



**Universidade de
Aveiro**
2016

Departamento de Física

Uladzislau Zubets

**Cátodos frios de filmes híbridos grafeno/
nanodiamante obtidos por CVD com
modulação temporal**



**Universidade de
Aveiro**
2016

Departamento de Física

Uladzislau Zubets

Cátodos frios de filmes híbridos grafeno/ nanodiamante obtidos por CVD com modulação temporal

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Dr António José Silva Fernandes do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

Trabalho desenvolvido no âmbito dos projeto SPTDC/CTMNAN/117284/2010(FCOMP-01-0124-FEDER-020025) e UID/CTM/50025/2013 financiados por fundos nacionais pela FCT/MEC e cofinanciado pelo FEDER sob o acordo de parceria PT2020



UNIÃO EUROPEIA
Fundos Europeus Estruturais
e de Investimento



Quando o homem conseguir criar qualquer tipo de matéria,
só a partir desse momento ele torna-se o Deus.

Nicola Tesla, 1912

o júri

presidente

Professora Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral
Monteiro
Universidade de Aveiro

arguente

Doutor Jérôme Gilles Ollivier Borme
Laboratório Ibérico Internacional de Nanotecnologia

orientadora

Professora Doutora Florinda Mendes da Costa
Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Agradeço a todos os meus amigos e companheiros que participaram neste trabalho.

Em especial, agradeço ao Mestre Nuno Miguel Santos, ao Professor Luíz Pereira e ao Mestre Alexandre Carvalho do Departamento de Física por toda a ajuda na execução desta dissertação.

Aos meus orientadores, Professora Florinda Mendes da Costa e Dr. António José Fernandes, pelo enorme apoio informativo e mental.

palavras-chave

Carbono, MPCVD, Nanodiamante, Grafeno, Híbridos, Cátodos frios

resumo

Os objetivos principais deste trabalho são a produção de nanoestruturas híbridas de carbono compostas por grafeno e agregados de diamante nanocristalino, bem como a sua caracterização estrutural, morfológica e como cátodos frios.

Estas estruturas híbridas poderão ter um interesse tecnológico muito elevado uma vez que reúnem no mesmo material estruturas de carbono com propriedades físicas muito distintas. Entre as várias aplicações possíveis destes híbridos destaca-se a sua utilização na fabricação de dispositivos baseados na emissão de elétrons por efeito de campo (Field Emission Devices - FEDs).

Para cumprir os objetivos do trabalho fez-se a síntese simultânea do grafeno com agregados de diamante nanocristalino (NCD) utilizando a técnica de deposição química em fase de vapor ativada por micro-ondas (MPCVD) e explorou-se o método de fluxo pulsado para controlar a quantidade de metano e desta forma a densidade e tamanho dos agregados. Os substratos utilizados são de Cu policristalino sobre os quais se cresceu um filme fino de grafeno com agregados de NCD. As estruturas desenvolvidas foram caracterizadas recorrendo à microscopia eletrónica de varrimento e à espetroscopia de Raman. Foi ainda avaliada a densidade de corrente em função do campo elétrico da emissão eletrónica por efeito de campo de todas as amostras sintetizadas.

Os resultados obtidos demonstraram que é possível crescer em simultâneo os dois tipos de alótropos de carbono (agregados de NCD e grafeno) e que é possível controlar o diâmetro e a densidade de agregados de NCD. Em particular, detetou-se experimentalmente o aumento da densidade e diâmetro de agregados em função de número de ciclos, o aumento da densidade de agregados e diminuição do seu diâmetro tanto em função do tempo de CH₄ (tempo do On) como do valor do seu fluxo. O estudo da emissão por efeito de campo mostrou uma correlação entre a densidade de agregados e a densidade de corrente elétrica, tendo-se atingido valores da ordem dos 10⁻⁵ A/cm². É de notar que se detetou uma diminuição no campo elétrico de ativação e um aumento na densidade máxima de corrente com o n^o de ciclos e com o tempo de CH₄ introduzido na síntese. Por outro lado, observou-se um aumento do fator de amplificação de campo em função do n^o de ciclos e a sua diminuição em função de tempo de CH₄.

O estudo efetuado neste trabalho revelou que este híbrido tem um bom potencial para ser usado como cátodo frio, nomeadamente no que concerne à corrente máxima de emissão. Contudo, o desenvolvimento de um dispositivo com base neste material requer ainda um processo de otimização.

keywords

Carbon, MPCVD, Nanodiamond, Graphene, Hybrid, Cold Cathode

abstract

The main objectives of this work are the production of a hybrid carbon nanostructure composed by graphene and monocrystalline diamond clusters along with their structural and morphological characterization and as a cold cathode.

This hybrid structure may have a very large technological interest since it congregates on the same material phases with very different physical properties. Among the many possible applications for this hybrid the manufacture of Field Emission Devices (FEDs) stands out.

To fulfill the work objectives, the simultaneous synthesis of graphene with nanocrystalline diamond clusters (NCD) was done using the chemical vapor deposition technique activated by microwave plasma CVD (MPCVD) and the pulsed flow method was explored for controlling methane delivery. The used substrates were polycrystalline Cu on which it was deposited a thin film of graphene with NCD clusters. The developed structures were characterized using scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The field emission current density was measured as a function of the electric field for all synthesized samples.

The results demonstrated that it is possible to grow simultaneously the two types of carbon allotropes (NCD clusters and graphene) and to control the diameter and density of NCD. In particular, it was experimentally detected an increase of both clusters' density and diameter with the number of cycles. Alongside, an increase of clusters' density and a decrease of clusters' diameter were observed with CH₄ duty cycle and total flow. The study of field emission puts in evidence a correlation between the clusters density and the emission current, attaining densities in the order of 10⁻⁵ A/cm². It is noteworthy a decrease of the activation current electric field and an increase of the current's density maximum value with the number of cycles and CH₄ duty cycle. On the other hand, the field enhancement factor was observed to increase with the number of cycles and to decrease with the methane duty cycle.

The study undertaken in this work revealed that this hybrid has a high potential to be used as cold cathode, namely in what concerns the maximum emission current. However, a full development of a device based on this hybrid material still requires a process optimization.

Índice

Capítulo 1 – Importância dos dispositivos baseados na emissão por efeito de campo e a motivação para este trabalho

1.1. Introdução	1
1.2. Emissão de eletrões	2
1.3. A utilização dos filmes de diamante CVD para FEDs.....	4
1.4. Motivação, importância do grafeno nas tecnologias FEDs e a sua integração com o diamante	6

Capítulo 2 – O carbono e os diferentes alótropos

2.1. O átomo de carbono e as hibridizações sp^2/sp^3	7
2.2. Diamante: estrutura cristalina, propriedades, síntese e aplicações.....	10
2.3. Grafeno: estrutura cristalina, propriedades, síntese e aplicações.....	11
2.4. Os híbridos de grafeno/diamante.....	16

Capítulo 3 – Técnicas experimentais de síntese, análise das superfícies das amostras e de caracterização da corrente emitida por efeito campo

3.1. Técnica de deposição química em fase vapor (CVD).....	17
3.2. Espectroscopia de Raman.....	18
3.3. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM).....	20
3.4. Técnica experimental de caracterização da corrente emitida por efeito campo.....	22

Capítulo 4 – Execução experimental, testes, resultados e discussão

4.1. Deposição e análise SEM e Raman do híbrido de carbono.....	25
4.2. Análise do híbrido como emissor de campo eletrostático.....	36
4.3. Análise qualitativa do híbrido de carbono após de emissão de campo eletrostático.....	43

Capítulo 5 – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	46
---	----

Índices de figuras

Capítulo 1 – Importância dos dispositivos baseados na emissão por efeito de campo e a motivação para este trabalho

Figura 1.1-1. Imagens de SEM de uma matriz com elevada densidade de cátodos Sprintdt (matriz de 550000 unidades com densidade de $6,4 \times 10^7$ unidades/cm ²) [2].....	1
Figura 1.1-2. a) Representação esquemática de um canhão de elétrons [3] (CE): 1) cátodo, 2) modulador, 3) primeiro ânodo, 4) segundo ânodo, e) trajetória dos elétrons. b) Representação esquemática de um CE por efeito de campo utilizada em <i>klystron</i> [4].....	2
Figura 1.2-1. 1) Cátodos de emissão eletrostática com diferentes geometrias: a) agudo, b) coaxial, c) laminar, d) filme fino [2]. 2) Gráfico da dependência do coeficiente Θ na equação de Fowler-Nordheim em função de y [3].....	4
Figura 1.2-2. Representação esquemática da distribuição do campo elétrico para o emissor afiado: 1) emissor afiado no plano $d \gg h \gg r$. 2) Emissor único afiado [10].....	4
Figura 1.3. a) Diagrama de energia das bandas do metal-diamante-vácuo [14] e b) a correspondente ampliação na zona da junção diamante-vácuo com emissão de campo [13].....	5

Capítulo 2 – O carbono e os diferentes alótropos

Figura 2.1-1. Representação esquemática da configuração eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental [29].....	7
Figura 2.1-2. Representação esquemática do cristal de grafite a) [31], diamante b) [32] e grafeno c) [33].....	7
Figura 2.1-3. a) Representação esquemática da distribuição eletrônica do carbono em estado excitado. b) Representação esquemática da distribuição eletrônica do carbono sp ³ [34].....	8
Figura 2.1-4. a) Representação esquemática da distribuição eletrônica do carbono sp ² . b) Representação esquemática da estrutura com hibridização sp ² mostrando as ligações σ e os elétrons não localizados 2p (acima e abaixo do plano das orbitais σ) [35].....	8

