, 2000.

[21] P. Lorrain and D.R. Corson. *Electromagnetic Fields and Waves*. W.H. Freeman and Company, second edition, 1970.

[22] T.S. Fahlen. Focusing properties of thincrt-tm display. *SID 99 Digest*, 37.4L:830–833, 1999.

[23] A. Palevsky et al. Raytheon us patent 5543691.

[24] D. Nicolaescu, V. Filip, and F. Okuyama. Proposal for a new self-focusing configuration involving porous silicon for field emission flat panel displays. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 15(4):2369–2374, 1997.

[25] J. Itoh and S. Kanemaru. Adding intelligence to field-emission displays. *Information Display*, 8:12–14, 1998.

[26] R.T. Smith. Electronics development for field-emission displays. *Information Display*, 2:12–15, 1998.

[27] A.F. Bernhardt, R.J. Contolini, A.F. Jankowski, V. Liberman, J.D. Morse, and R.G. Musket. Arrays of field emission cathode structures with sub-300 nm gates. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 18(3):1212–1215, 2000.

[28] V.P. Mammana. Membranas porosas auto-sustentadas de diamante. Dissertação de mestrado, Universidade de São Paulo, 1996.

[29] J. Itoh, T. Watanabe, K. Ohtsu, M. Taniguchi, S. Uzawa, and N. Nishimura. Experimental study of field emission properties of the spindt-type field emitter. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 13(2):487–490, 1995.

[30] D. Temple. Recent progress in field emitter array development for high performance applications. *Materials Science and Engineering*, R24(5):185–239, 1999.

[31] S. Kanemaru, T. Hirano, H. Tanoue, and J. Itoh. Control of emission characteristics of silicon field emission arrays by an ion implantation technique. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):1885–1888, 1996.

[32] D. Liu, T.S. Ravit, B.G. Bagley, K.K. Chin, and R.B. Marcus. Fabrication of self-aligned gated field emitters. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2:21–24, 1992.

[33] Micron Technology Inc. Internet site. endereco de internet.

[34] S. Albin, W. Fu, A. Varghese, and A.C. Lavarias. Diamond coated silicon field emitter array. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 17(4):2104–2108, 1999.

[35] T.K. Ku, S.H. Chen, C.D. Yang, N.J. She, F.G. Tarntair, C.C. Wang, C.F. Chen, I.J. Hsieh, and H.C. Cheng. Enhanced electron emission from phosphorous- and boron-doped diamond-clad si field emitter arrays. *Thin Solid Films*, 290-291:170–180, 1996.

[36] J. Liu, V.V. Zhirnov, A.F. Myers, G.J. Wojak, W.B. Choi, J.J. Hren, S.D. Wolter, M.T. McClure, B.R. Stoner, and J.T. Glass. Field emission characteristics of diamond coated silicon field emitters. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 13(2):422–426, 1995.

[37] L. Chen and M.M. El-Gomati. Field emission studies of tungsten-coated silicon-based field emitters. *Ultramicroscopy*, 79:135–140, 1999.

[38] S.S. Choi, S.H. Lim, D.W. Kim, M.Y. Jung, and H. Jeon. Fabrication of gated nanosized si-tip arrays for high perveance electron beam applications. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17(2):583–587, 1999.

[39] E.C. Boswell, S.E. Huq, M. Huang, P.D. Prewett, and P.R. Wilshaw. Polycrystalline silicon field emitters. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):1910–1913, 1996.

[40] J.H. Choi, Y.J. Park, H.W. Lee, H.W. Oh, J.W. Kim, N.S. Lee, S.N. Cha, J.E. Jung, Y.S. Choi, and J.M. Kim. Process development of gated field emitter arrays with dry etched amorphous silicon microtips on glass substrates. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 18(2):984–988, 1997.

[41] E.C. Boswell, M. Huang, G.D.W. Smith, and P.R. Wilshaw. Characterization of porous silicon field emitter properties. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):1895–1898, 1996.

[42] J.G. Fleming, D.A.A. Ohlberg, T. Felter, and M. Malinowski. Fabrication and testing of vertical metal edge emitters with well defined gate to emitter separation. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):1958–1962, 1996.

[43] V.P. Mammana, F.T. Degasperi, O.R. Monteiro, J.H. Vuolo, , M.C. Salvadori, and I.G. Brown. New field-emission device with improved vacuum features. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 18(4):1818–1822, 2000.