Figura 2.1-5. Representação das orbitais e respectivos ângulos de ligação e geometria para hibridização do tipo: a) sp^2 , b) sp^3 [38].....	9
Figura 2.2. Diagrama de fases do carbono [48].....	11
Figura 2.3-1. a) Estrutura da rede do grafeno, constituída de duas redes triangulares interpenetradas (\vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede, e δ_i , $i=1,2,3$ são os vetores vizinhos mais próximos). b) Zona de Brillouin correspondente. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' . c) Três primeiros vizinhos dos átomos A e B [54].....	12
Figura 2.3-2. Representação das superfícies de dispersão eletrónica na rede hexagonal do grafeno, vendo-se os cones ampliados nos pontos de Dirac (K e K') [54].....	13
Figura 2.3-3. Defeitos estruturais da folha de grafeno: a) fragmento do grafeno com radical OH ligado, b) defeito de Stone – Wales, c) defeito de lacuna [71].....	15

Capítulo 3 – Técnicas experimentais de síntese, análise das superfícies das amostras e de caracterização da corrente emitida por efeito campo

Figura 3.1. 1) Representação esquemática de um reator CVD ativado por plasma de micro-ondas [79]. 2) Imagem do equipamento MPCVD utilizado para a síntese das nanoestruturas de carbono. a) Câmara. b) Fonte de micro-ondas. c) Sintonizador de micro-ondas com regulação manual. d) Fonte de alimentação de micro-ondas. e) Ecrã para a indicação dos parâmetros do sistema MPCVD. f) Tubo de arrefecimento da janela de micro-ondas.....	18
Figura 3.2-1. Representação esquemática do princípio de funcionamento da espectroscopia de Raman [84].....	19
Figura 3.2-2. a) Representação da transição Stokes vibracional de Raman [81]. b) A fotografia do equipamento de espectroscopia de Raman utilizado.....	20
Figura 3.3-1. Tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a um feixe de eletrões [88].....	21
Figura 3.3-2. a) Representação esquemática do princípio de funcionamento do microscópio eletrónico de varrimento [90]. b) Fotografia do equipamento de SEM utilizado neste estudo.....	22
Figura 3.4-1. 1) Representação esquemática da montagem experimental de emissão de campo [84]. 2) Fotografia do equipamento de medição de corrente por efeito de campo	

utilizado neste trabalho: a) bomba difusora, b) bomba rotativa, c) eletrômetro, d) criostato, *tail*.....23

Figura 3.4-2. 1) A fotografia do suporte desenvolvido para a amostra para determinar a corrente por efeito de campo. 2) Representação esquemática em corte lateral do suporte montado para a amostra: a) placa inferior (material dielétrico), b) placa superior, c) parafuso, d) placa de cobre (ânodo), e) fio capilar de ouro, f) espaçador de *kapton*, g) substrato de cobre (cátodo), h) nanoestrutura de carbono depositada, i) cola de prata.....24

Capítulo 4 – Execução experimental, testes, resultados e discussão

Figura 4.1-1. Representação esquemática do método de fluxo pulsado usado no trabalho experimental.....25

Figura 4.1-2. Representação esquemática do processo de deposição MPCVD para o crescimento de diamante policristalino [92].....26

Figura 4.1-3. a) Suporte de anel maior, b) Suporte principal, c) Suporte de anel menor, d) Substrato de cobre policristalino, e) híbrido depositado. 1) Imagem dos componentes do sistema catalítico. 2) Representação esquemática do sistema de deposição montado com vista lateral e cortado a meio. 3) Imagem do sistema de deposição completo.....27

Figura 4.1-4. Imagens SEM das estruturas depositadas em função de nº de ciclos ($T = 40$ s, 20 sccm CH_4).....28

Figura 4.1-5. Imagens SEM das estruturas depositadas em função do *tempo de On* ($T = 40$ s, nº de ciclos = 30 ciclos, 20 sccm CH_4).....29

Figura 4.1-6. Gráfico de densidade e diâmetro de agregados de NCD em função de nº de ciclos.....29

Figura 4.1-7. Gráfico de densidade e diâmetro de agregados de NCD em função de tempo regime *On*.....30

Figura 4.1-8. Espectros de Raman ($\lambda=442$ nm) do híbrido sintetizado em função de nº de ciclos (parâmetros de deposição: 20 s de *On*, 20 sccm de CH_4), recolhidos em 2 zonas diferentes: grafeno e agregados de NCD.....32

Figura 4.1-9. Espectros de Raman ($\lambda=442$ nm) do híbrido sintetizado em função de *tempo On* (s) (parâmetros de deposição: 30 ciclos, 40 s de período, 20 sccm de CH_4), recolhidos em 2 zonas diferentes: grafeno e agregados de NCD.....33

Figura 4.1-10. Espectro de Raman ($\lambda=442$ nm) do híbrido sintetizado em função de caudal de CH ₄ (parâmetros de deposição: 14 ciclos, 20 s de <i>On</i> , 20 s de <i>Off</i>), recolhidos em 2 zonas diferentes: grafeno e agregados de NCD.....	34
Figura 4.1-11. 1) Representação esquemática da estrutura híbrida crescida: a) carbono amorfo, b) cristalites de NCD, c) filme fino de grafeno de multicamadas. 2) Imagem SEM dos agregados NCD, vendo-se o seu formato hemisférico.....	35
Figura 4.1-12. Representação esquemática da fase de crescimento do híbrido. A reação começa com a mistura de gases (H ₂ + CH ₄) favorável para sp ² . Seguidamente são executados os ciclos sem a presença de CH ₄ para impedir a formação de multicamadas e promover a fase sp ³ de diamante. Por fim é conseguida a elevada densidade de diamante [68 adaptado].....	36
Figura 4.2-1. Gráfico da densidade da corrente (A/cm ²) para 5 experiências consecutivas em função do campo elétrico (V/ μ m) aplicado ao cátodo sintetizado nas condições de deposição: 20 s de <i>On</i> , 20 s de <i>Off</i> , 60 ciclos, 20 sccm de CH ₄	36
Figura 4.2-2. Ciclo de histerese da densidade de corrente (A/cm ²) em função do campo elétrico (V/ μ m) aplicado ao cátodo com condições de deposição: 20 s de <i>On</i> , 20 s de <i>Off</i> , 80 ciclos e 20 sccm de CH ₄	38
Figura 4.2-3. Logaritmo da densidade de corrente $\ln(J/E^2)$ em função do inverso de campo elétrico $1/E$ do híbrido da Figura 4.2-1 da 1ª experiência.....	39
Figura 4.2-4. Gráfico de ponto de ativação da corrente elétrica E(V/ μ m), densidade de corrente máxima J(A/cm ²) e fator de amplificação do híbrido em função de nº ciclos com período de 40 segundos, 20 s de <i>On</i> e de <i>Off</i>	40
Figura 4.2-5. Gráfico de ponto de ativação da corrente elétrica E(V/ μ m), densidade de corrente máxima J(A/cm ²) e fator de amplificação do híbrido em função do <i>tempo de On</i> (s) com período de 40 segundos, 30 ciclos e 20 sccm de CH ₄	41
Figura 4.3-1. Imagens SEM da estrutura depositada e ânodo depois da emissão de campo eletrostático, para as amostras com 40 e 60 ciclos.....	43
Figura 4.3-2. a) Imagem SEM da mancha do ânodo depois da emissão de campo eletrostático. b) Micrografia de SEM e respetivo EDX da mancha do ânodo com distribuição dos elementos C, O e Cu. c) Espectro de Raman ($\lambda=442$ nm) do material acumulado no ânodo de Cu.....	44

Índice de tabelas

Capítulo 2 – O carbono e os diferentes alótropos

Tabela 2.1-1. Hibridizações de carbono sp^2 , sp^3 e as suas características [36].....	9
Tabela 2.1-2. Propriedades dos alótropos de carbono sp^2 , sp^3 [37].....	9
Tabela 2.3. Os diferentes métodos de obtenção do grafeno [68, 69].....	15

Capítulo 4 – Execução experimental, testes, resultados e discussão

Tabela 4.1-1. Condições utilizadas para o crescimento de estrutura híbrida.....	28
Tabela 4.1-2. Densidade e diâmetro de agregados de NCD em função de caudal de CH_4	31
Tabela 4.1-3. FWHM das bandas D, G e 2D e rácio IG/ID do grafeno dos 3 híbridos: 6, 40 e 60 ciclos.....	32
Tabela 4.1-4. FWHM das bandas D, G e 2D do grafeno dos 2 híbridos: 10 e 30 s do regime <i>On</i>	34
Tabela 4.1-5. FWHM das bandas D, G e 2D do grafeno dos 2 híbridos: 20 e 36 sccm de CH_4	35

Capítulo 5 – Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Tabela 5. Monotonia de parâmetros em função de aumento de <i>tempo On</i> e n° de ciclos.....	47
--	----

1. Importância dos dispositivos baseados na emissão por efeito de campo e a motivação para este trabalho

1.1. Introdução

Os filmes finos de diamante policristalino são um dos materiais com maior potencial para a fabricação de dispositivos de emissão eletrônica por efeito de campo (cátodos frios). O seu funcionamento baseia-se na ejeção de elétrons por aplicação de um campo elétrico intenso à superfície do material [1]. Em comparação com os cátodos termiônicos, os cátodos frios possuem várias vantagens: i) são mais económicos, uma vez que dispensam o aquecimento de filamento; ii) os dispositivos eletrônicos fabricados à base destes cátodos apresentam melhor desempenho devido ao tamanho reduzido da área de emissão, uma vez que normalmente o cátodo possui a forma geométrica de um cone com um raio de curvatura da ordem das centenas de Angström; iii) apresentam uma distorção reduzida (aberração geométrica), com grande densidade de corrente e iv) não necessitam de tempo para o aquecimento do cátodo.