[44] B.R. Johnson, A.I. Akinwande, and D. Murphy. Characterization of lateral thin-film-edge field emitter arrays. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 15(2):535–538, 1997.

[45] K. Okano, K. Hoshina, M. Iida, S. Koizumi, and T. Inuzuka. Fabrication of a diamond field emitter array. *Applied Physics Letters*, 64(20):2742–2744, 1994.

[46] K. Okano, K. Hoshina, S. Koizumi, and K. Nishimura. Mold growth of polycrystalline pyramidal-shape diamond for field emitters. *Diamond and Related Materials*, 5:19–24, 1996.

[47] K. Okano, S. Koizumi, and J. Itoh. Estimation of the emission barrier height of p-type semiconducting diamond from its field emission property. *Japanese Journal of Applied Physics*, 34:1068–1070, 1995.

[48] K. Okano, T. Yamada, H. Ishihara, S. Koizumi, and J. Itoh. Electron emission from nitrogen-doped pyramidal-shape diamond and its battery operation. *Applied Physics Letters*, 70(16):2201–2203, 1997.

[49] W.P. Kang, J.L. Davidson, M.A. George, I. Milosavljevic, Q. Li, J.F. Xu, and D.V. Kerns. Physical characterization of diamond pyramidal microtip emitters. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 15(2):460–463, 1997.

[50] S. Kim, B.K. Ju, Y.H. Lee, B.S. Park, Y.-J. Baik, S. Lim, and M.H. Oh. Emission characteristic of diamond-tip field emitter arrays fabricated by transfer mold technique. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 15(2):499–502, 1997.

[51] E.-S. Baik, D.-R. Jeon, and Y.-J. Baik. Fabrication and emission properties of diode- and triode-type diamond field emitter array based on the transfer mold technique. *Diamond and Related Materials*, 8:89–93, 1999.

[52] E.I. Givargizov, V.V. Zhirnov, N.N. Chubun, and A.N. Stepanova. Fabrication of field emission display prototype based on si field emission arrays with diamond coating. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 15(2):450–453, 1997.

[53] E.I. Givargizov, V.V. Zhirnov, A.V. Kuznetsov, and P.S. Plekhanov. Cold emission from the single-crystalline microparticle of diamond on a si tip. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):2030–2033, 1997.

[54] E.I. Givargizov, L.L. Aksenova, A.V. Kuznetsov, P.S. Plekhanov, E.V. Rakova, A.N. Stepanova, V.V. Zhirnov, and P.C. Nordine. Growth of diamond particles on sharpened silicon tips for field emission. *Diamond and Related Materials*, 5:938–942, 1996.

[55] V.V. Zhirnov, E.I. Givargizov, A.V. Kandidov, B.V. Seleznev, and A.N. Alimova. Emission characterization of diamond-coated si field emission arrays. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 15(2):446–449, 1997.

[56] A.F. Myers, S.M. Camphausen, J.J. Cuomo, and J.J. Hren. Characterization of amorphous carbon coated silicon field emitters. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):2024–2029, 1996.

[57] J. Jaskie. Diamond-based field-emission displays. *MRS Bulletin*, 21(3):59–64, 1996.

[58] S. Lee, B. Chung, T.-Y. Ko, D. Jeon, K.-R. Lee, and K.Y. Eun. Field emission from diamond-like carbon films and fabrication of gated diamond-like carbon field emitter. *Ultramicroscopy*, 73:17–22, 1998.

[59] C.-M. Lin, S.-J. Chang, M. Yokoyama, F.-Y. Chuang, C.-H. Tsai, W.-C. Wang, and I.-N. Lin. Electron field emission characteristics of planar field emission array with diamondlike carbon electron emitters. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, 38(2A):890–893, 1999.

[60] N.S. Xu. Field emission from diamond and related films. *Ultramicroscopy*, 79:59–72, 1999.

[61] F.J. Himpsel, J.A. Knapp, J.A. Van Vechten, and D.E. Eastman. Quantum photoyield of diamond (111) - stable negative-affinity emitter. *Physical Review B - Condensed Matter*, 20(2):624–627, 1979.

[62] A.A. Rouse, J.B. Bernhard, E.D. Sosa, and D.E. Golden. Variation of field emission and photoelectric thresholds of diamond films with average grain size. *Applied Physics Letters*, 75(21):3417–3419, 1999.

[63] I.T. Han, N. Lee, S.W. Lee, S.H. Kim, and D. Jeon. Field emission of nitrogen-doped diamond films. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 16(4):2052–2056, 1998.

[64] V.V. Zhirnov, G.J. Wojak, W.B. Choi, J.J. Cuomo, and J.J. Hren. Wide band gap materials for field emission devices. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 15(3):1733–1738, 1997.

[65] W.B. Choi, J. Liu, M.T. McClure, A.F. Myers, V.V. Zhirnov, J.J. Cuomo, and J.J. Hren. Field emission from diamond coated molybdenum field emitters. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):2050–2055, 1996.

[66] O. Gröning, O.M. Küttel, P. Gröning, and L. Schlapbach. Field emission spectroscopy from discharge activated chemical vapor deposition diamond. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17(3):1064–1071, 1999.

[67] J.W. Glesener and A.A. Morrish. Investigation of the field emission from polycrystalline diamond films. *Thin Solid Films*, 290-291:153–156, 1996.

[68] S.R.P. Silva, G.A.J. Amaratunga, and K. Okano. Modelling of the electron field emission process in polycrystalline diamond and diamond-like carbon thin films. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17(2):557–561, 1999.

[69] Z. Feng, I.G. Brown, and J.W. Ager III. Electron emission from chemical vapor deposited diamond and amorphous carbon films observed with a simple field emission device. *Journal of Materials Research*, 10(7):1585–1588, 1995.

[70] N.S. Xu, Y. Tzeng, and R.V. Latham. Similarities in the cold electron emission characteristics of diamond coated molybdenum electrodes and polished bulk graphite surfaces. *Journal of Physiscs D Applied Physics*, 26(10):1776–1780, 1993.

[71] O. Yavas, T. Hashimoto, N. Suzuki, M. Takai, Y. Higuchi, M. Kobayashi, A. Hosono, and S. Okuda. Pulsed laser deposition of diamond-like carbon films on gated si field emitter arrays for improved electron emission. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1*, 38(12B):7208–7212, 1999.

[72] H.K. Kang, T.H. kim, S. Moon, J.H. Jung, and M.H. Oh. Enhancement of emission characteristics for field emitters by n-doped hydrogen-free diamond-like-carbon coating. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17(1):246–249, 1999.

[73] J.O. Choi, J.W. Huh, Y.H. Choi, M.J. Kim, H. Kim, Y.R. Cho, and H.S. Jeong. Field emission properties of diamondlike carbon films made by novel laser evaporation technique. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 16(3):1199–1202, 1998.

[74] I.H. Shin and T.D. Lee. Study on improved electron emission characteristics of micropatterned diamond-like carbon films. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 17(2):690–695, 1999.

[75] A.A. Talin, T.E. Felter, T.A. Friedmann, J.P. Sullivan, and M.P. Siegal. Electron field emission from amorphous tetrahedrally bonded carbon films. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 14(3):1719–1722, 1996.

[76] A.V. Karabutov, V.I. Konov, V.G. Ralchenko, E.D. Obraztsova, V.D. Frolov, S.A. Uglov, H.-J. Scheibe, V.E. Strelnitskij, and V.I. Poyakov. Comparision of field electron emission from dlc films produced by four different deposition techniques. *Diamond and Related Materials*, 7:802–806, 1998.

[77] O. Gröning, O.M. Küttel, P. Gröning, and L. Schlapbach. Field emitted electron energy distribution from nitrogen-containing diamondlike carbon. *Applied Physics Letters*, 71(16):2253–2255, 1997.

[78] R.D. Forrest, A.P. Burden, S.R.P. Silva, L.K. Cheah, and X. Shi. A study of electron field emission as a function of film thickness from amorphous carbon films. *Applied Physics Letters*, 73(25):3784–3786, 1998.

[79] G.A.J. Amaratunga and S.R.P. Silva. Nitrogen containing hydrogenated amorphous carbon for thin-film field emission cathodes. *Applied Physics Letters*, 68(18):2529–2531, 1996.

[80] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.

[81] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 1993.

[82] M.S. Dresselhaus. Future directions in carbon science. *Annu. Rev. Mater. Sci*, 27:1–34, 1997.

[83] W.A. de Heer, A. Châtelain, and D. Ugarte. A carbon nanotube field-emission electron source. *Science*, 270:1179, 1995.

[84] J.H. Vuolo. Visão humana. Apostila do IFUSP - segunda edição, 1996.