As principais utilizações práticas dos cátodos de emissão eletrônica por efeito de campo são:

1. Monitores com *displays* planos e fontes de iluminação baseados em cátodos de multicamadas. Os *displays* baseados nesta tecnologia exibem níveis superiores de brilho, definição e resolução. Por sua vez, os dispositivos de iluminação com base na emissão de campo têm uma eficiência muito superior à das fontes tradicionais de iluminação, pois apresentam maior rendimento, tempo de vida, elevada estabilidade às oscilações de tensão elétrica e vibrações mecânicas, são mais ecológicos, apresentam a possibilidade de miniaturização e ausência de inércia (tempo de ligação cerca de 10^{-8} s) [2].
2. Canhões eletrônicos: microscópios de resolução atômica, litografia eletrônica e espectroscopia. Estes dispositivos de elevada resolução tornaram-se possíveis devido à forma cônica do cátodo, que se comporta como uma fonte de elétrons pontual com espectro energético muito estreito e grande brilho (intensidade) [2].

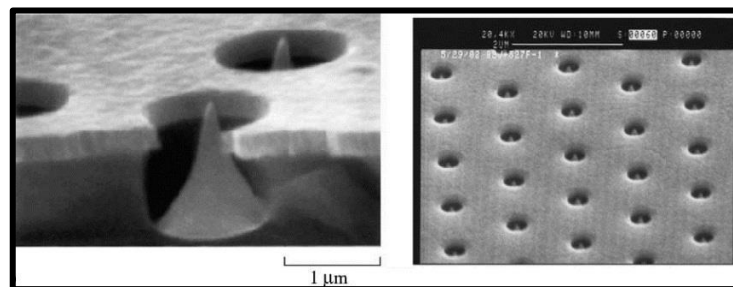


Figura 1.1-1. Imagens de SEM de uma matriz com elevada densidade de cátodos Sprindt (matriz de 550000 unidades com densidade de $6,4 \times 10^7$ unidades/cm²) [2].

A Figura 1.1-2 mostra dois canhões de eletrões (CE), um termiônico e outro de efeito de campo em vácuo, com os feixes de eletrões; bem colimado no segundo caso.

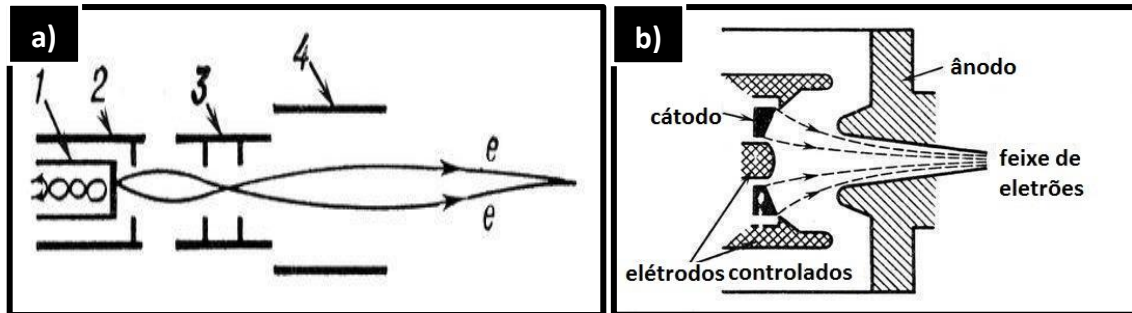


Figura 1.1-2. a) Representação esquemática de um canhão de eletrões [3] (CE): 1) cátodo, 2) modulador, 3) primeiro ânodo, 4) segundo ânodo, e) trajetória dos eletrões. b) Representação esquemática de um CE por efeito de campo utilizada em *klystron* [4].

A formação de determinada distribuição de feixe de eletrões na saída do CE ocorre pela escolha da configuração e intensidade dos campos elétricos e magnéticos. O termo CE é mais aplicado aos dispositivos para criação de feixes eletrónicos de elevada intensidade. Para CE com intensidades mais baixas os valores de corrente usados são da ordem dos 10 μA e a energia chega a valores de algumas centenas de keV. Nos CE de alta intensidade criam-se feixes de eletrões com energias até 10-20 MeV [5, 6].

3. Além destas aplicações, pode ainda referir-se os microtubos de raio-X e geradores de micro-ondas.

1.2. Emissão de eletrões

Hoje em dia existem 3 mecanismos principais de emissão eletrónica: termiônica, efeito fotoelétrico e emissão de campo eletrostático.

O efeito termiônico da emissão de eletrões de uma superfície metálica ocorre quando esta é aquecida a temperaturas suficientemente altas (da ordem dos 2000 K). Um dos primeiros investigadores a descrever esse fenómeno foi o físico inglês Frederick Guthrie, em 1873, quando observou que uma bola de ferro aquecida a alta temperatura tinha uma carga negativa na sua vizinhança [7].

O efeito fotoelétrico refere-se à emissão (ejeção) de eletrões da superfície de um material, geralmente metálico, devido à incidência de ondas eletromagnéticas (fotões). A energia da radiação incidente é transferida para os eletrões do metal e se a energia for suficiente os eletrões são ejetados da superfície do material com energia cinética. Este efeito foi observado pela primeira vez por Heinrich Hertz em 1887, quando observou que

elétrodos iluminados com radiação na região do ultravioleta criavam descargas elétricas [8].

A emissão eletrostática de elétrons designa-se por emissão por efeito de campo e resulta da ação de um campo eletrostático forte na superfície de um cátodo, o qual faz diminuir a barreira de potencial, e tornando-a estreita. A densidade de corrente que se cria como resultado da penetração dos elétrons através de barreira de potencial (efeito de túnel) é dada pela expressão matemática de Fowler–Nordheim [9]:

$$j = 1,55 \times 10^{-6} \frac{E^2}{\varphi} e^{-\frac{6,58 \times 10^9 \varphi^{\frac{3}{2}}}{E}} \theta \quad (1.2.1)$$

onde j é a densidade da corrente de emissão de elétrons, [A/m²]; E é o campo eletrostático na superfície do cátodo, [V/m]; φ é o trabalho de ejeção do cátodo, [eV] e θ é a função da diminuição relativa da barreira de potencial y [9],

$$y = \frac{3,62 \times 10^{-5} \sqrt{E}}{\varphi} \quad (1.2.2)$$

que foi estimada por Nordheim e para qual foi traçado o gráfico indicado na Figura 1.2-1 2).

De uma maneira geral, o valor vetorial do campo eletrostático é expresso pela equação seguinte:

$$\vec{E} = -\vec{\nabla}V \quad (1.2.3)$$

onde \vec{E} [V/m] é o campo aplicado a uma partícula pontual numa região sujeita a uma diferença de potencial V [V] [9].

A partir da equação anterior é possível derivar a expressão matemática para o caso do campo elétrico entre as duas placas paralelas eletricamente condutoras:

$$E = \frac{V}{d} \quad (1.2.4)$$

onde d é a distância entre as duas placas. Usando a expressão anterior e (1.2.1) pode-se chegar às equações do campo elétrico local E_{local} :

$$E_{local} = \beta \frac{V}{d} \quad (1.2.5)$$

$$E_{local} = \beta E \quad (1.2.6)$$

O coeficiente de proporcionalidade β na expressão anterior é designado por fator de amplificação, o qual depende apenas da configuração geométrica do sistema ânodo – cátodo (Figura 1.2-1 1)) e dos outros parâmetros locais do emissor que serão discutidos na parte de execução experimental.

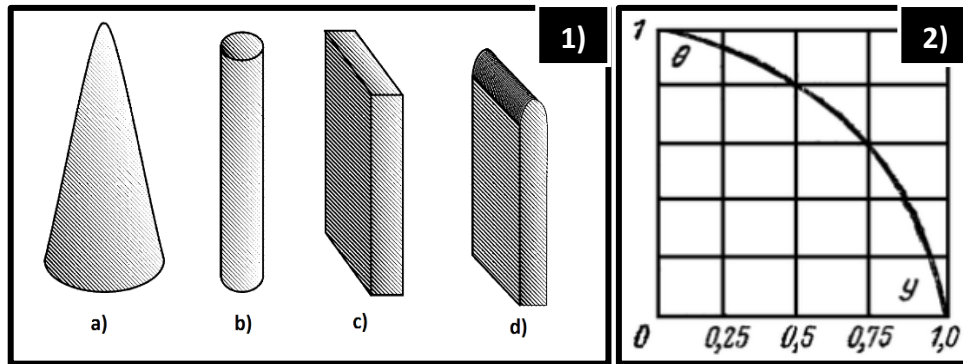


Figura 1.2-1. 1) Cátodos de emissão eletrostática com diferentes geometrias: a) agudo, b) coaxial, c) laminar, d) filme fino [2]. 2) Gráfico da dependência do coeficiente θ na equação de Fowler-Nordheim em função de y [3].

Como o campo eletrostático nas protuberâncias da superfície do cátodo é maior que a tensão média do campo, a emissão eletrostática ocorre principalmente nessas deformações [9]. Para conseguir densidades de corrente de emissão de campo notáveis é necessário aplicar à amostra um campo elétrico de elevada intensidade, o que no caso de um emissor plano leva inevitavelmente à necessidade de trabalhar com tensões elétricas muito altas (dezenas de kV). Por esta razão, na prática, são mais eficientes os cátodos na forma de cone ou na forma de lâmina, que beneficiam do fator de amplificação. De facto, um condutor afiado (lâmina) dentro de um campo eletrostático concentra na sua ponta as linhas do campo elétrico, conduzindo à amplificação local do campo [10], Figura 1.2-2.

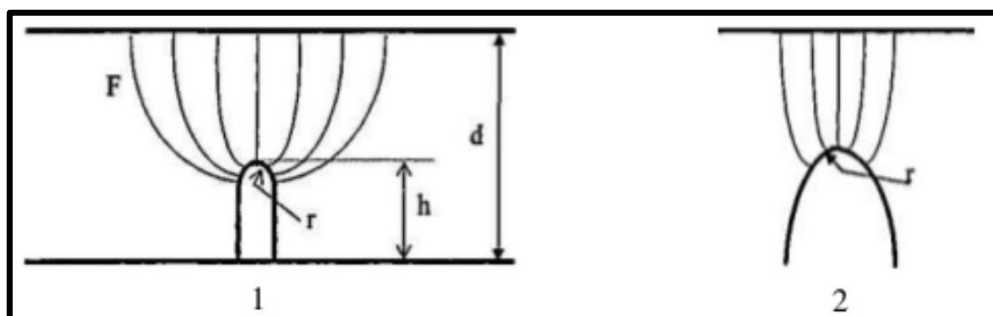


Figura 1.2-2. Representação esquemática da distribuição do campo elétrico para o emissor afiado: 1) emissor afiado no plano $d \gg h \gg r$. 2) Emissor único afiado [10].

1.3. A utilização dos filmes de diamante CVD para FEDs

O problema principal na aplicação prática dos cátodos frios é a sua instabilidade provocada pela rápida sujidade e destruição da superfície do cone de emissão, provocada pelo *sputtering* das moléculas de resíduos existentes no vácuo [11]. O diamante permite ultrapassar este problema, pois a sua superfície é quimicamente inerte e consequentemente pouco sensível à adsorção de espécies. Além disso, a superfície

hidrogenada do diamante exibe outra propriedade importante para esta aplicação que é a afinidade eletrónica negativa χ (-0,7 eV) (χ é definida como a diferença de energia entre o nível de vácuo e o mínimo da banda de condução), [12, 13] o que permite diminuir (até 10^5 V/cm) o limiar dos campos utilizados na emissão por efeito de campo [14]. Isto ocorre devido ao facto de o mínimo da banda de condução estar acima do nível de vácuo na superfície hidrogenada do diamante, Figura 1.3. Embora o diamante puro seja um dielétrico à temperatura ambiente, ele pode-se considerar um semiconductor com largura da banda proibida de 5,5 eV [15], razão pela qual são frequentemente utilizados filmes finos de diamante CVD, que conduzem superficialmente por estarem hidrogenados, na fabricação de cátodos frios. Estes filmes de diamante caracterizam-se por elevada dureza e resistência mecânica, transparência ótica e alta condutividade térmica o que permite dissipar altas potências sem sobreaquecer [16].

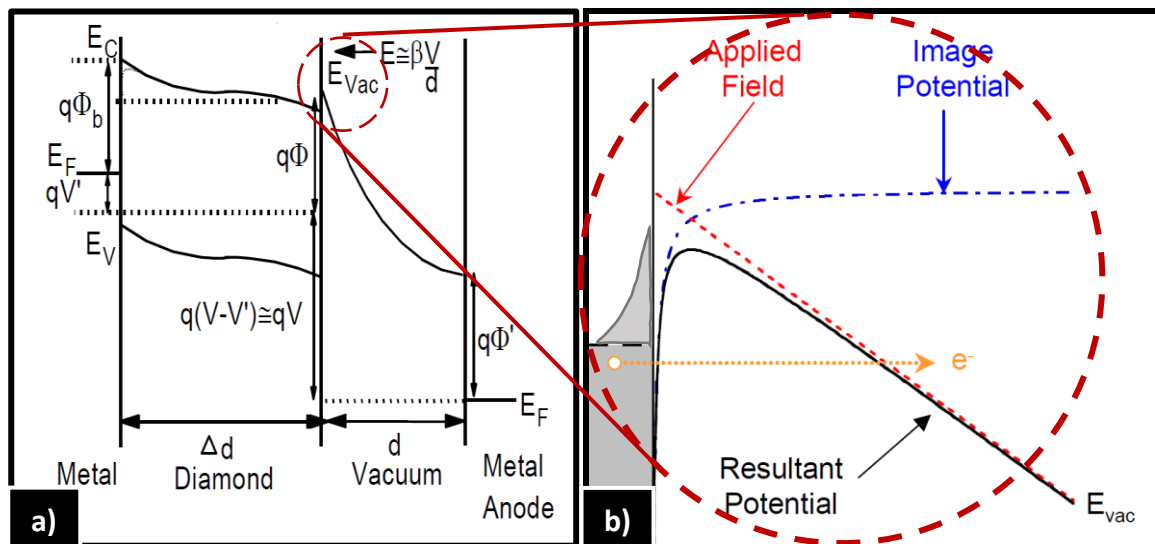


Figura 1.3. a) Diagrama de energia das bandas do metal-diamante-vácuo [14] e b) a correspondente ampliação na zona da junção diamante-vácuo com emissão de campo [adaptada de 13].

As propriedades dos filmes finos de diamante indicadas anteriormente e que vão ser discutidos na seção 2.2 potenciam a possibilidade de utilizar estas estruturas não só na área da microeletrónica de vácuo, mas também na investigação de dispositivos semicondutores. Assim, por exemplo, foram criados com base nestas estruturas de diamante díodos de Schottky que funcionam até 773 K [17], LEDs que emitem radiação com comprimento de onda de 440 nm e com intensidade de $30 \mu\text{cd}/\text{m}^2$ [18], transístores de efeito de campo [19] e termístores que funcionam num ambiente oxigenado até 943 K [20].

1.4. Motivação, importância do grafeno nas tecnologias FEDs e a sua integração com o diamante

Hoje em dia os nanotubos de carbono (CNTs) são muito estudados com o objetivo de produzir dispositivos FEDs por terem as propriedades adequadas a esta aplicação [21-23]. Contudo, estudos recentes mostraram que o grafeno (cuja características serão discutidas na seção 2.3) pode substituir os CNTs, por possuir propriedades similares aos CNTs tais como: espessura de escala atômica, elevada condutividade elétrica e boas propriedades mecânicas, associadas às excelentes propriedades químicas [24].

Uma estrutura híbrida contendo diamante, para remover o calor e ejetar elétrons, e grafeno, para fornecer a carga elétrica, pode resultar num dispositivo de cátodo frio de longa duração e com excelentes propriedades. A ideia é reduzir a intensidade do campo eletrostático necessário para a emissão de elétrons em materiais nanocarbonos, principalmente de sp^2 (grafeno) combinado com sp^3 (diamante), quando comparado com o mesmo efeito em metais [25, 26]. Desta forma, o desenvolvimento de um novo material híbrido composto por diamante nanocristalino e grafeno permitirá obter propriedades únicas num mesmo material, conjugando as excelentes propriedades físicas de cada um dos alótropos e obtendo-se assim um material com propriedades melhoradas: o filme fino híbrido contém diamante que possui afinidade eletrônica negativa e remove o calor das zonas de emissão, enquanto o grafeno dissipa o calor para o substrato e garante a injeção de carga necessária para ejetar elétrons para o vácuo. Deste modo, para além de ser potencialmente um bom material para janelas de radiação eletromagnéticas e para eletrodos em dispositivos de luminescência o híbrido grafeno-nanodiamante pode ser um excelente material para dispositivos emissores de elétrons por efeito de campo [27, 28].

2. O carbono e os seus diferentes alótropos

2.1. O átomo de carbono e as hibridizações sp^2/sp^3

O carbono é o sexto elemento da tabela periódica e apresenta dois isótopos estáveis com número de massa 12 (98,892 %) e 13 (1,108 %). O átomo de carbono eletricamente neutro possui seis prótons no núcleo e conseqüentemente 6 elétrons nas orbitais eletrônicas, dos quais quatro são elétrons de valência. O isótopo de carbono 12, possui seis neutrões, sendo a configuração eletrônica do carbono eletricamente neutro: $1s^2 2s^2 2p^2$, Figura 2.1-1.

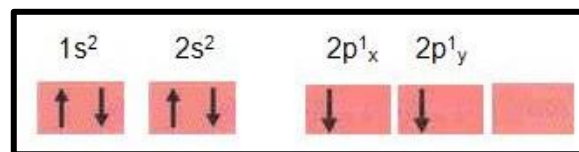


Figura 2.1-1. Representação esquemática da configuração eletrônica do átomo de carbono no estado fundamental [29].

Os átomos de carbono podem estabelecer ligações covalentes entre si, devido ao facto dos elétrons de valência, de orbitais externos semipreenchidos, serem partilhados entre átomos que participam na ligação. No caso do carbono estes elétrons de valência correspondem à orbital 2p, o que faz com que o átomo de carbono crie duas ligações covalentes. Apesar de não ser usual carbonos com ligação dupla, estas podem ser encontradas em alguns meios orgânicos, como por exemplo nos alcenos. No entanto, as diferentes formas alotrópicas do carbono e os componentes estáveis de carbono possuem átomos de carbono com três ou quatro ligações [30], formando assim várias estruturas: grafite, diamante, fulerenos, nanotubos, grafenos, entre outras. Algumas destas formas estruturais alotrópicas do carbono podem ser observadas na Figura 2.1-2.