[85] J. Robertson. Feds a no show at displayworks conference. *Electronics Buyers' News*, 2000.

[86] S. Dimitrijevic, J.C. Whiters, V.P. Mammana, O.R. Monteiro, J.W. Ager III, and I.G. Brown. Electron emission from films of carbon nanotubes and ta-c coated nanotubes. *Applied Physics Letters*, 75(17):2680–2682, 1999.

[87] O.R. Monteiro, V.P. Mammana, M.C. Salvadori, J.W. Ager III, and S. Dimitrijevic. Microstructure and electron emission properties of films prepared from single-wall and multi-wall nanotubes containing powders. *Applied Physics A*, 70:1–4, 2000.

[88] B. Ferrario and Marco Amiotti. Vacuum issues and gettering in conventional and flat crts. *Seminars - Society for Information Displays*, M-8:3–33, 1999.

[89] Y.R. Cho, H.S. Kim, J.D. Mun, J.Y. Oh, H.S. Jeong, and S. Ahn. Vacuum properties of a new panel structure for field emission displays. *Journal Vacuum Science Technology B*, 16(6):3069–3072, 1998.

[90] P.H. Holloway, J. Sebastian, T. Trottier, S. Jones, H. Swart, and R.O. Petersen. Degradation mechanisms and vacuum requirements for fed phosphors. *Flat Panel Display Materials II Symposium, Mater. Res. Soc.*, pages 425–431, 1997.

[91] B. Chalamala, D. Uebelhoer, and K. Dean. Apparatus for quantitative analysis of residual gases in flat panel vacuum packages. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 18(2):343–348, 2000.

[92] Y. Wei, B.R. Chalamala, B.G. Smith, and C.W. Penn. Surface chemical changes on field emitter arrays due to device aging. *Journal of Vacuum Science and Technology*, 17(1):233–236, 1999.

[93] J. Benard. *Adsorption on metal surfaces: An Integrated Approach*, chapter 6. Elsevier Scientific publishing Company.

[94] J.S. Sebastian, H.C. Swart, T.A. Trottier, S.L. Jones, and P.H. Holloway. Degradation of zns field-emission display phosphors during electron-beam bombardment. *Journal of Vacuum Science and Technology A*, 15(4):2349–2353, 1997.

[95] R.H. Good and E.W. Müller. *Field Emission in Electron-Emission Gas Discharges HandBuch der Physik*, chapter 2, pages 176–231. Springer-Verlag, 1956.

[96] Robet Gomer. *Field Emission and Field Ionization*. Harvard University Press, 1961.

[97] G. Busch and H. Schade. *Lectures on Solid State Physics in International Series in Natural Philosophy*, chapter E, pages 156–194. Pergamon Press.

[98] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics 7th edition.* Wiley, 1996.

[99] R.G. Forbes. Refining the application of fowler-nordheim theory. *Ultramicroscopy*, 79:11–23, 1999.

[100] R. Ramprasad, L.R.C. Fonseca, and P. V. Allmen. Calculation of the field-field emission from a surface using bardeen transfer hamiltonian method. *Physical Review B*, 62(8):5216–5220, 2000.

[101] J. K. O. Sin B. Wang, L. Tong and V.M.C. Poon. Electrostatic analysis of field emission triode with volcano-type gate. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):1938–1941, 1996.

[102] Y.Y. Lau Y. Liu. An evolution of the intrinsic emittance of a field emitter. *Journal of Vacuum Sience and Technology B*, 14(3):2126–2129, 1996.

[103] N. A. Cade. Modelling of electron trajectories in field emission devices. *Inst. Phys. Conf. Ser. No 99: Sect. 4, 2nd. Int. Conf. on Vacuum Microelectronics*, pages 109–112, 1989.

[104] K. L. Jensen. An analytical model of an emission-gated twystrode using a field emitter array. *Jounal of Applied Physics*, 83(12):7982–7992, 1998.

[105] K. L. Jensen, E. G. Zaidman, M.A. Kodis, B. Goplen, and D. N. Smithe. Analytical and seminumerical models for gated field emitter arrays ii. comparision of theory to experiment. *Jounal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):1947–1951, 1996.

[106] D.W. Jenkins. Emission area of field emitter array. *IEEE Transacions on electron devices*, 30(3):666–672, 1993.