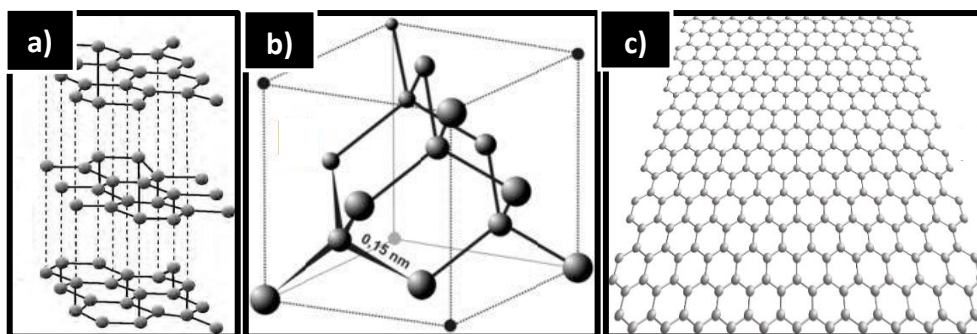


Figura 2.1-2. Representação esquemática do cristal de grafite a) [31], diamante b) [32] e grafeno c) [33].

Hibridizações do tipo sp^3 ocorrem em cristais de diamante onde as posições mais prováveis das orbitais eletrônicas são localizadas nos vértices de um tetraedro com um átomo de carbono no centro. Esse tipo de hibridização ocorre quando as quatro ligações

covalentes são do tipo sigma (σ) e as ligações com os quatro vizinhos formam ângulos de $109^{\circ}28''$ [31]. Este efeito pode ocorrer devido a uma excitação do átomo de carbono, Figura 2.1-3 a), dando origem a orbitais de energia intermédia entre 2s e 2p (Figura 2.1-3 b)), a que corresponde a orbital sp^3 [34].

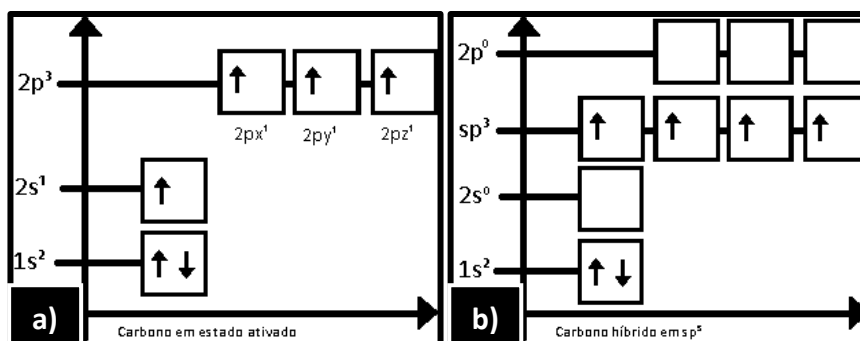


Figura 2.1-3. a) Representação esquemática da distribuição eletrônica do carbono em estado excitado. b) Representação esquemática da distribuição eletrônica do carbono sp^3 [34].

Hibridizações sp^2 ocorrem na grafite, cuja geometria molecular é um plano triangular formando um ângulo entre os eixos das orbitais de 120° . Das quatro ligações de tipo covalente, três são do tipo σ e a outra do tipo π . As ligações do tipo σ situam-se no plano basal da estrutura enquanto as do tipo π se encontram entre dois orbitais adjacentes [31]. No entanto, pode ocorrer uma modificação do arranjo dos elétrons no estado fundamental pela combinação da orbital 2s com duas das orbitais 2p, resultando na formação de três orbitais híbridas sp^2 , permanecendo uma orbital 2p não híbrida. Três dos quatro elétrons do nível L ocupam as três orbitais $2sp^2$ e o quarto elétron ocupa a orbital 2p [35], Figura 2.1-4.

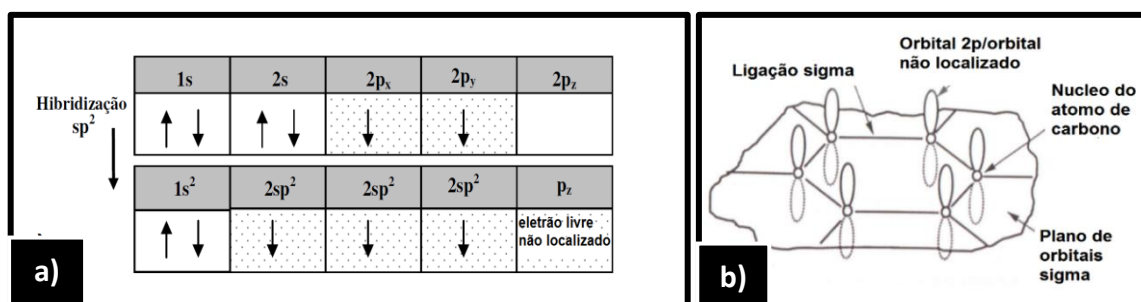


Figura 2.1-4. a) Representação esquemática da distribuição eletrônica do carbono sp^2 . b) Representação esquemática da estrutura com hibridização sp^2 mostrando as ligações σ e os elétrons não localizados 2p (acima e abaixo do plano das orbitais σ) [35].

Para resumir as diferentes hibridizações pode-se visualizar a Tabela 2.1-1 e Figura 2.1-5.

Tabela 2.1-1. Hibridizações de carbono sp^2 e sp^3 e as suas características [36].

Hibridização	Nº de orbitais híbridos	Tipo de interação entre os orbitais	Tipo de ligação	Forma espacial dos orbitais	ângulo entre as ligações dos orbitais híbridos
sp^2	3	$3\sigma + 1\pi$	2 ligações simples + 1 dupla	Trigonal planar	120°
sp^3	4	4 σ	4 ligações simples	Tetraédrica	$109^\circ 28'$

Como neste trabalho vão ser estudados apenas o grafeno e o diamante, optou-se por representar apenas as propriedades dos alótropos de carbono 2D e 3D respetivamente na Tabela 2.1-2.

Tabela 2.1-2. Propriedades dos alótropos de carbono sp^2 , sp^3 [37].

Dimensão	2D	3D
Alótropo	Grafeno	Diamante
Hibridização	sp^2	sp^3
Densidade (g/cm^3)	-	3,52
Comprimento da ligação (Å)	1,42 (C=C) 1,44 (C-C)	1,52 (C-C)
Propriedades eletrónicas	Semicondutor de hiato nulo com efeito de Hall quântico	Isolador $E_{gap}=5,47$ eV (semicondutor quando dopado com B ou N)

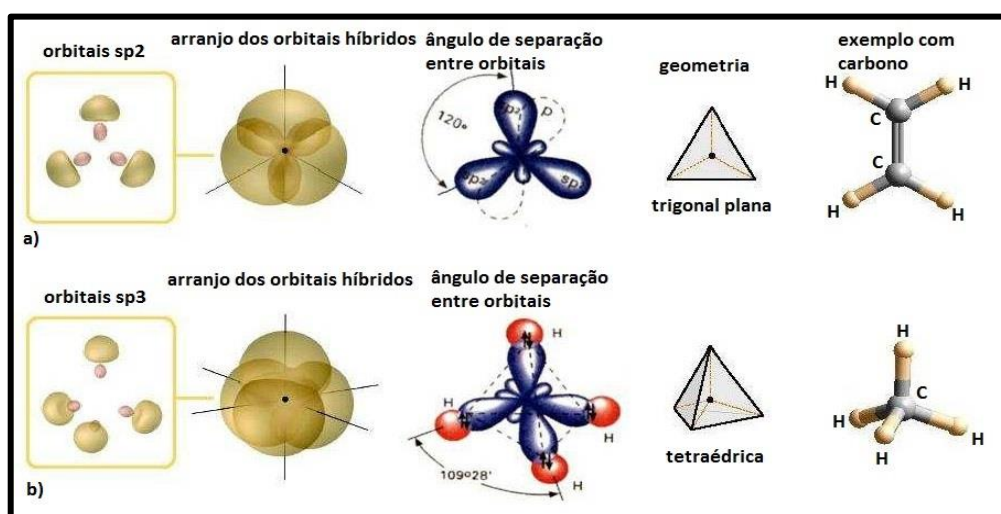


Figura 2.1-5. Representação das orbitais e respetivos ângulos de ligação e geometria para hibridização do tipo: a) sp^2 e b) sp^3 [38].

2.2. Diamante: estrutura cristalina, propriedades, síntese e aplicações

O diamante é um mineral resultante de uma ligação química covalente simples muito forte entre os átomos de carbono e por isso é um material de elevada dureza (100 GPa), altamente resistente ao choque térmico, quimicamente inerte e com uma elevada resistência à corrosão abaixo dos 600 °C, tendo uma temperatura de fusão superior a 4000 °C (@11 GPa). Além disso, tem um dos maiores valores de condutividade térmica (2000 W/(mK)) à temperatura ambiente de todos os sólidos naturais e baixo coeficiente de expansão térmica linear (10^{-6} K⁻¹ para 20 °C) o que potencia a sua utilização em FEDs. Contudo, o diamante não é estável quando é sujeito a temperaturas elevadas em atmosferas oxidantes [39-43].

O diamante forma uma rede cúbica de faces centradas com 2 átomos por ponto de rede com hibridizações sp³, (Figura 2.1-2 b) e Figura 2.1-3 b)). Devido a estas características o diamante apresenta baixa densidade 3,52 g/cm³ e é ópticamente transparente para a luz visível e infravermelho e tem um elevado índice de refração. Além disso, o diamante é tipicamente um isolador elétrico (resistividade elétrica da ordem dos 10¹⁶ Ω.cm a 25 °C). Contudo, esta propriedade pode mudar drasticamente através da dopagem com azoto, fósforo ou boro, passando a funcionar como um material semiconductor. O seu comportamento pode variar de altamente isolador para um condutor quasimetálico. As vantagens da utilização do diamante não são apenas devido à possibilidade de este poder atuar em condições de trabalho extremas, mas também devido ao seu elevado módulo de Young (~1000 GPa) e elevada tensão de rutura (~5 GPa) [39-43].

As condições de formação do diamante podem ser observadas no diagrama de fases do carbono, em função da temperatura e pressão, o qual é apresentado na Figura 2.2 para uma ampla faixa de pressões. As regiões de equilíbrio das fases termodinamicamente estáveis são definidas por linhas contínuas, que limitam as regiões de estabilidade da grafite e do diamante [44-47].

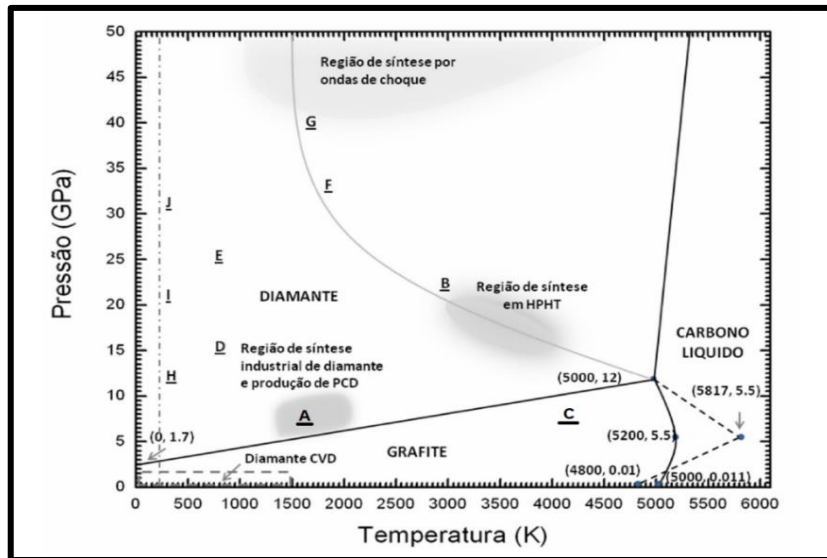


Figura 2.2. Diagrama de fases do carbono [48].

Nos processos industriais de síntese de diamante por altas pressões e altas temperaturas (HPHT), patenteado na década de 50, a grafite é normalmente usada como fonte de carbono. Contudo, os diamantes naturais são cristalizados no interior da crosta geológica terrestre, onde a fonte de carbono não é grafite ou carbono elementar, mas sim, fluidos contendo carbono [49]. Com a descoberta, na década de oitenta, da técnica de deposição química em fase de vapor observou-se uma verdadeira revolução na produção deste material na forma de filmes recorrendo a baixas pressões (normalmente inferiores a 0,1 atm) e baixas temperaturas (inferior a 1000 °C). Surgiu então uma nova era de produção de revestimentos ultra-duros resistentes ao desgaste e também na forma de filmes finos com muito interesse para a indústria eletrónica e para as aplicações biomédicas.

2.3. Grafeno: estrutura cristalina, propriedades, síntese e aplicações

O grafeno é uma monocamada de átomos de carbono ligados entre si criando assim uma rede, cuja distância entre os átomos mais próximos é cerca de 0,14 nm (Figura 2.1-2 c)). A rede cristalina do grafeno é uma superfície plana constituída por células hexagonais, isto é, uma rede cristalina hexagonal de duas dimensões, sendo a sua rede recíproca também hexagonal. Na célula elementar do cristal posicionam-se dois átomos de carbono [50-52].

A estrutura do grafeno pode ser descrita como uma rede de Bravais triangular bidimensional com uma base de dois átomos por unidade celular (um átomo de carbono no sítio A e outro no sítio B), conforme representação na Figura 2.3-1 a). Os vetores dos

átomos de base, ou vetores \vec{a}_1 e \vec{a}_2 podem ser escritos em coordenadas cartesianas como:

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(1, \sqrt{3}) \quad (2.3.1)$$

$$\vec{a}_2 = \frac{a}{2}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.3.2)$$

onde $a \sim 1.42 \text{ \AA}$ é a distância entre os átomos de carbono vizinhos e $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,46 \text{ \AA}$ é o parâmetro de rede do grafeno [53]. A respectiva zona de Brillouin é definida, então, pelos vetores da rede recíproca \vec{b}_1 e \vec{b}_2 dados por:

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}) \quad (2.3.3)$$

$$\vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (2.3.4)$$

onde $|\vec{b}_1| = |\vec{b}_2| = 4\pi/3a$ é o parâmetro de rede do grafeno no espaço recíproco. A primeira zona de Brillouin (ZB), ou zona de Brillouin irredutível, está representada na Figura 2.3-2 b), e possui diversos pontos especiais relacionados e certas simetrias intrínsecas do sistema. Os pontos K e K' nos cantos da zona de Brillouin do grafeno são chamados «pontos de Dirac», sendo essas posições no espaço dos momentos dadas por [53, 54]:

$$K = \left(\frac{2\pi}{3a}, \frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad (2.3.5)$$

$$K' = \left(\frac{2\pi}{3a}, -\frac{2\pi}{3\sqrt{3}a}\right) \quad (2.3.6)$$

A Figura 2.3-1 mostra a estrutura da rede do grafeno, a localização dos vetores da rede do espaço real e recíproco, além dos vetores de primeiros vizinhos e mostra também o espaço recíproco do grafeno com a primeira zona de Brillouin destacando os pontos de alta simetria Γ , K , K' e M . Os pontos K e K' representam pontos não equivalentes da ZB, e estão associados a propriedades interessantes do grafeno [53, 54].

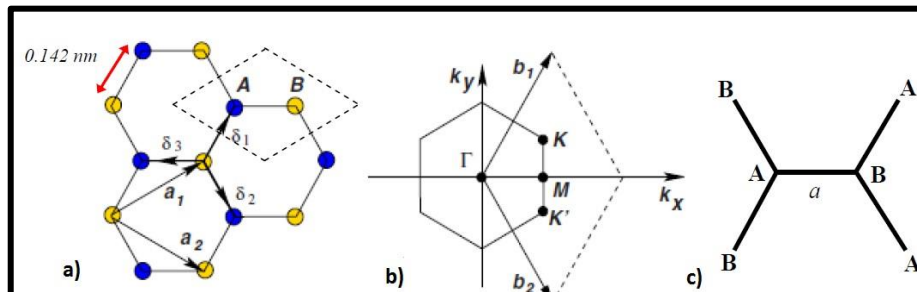


Figura 2.3-1. a) Estrutura da rede do grafeno, constituída por duas redes triangulares interpenetradas (\vec{a}_1 e \vec{a}_2 são os vetores unitários da rede, e δ_i , $i=1,2,3$ são os vetores vizinhos mais próximos). b) Zona de Brillouin correspondente. Os cones de Dirac estão localizados nos pontos K e K' . c) Três primeiros vizinhos dos átomos A e B [54].

A Figura 2.3-2 mostra a estrutura de bandas completa do grafeno para os pontos de Dirac K e K' na zona de Brillouin [53]. É possível observar nesta figura que a relação de dispersão do grafeno na região próxima do nível de Fermi é linear em relação ao vetor de onda \vec{k} , uma característica observada apenas em sistemas relativísticos, que são sistemas que possuem partículas que se movem a uma velocidade relativística, ou seja, uma velocidade próxima da velocidade da luz. Estes sistemas por sua vez, consideram as equações de Dirac em vez da equação de Schrödinger, pois a equação de Dirac descreve com sucesso as partículas elementares de spin 1/2, como o elétron.

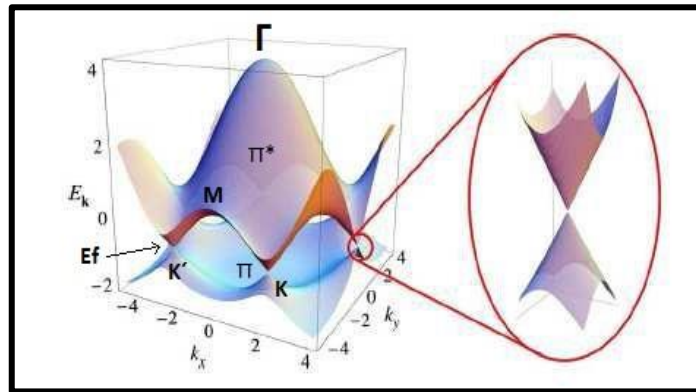


Figura 2.3-2. Representação das superfícies de dispersão eletrônica na rede hexagonal do grafeno, vendo-se os cones ampliados nos pontos de Dirac (K e K') [54].