[107] N.M. Miskovsky J. He, P. H. Cutler and T.E. Feuchtwang. Derivation of the image interaction for non-planar pointed emitter geometries: application to field emission i-v characteristics. *Surface Science*, 246:348–364, 1991.

[108] D. Nicolaescu. Analytical and numerical field emitters modelling - preliminary results. *Proceedings of the 15th CAS (International Semiconductor Conference), Sinaia, Romania*, pages 67–70, 1992.

[109] S. K. Sekatskii. Electric field of poorly conducting tip. *Ultramicroscopy*, 73:274–251, 1998.

[110] K. L. Jensen, E. G. Zaidman, M.A. Kodis, B. Goplen, and D. N. Smithe. Analytical and seminumerical models for gated field emitter arrays i.theory. *Jounal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):1942–1946, 1996.

[111] W. Baoping L. Wei and Y. Hanchun. Simulation study on performance of field emitter array. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 16(5):2881–2886, 1998.

[112] D. N. Hill R. K. Feeney, J. K. Cochran and A. T. Chapman. A mathematical model to predict optimum geometry of the elements of a field emitter array cathode. *Inst. Phys. Conf. Ser. No 99: Sect. 4, 2nd. Int. Conf. on Vacuum Microelectronics*, pages 117–120, 1989.

[113] J. W. Kim J. H. Kang, J. W. Cho and J. M. Kim. Modeling and comparisions of field emitter devices with various geometries. *Journal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):1924–1929, 1996.

[114] R. S. Huang H. C. Lee. Simulation and design of field emitter array. *IEEE Electron Device Letters*, 11(12):579–581, 1990.

[115] W. A. Mackie R. L. Hartman and Paul R. Davis. Three dimensional axisymmetric space charge simulation via boundary elements and emitted particles. *Jounal of Vacuum Science and Technology B*, 14(3):1952–1957, 1996.

[116] L.R.C. Fonseca, P. V. Allmen, and R. Ramprasad. Numerical simulation of the tunneling current and ballistic elelectron effects in field emission devices. *Journal of Applied Physics*, 87(5):2533–2541, 2000.

[117] E. Dobado-Fuentes G. Mesa and J. J. Sáenz. Image charge method for electrostatic calculations in field-emission diodes. *Jounal of Applied Physics*, 79(1):39–44, 1996.

[118] G. Mesa and J. J. Sáenz. Three-dimensional image interaction for nonsmooth emitters. *Applied Physics Letters*, 69(8):1169–1171, 1996.

[119] Sadiku. A simple introduction to finite element analysis of electromagnetic problems. *IEEE Transactions on Education*, pages 85–93, 1989.

[120] N.N. Lebedev, I.P. Skalskaya, and Y.S. Uflyand. *Worked problems in applied mathematics*, chapter 7, pages 203–521. Dover Publications, 1965.

[121] F.T. Degasperi, V.P. Mammana, S.L.L. Verdardi, and V. Baranauskas. Vacuum calculations and pressure profile for a field emission display. *submetido ao International Conference on Metallurgical Coatings and Thin films 2001, American Vacuum Society, San Diego*, 2000.

[122] F.T. Degasperi and V.P. Mammana. Pressure fields detailed calculations for a new field emission device with improved vacuum features. *46th International Symposium, American Vacuum Society, Seattle, Washington*, 1999.

[123] V.P. Mammana, R.D. Mansano, P. Verdonck, A. Pavani Filho, and M.C. Salvadori. Diamond membranes with controlled porosity. *Diamond and Related Materials*, 6(12):1824–1829, 1996.

[124] V.P. Mammana, M.C. Salvadori, and G. Moscati. Processo para a obtenção de membranas porosas de diamante e seu produto. *Publicado na Revista Brasileira de Propriedade Industrial, INPI, PI 9707107-2*, 1997.

[125] V.P. Mammana, M.C. Salvadori, and I.G. Brown. Study of porosity in permeable diamond membranes. *Thin Solid Films*, 308:258–262, 1997.

[126] V.P. Mammana, S. Silva, R.D. Mansano, P. Verdonck, A. Pavani Filho, and M.C. Salvadori. Porous free-standing diamond membranes with reduced pores diameter. *Thin Solid Films*, 353(1-2):239–243, 1999.

[127] V.P. Mammana, L.R.C. Fonseca, A. Pavani Filho, O.R. Monteiro, R. Ramprasad, and P. von Allmen. Porous field emission devices based on polyimide membranes using diode and triode configurations. *submetido ao Journal of Vacuum Science and Technology B*, 2000.