O grafeno é muito rígido (tensão paralela ao plano), flexível (tensão ortogonal ao plano) e apresenta a maior condutividade elétrica de todos os materiais conhecidos. O grafeno pode ser obtido economicamente em condições laboratoriais, tornando-se por isso um material muito apetecível para muitas aplicações, em particular na nanoeletrônica onde se perspetiva uma possível substituição do silício nos microchips integrais. Além disso, as propriedades do grafeno tornam-no muito eficiente para a utilização como eléctrodos transparentes nas baterias solares ou *displays* táteis [50-52]. O grafeno admite assim densidade de corrente elétrica milhões de vezes superior à do cobre [55]. A mobilidade à temperatura ambiente é $2,5 \times 10^5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [54], sendo este valor muito superior à mobilidade dos portadores de carga do principal material usado na eletrônica moderna, isto é, o silício. O grafeno apresenta um módulo de Young de 1 TPa, sendo a resistência interior de deformação de 130 GPa [57,58]. O grafeno possui ainda uma condutividade térmica muito elevada ($4840 - 5300 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [59-61]), superior à do diamante ($2000 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [62]) e à dos CNTs de monocamada ($3500 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [63, 64]), para além de possuir impermeabilidade total para todos os gases.

O grafeno é um semicondutor de hiato energético nulo. Tal facto explica-se pela estrutura eletrônica energética especial perto do nível de Fermi. Isto deve-se ao facto de as bandas de condução e valência se tocarem nos pontos de Dirac, formando os famosos cones de Dirac, onde se encontra o nível de Fermi. A dispersão dos estados de valência

dos elétrons possui um carácter linear, conseqüentemente os portadores da carga têm uma massa efetiva praticamente equivalente a zero e a mobilidade é anormalmente alta (em outras palavras, a velocidade deles não depende da energia) e comportam-se como se fossem fótons. Deste modo o grafeno é o melhor condutor de corrente elétrica quando comparado com outro qualquer filme da mesma espessura [65].

As propriedades mecânicas especiais do grafeno abrem caminho para grandes perspectivas de aplicação prática em várias áreas da ciência e tecnologia. Em particular, o grafeno já se utiliza em nano-ressoadores e já foi criado o papel formado por muitas camadas do grafeno, mantendo boa flexibilidade e elasticidade. Deste modo a densidade do papel de grafeno é 5-6 vezes menor que o aço [66].

As folhas do grafeno podem obter-se por esfoliação mecânica da grafite pirolítica. No método mais clássico, os planos da grafite são destacados por fita-cola, criando assim camadas cada vez mais finas, podendo mesmo obter-se uni-camadas e bi-camadas que têm grande interesse científico e tecnológico. Depois da esfoliação, procede-se à transferência pressionada a fita-cola com os filmes finos da grafite sobre um substrato de silício com uma camada de óxido cerca de 300 nm de espessura, para maximizar o contraste em microscopia ótica. Não obstante a elevada qualidade do material obtido por este método, é difícil obter um filme com dimensões e forma adequadas nas zonas pretendidas do substrato para aplicações reais. Outro método bastante eficiente é TCVD (deposição química em fase de vapor ativada termicamente) que é usado para a larga escala de produção com a elevada qualidade do grafeno de monocamada sobre o polímero. Embora o TCVD requiera as temperaturas próximas da temperatura de fusão de cobre (1083 °C) e o tempo de crescimento relativamente longo. Método MPCVD pode mudar estas condições de síntese e propriedade. Enquanto no TCVD as espécies químicas são ativadas pelas altas temperaturas, o MPCVD baseia-se nos radicais extremamente reativos produzidos pelo plasma. Estes radicais vão reagir com a superfície catalítica de cobre, formando o grafeno. Como os reagentes de ativação são criados mais eficientemente pelo plasma do que pela elevada temperatura, então sistemas de plasma possuem a possibilidade de sintetizar o grafeno com temperaturas mais baixas e com o espaço temporal mais curto. A técnica MPCVD também é apropriada para a síntese da grafite, CNTs (nanotubos de carbono) e o diamante. Estes métodos não são únicos e na Tabela 2.3 resumem-se os outros métodos utilizados para obter grafeno. Neste trabalho experimental será usado o método MPCVD [67, 68], o qual será devidamente explicado mais à frente neste trabalho.

Tabela 2.3. Os diferentes métodos de obtenção do grafeno [68, 69].

Método	Vantagens	Desvantagens
TCVD	- Elevada qualidade em área grandes - Escalável - Grafeno de elevada qualidade	- Requer o processo de transferência, reduzindo a qualidade quando colocado no substrato
MPCVD	- Mais rápido relativamente a TCVD - Potencial para a síntese a baixas temperaturas	- Requer o processo de transferência, reduzindo a qualidade quando colocado no substrato
Redução de SiC	- Elevada qualidade de grafeno por epitaxia	- O preço de substrato - Processo não eficiente para a transferência
Redução de óxido de grafeno	- Elevada eficiência - Adequado para aplicações industriais	- Pequenos flocos com propriedades elétricas e térmicas reduzidas
Esfoliação mecânica	- Elevada qualidade	- Muito baixa eficiência
Esfoliação húmida	- Elevada eficiência	- Pequenos flocos
Síntese direta por laser	- Padronização direta de grafeno	

É improvável que grandes áreas de grafeno tenham a estrutura ideal, isto é, constituída exclusivamente por células hexagonais. De facto, é comum a existência de defeitos, como células pentagonais e heptagonais como defeitos [70]. Dependendo do método de síntese, temperatura e outras condições a superfície do grafeno possui defeitos estruturais cuja presença influencia as suas propriedades mecânicas, eletrónicas e de transporte. Na Figura 2.3-3 estão representados os defeitos estruturais mais comuns de grafeno [71].

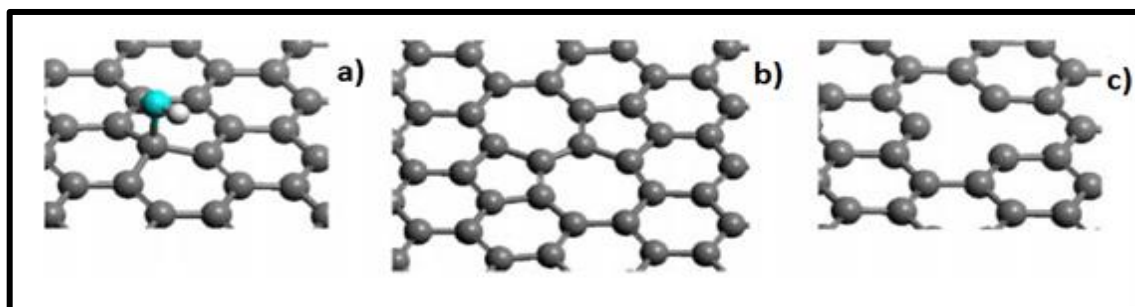


Figura 2.3-3. Defeitos estruturais da folha de grafeno: a) fragmento do grafeno com radical OH ligado, b) defeito de Stone – Wales, c) defeito de lacuna [71].

O defeito de lacuna corresponde à falta de átomo de carbono na rede, enquanto o defeito Stone-Wales corresponde à substituição do par de 6 ângulos pelo par de 5 ou 7

ângulos. O defeito de adsorção cria-se como resultado de ligação de um átomo, radical ou grupo funcional à superfície do grafeno. A presença destes defeitos provoca alteração da distância entre os átomos na célula hexagonal do grafeno, o que conduz à deformação da sua estrutura plana [71]. A combinação destes defeitos com células normais pode levar à criação de várias formas da superfície [70].

2.4. Os híbridos de grafeno/diamante

Estruturas híbridas de nanocarbono poderão resultar em materiais muito promissores não só devido às excelentes propriedades individuais reconhecidas de cada alótropo de carbono, mas também pela combinação das suas propriedades eletrónicas complementares, em particular quando envolve hibridizações sp^2 e sp^3 , como é o caso do híbrido grafeno-diamante. O grafeno intrinsecamente é um semiconductor com energia de hiato nula, no entanto alguns estudos teóricos demonstraram que a combinação com o diamante pode transformar o grafeno num semiconductor com gap finito [72, 73]. Além disso, o diamante pode constituir um material ideal para ser combinado com grafeno devido às elevadas resistência mecânica, condutividade térmica e energia ótica de fonões sem degradar as características principais da dispersão da banda linear de grafeno. A aplicação dos híbridos diamante-grafeno na eletrónica sob condições extremas pode substituir os dispositivos baseados em Si e GaAs. Os híbridos de grafeno-diamante têm estado sob o foco de investigadores, que previram teoricamente as propriedades eletrónicas da interface dos dois alótropos. Esta estrutura é considerada como um bom candidato para circuitos em nanoescala no futuro, nomeadamente em aplicações que envolvem interruptores lógico-topológicos [74].

Não obstante o interesse deste material híbrido, todos os trabalhos encontrados na literatura são realizados com a integração das duas fases de carbono sintetizadas separadamente [75-77], com exceção do trabalho de Carvalho et al. [78], cuja síntese em simultâneo por CVD foi conseguida pela primeira vez. É importante salientar que o crescimento em conjunto das duas fases promove uma ligação íntima entre os dois alótropos capaz de garantir uma melhor sinergia das suas propriedades.

3. Técnicas experimentais de síntese, análise das superfícies das amostras e de caracterização da corrente emitida por efeito campo

3.1. Técnica de deposição química em fase vapor (CVD)

A deposição química em fase de vapor é um processo químico que permite a obtenção de camadas finas, sólidas de elevada pureza. O princípio básico deste método consiste em decompor gases purificados que são introduzidos numa câmara onde são sujeitos a um conjunto de reações químicas que resultam na condensação de uma fase sólida num substrato adequado [79, 80]. A reação química ocorre no substrato que se encontra numa temperatura adequada para promover a reação e a difusão das espécies. Para promover a reatividade dos gases normalmente procede-se à sua decomposição por ativação térmica, de plasma, etc. As substâncias precursoras podem ser gases, sólidos ou líquidos, nestes últimos casos estas têm de ser vaporizadas na zona adequada do reator, sendo depois transportadas para o substrato-alvo através de um gás-portador, que tanto pode ser inerte como participar na reação de síntese. Se na reação se formarem produtos gasosos indesejáveis, estes devem ser retirados do reator sob ação de uma corrente de gás-portador ou de um vácuo dinâmico [79, 80]. Existem várias técnicas CVD que se diferenciam entre si essencialmente na forma de ativação das espécies químicas, pressões e temperaturas usadas no reator.