[128] R.D. Mansano. Corrosão de resistes por plasma para a aplicação em litografia de multicamadas. Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da USP, 1993.

[129] M.C. Salvadori, V. P. Mammana, O.G. Martins, and F.T. Degasperi. Plasma-assisted chemical vapour deposition in a tunable microwave cavity. *Plasma Sources Science and Technology*, 4(3):489–494, 1995.

[130] M.C. Salvadori, M. Cattani, V. Mammana, O.R. Monteiro, J.W. Ager III, and I.G. Brown. Fabrication of free-standing diamond membranes. *Thin Solid Films*, 290-291:157–160, 1996.

[131] Ian G. Brown. Cathodic arc deposition of films. *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 28:243–269, 1998.

[132] A. Anders. Metal plasma immersion ion implantation and deposition: a review. *Surface Coatings and Technology*, 93:158–167, 1997.

[133] A. Anders. Approaches to rid cathodic arc plasmas of macro- and nanoparticles: a review. *Surface Coatings and Technology*, 00:1–12, 1999.

[134] O.R. Monteiro, M.C. Salvadori, M. Cattani, V. Mammana, and I.G. Brown. Metallization of cvd diamond films by cathodic arc deposition. *Thin Solid Films*, 308:215–218, 1997.

[135] B. Jüttner and A. Zeitoun-Fakiris. *Prebreakdown field emission influenced by ion bombardment and gas adsorption*. Pre-print 90-3 - Akademie der Wissenschaften der DDR Zentralinstitut für Elektronenphysik, 1990.

[136] P.J.F. Harris. *Carbon Nanotubes and Related Structures.* Cambridge University Press, 1999.

[137] P.G. Collins and A. Zettl. A simple and robust electron beam source from carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 69(13):1969–1971, 1996.

[138] J.M. Bonard, J.P. Salvetat, T. Stöckli, W.A. de Heer, L. Forró, and A. Châtelain. Field emission from single-wall carbon nanotube films. *Applied Physics Letters*, 73(7):918–920, 1998.

[139] J.M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W.A. de Heer, J.P. Salvetat, and L. Forró. Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes. *Ultramicroscopy*, 73:7–15, 1998.

[140] Y. Saito, K. Hamaguchi, S. Uemura, K. Uchida, Y. Tasaka, F. Ikazaki, M. Yumura, A. Kasuya, and Y. Nishina. Field emission from multi-walled carbon nanotubes and its application to electron tubes. *Applied Physics A*, 67:95–100, 1998.

[141] P.G. Collins and A. Zettl. Unique characteristics of cold cathode carbon-nanotube-matrix field emitters. *Phys, Rev. B*, 55:9391, 1997.

[142] J.M. Bonard, J.P. Salvetat, T. Stöckli, L. Forró, and A. Châtelain. Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism. *Appl. Phys. A*, 69:245–254, 1999.

[143] K. Dean and B. Chalamala. The enviromental stability of field emission from single-walled carbon nanotubes. *Applied Physics Letters*, 75(19):3017–3019, 1999.

[144] F. Beuneu, C. l'Huillier, J.P. Salvetat, J.M. Bonnard, and L. Forró. Modification of multiwall carbon nanotubes by electron irradiation. *Phys. Rev. B*, 59:5945–5949, 1999.

[145] Z. Feng, K. Komvopoulos, I.G. Brown, and D.B. Bogy. A pretreatment process for enhanced diamond nucleation on smooth silicon substrates coated with hard carbon films. *Journal of Materials Research*, 9(8):2148–2153, 1994.

[146] M. Kawarada, K. Kurihara, and K. Sasaki. Diamond synthesis on a metal substrate. *Diamond and Related Materials*, 2:1083–1089, 1993.

[147] S. Silva, V.P. Mammana, M.C. Salvadori, and I.G. Brown. Wc-co cutting tool inserts with diamond coatings. *Diamond and Related Materials*, 8:1913–1918, 1999.

[148] V.J. Trava-Airoldi, E.J. Corat, A.F.V. Pena, N.F. Leite, V. Baranauskas, and M.C. Salvadori. Columnar cvd diamond growth structure on irregular surface substrates. *Diamond and Related Materials*, 4:1255–1259, 1995.

[149] J.A. Castellano. Amlcd markets diversify. *Information Display*, 1/00:22–25, January 2000.