Neste projeto foi usada a técnica de MPCVD (CVD assistido por plasma de micro-ondas), pois era objetivo promover o crescimento de um filme fino de grafeno com agregados de nanodiamante. A representação esquemática do princípio de funcionamento e constituição interna dum reator CVD ativado por plasma de micro-ondas está na Figura 3.1.

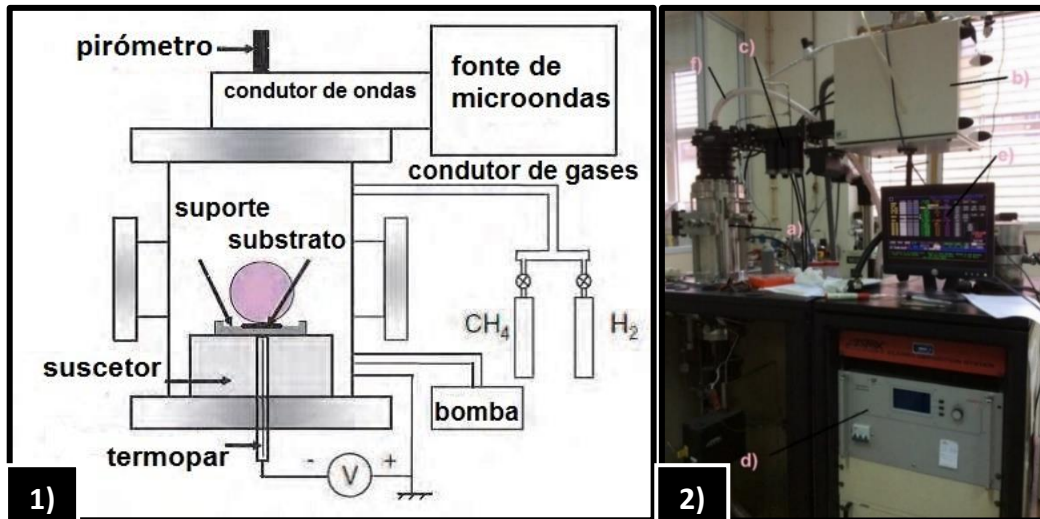


Figura 3.1. 1) Representação esquemática de um reator CVD ativado por plasma de micro-ondas [79]. 2) Imagem do equipamento MPCVD utilizado para a síntese das nanoestruturas de carbono. a) Câmara. b) Fonte de micro-ondas. c) Sintonizador de micro-ondas com regulação manual. d) Fonte de alimentação de micro-ondas. e) Ecrã para a indicação dos parâmetros do sistema MPCVD. f) Tubo de arrefecimento da janela de micro-ondas.

A partir desta técnica de deposição é possível fazer [80]:

- O crescimento de filmes finos homogêneos sobre substratos adequados;
- A deposição dos filmes a velocidade elevadas, conservando a qualidade dos filmes;
- Filmes de pureza química bastante superior à obtida usando outros métodos;
- O crescimento de materiais com vários tipos de estruturas, tais como: monocristais, policristais ou materiais amorfos.

3.2. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman diz respeito à atividade vibracional dos materiais e tem como objetivo obter informações estruturais a partir da observação da dinâmica dos modos vibracionais ativos em cada material, os quais dependem principalmente da natureza das ligações e das massas das espécies vibratórias [81, 82].

A espectroscopia de Raman é um método baseado na dispersão de luz, por isso é preciso fazer incidir um feixe laser sobre a amostra e recolher a luz dispersa, depois de bloquear a luz de comprimento de onda de excitação [83]. Assim, esta técnica pode ser usada para: identificar as fases presentes no material (detetar a presença dos picos/bandas característicos); avaliar o estado de tensão (desvio dos picos característicos); identificar a simetria e orientação cristalina (análise da polarização dos picos); quantificar a qualidade cristalina (largura dos picos) ou mesmo, em casos muito

específicos, para inferir sobre a quantidade/espessura de material analisado (intensidade comparativa dos picos) [81].

Esta técnica não requer uma preparação especial da amostra e sob condições de análise bem controladas, é uma técnica de caracterização não-destrutiva, uma vez que não necessita da diluição dos corpos sólidos, nem é necessário fixar a amostra aos elementos óticos nem de alterar de outra maneira a estrutura física ou química da amostra. Deste modo, a espectroscopia de Raman utiliza-se hoje em grande escala para a análise dos materiais [81, 83], uma vez que permite obter uma informação importante sobre a estrutura das fases presentes, pois a posição e intensidade das linhas no espectro correspondem à «assinatura» de cada.

A Figura 3.2-1, é uma representação esquemática da técnica, onde se pode visualizar a incidência de uma luz monocromática, normalmente um laser, sobre a amostra.

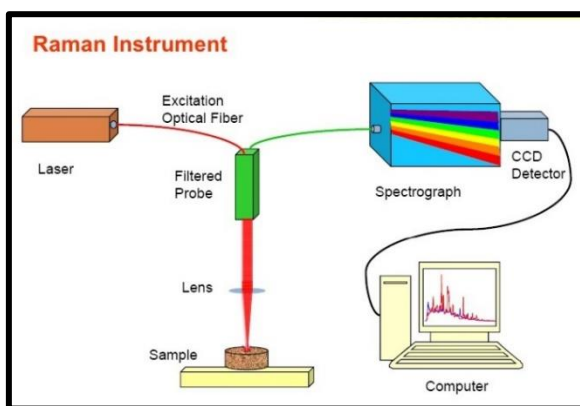


Figura 3.2-1. Representação esquemática do princípio de funcionamento da espectroscopia de Raman [84].

Grande parte da luz dispersa pela amostra terá a mesma frequência que a radiação incidente (dispersão de Rayleigh), que é necessário bloquear, já que a informação Raman corresponde a desvios na frequência incidente. Na Figura 3.2-2 a)), está representado o diagrama dos estados energéticos. O sistema a analisar encontra-se num estado de energia (eletrónico e vibracional) e a radiação do feixe laser faz aumentar a energia do sistema até um estado instável (estado virtual).

A relaxação do estado virtual ocorre instantaneamente e na maioria das vezes ocorre o regresso ao estado inicial (dispersão de Rayleigh) não havendo alteração da frequência. A relaxação para um estado de maior energia vibracional designa-se por dispersão de Stokes, correspondendo a uma transição de energia inferior (comprimento de onda superior) à do feixe de laser. Este efeito está, portanto, associado à emissão de fonões (quantas de vibração). Na dispersão de anti-Stokes a relaxação dá-se para um estado de energia vibracional inferior, pelo que o fóton disperso terá uma frequência superior (comprimento de onda menor) [83], Figura 3.2-2 a). Quando a energia do laser de excitação corresponde à transição entre dois níveis eletrónicos da amostra, dá-se a condição de Raman ressonante, aumentando significativamente a probabilidade do efeito Raman e, portanto, a intensidade do sinal.

O fóton incidente e o fóton disperso não devem ser considerados separadamente, pois a dispersão não pode ser vista como um processo sequencial de absorção e emissão, que

é o caso da fluorescência. As transições no efeito de Raman, por envolverem quase sempre um estado virtual, são extremamente rápidas, da ordem de 10^{-15} s. Esse estado recebe este nome exatamente por essa razão, ou seja, pode não corresponder a nenhum dos estados estacionários do sistema. Na verdade, o estado virtual é um estado próprio do sistema molécula + radiação [81]. Deste modo, é possível dizer que a frequência associada à ΔE é a frequência da vibração da fase em questão [81, 82].

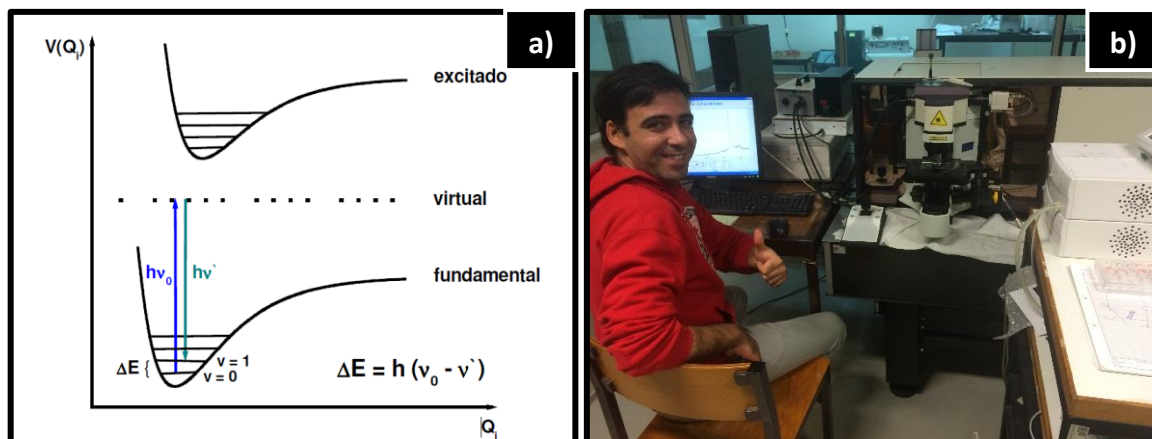


Figura 3.2-2. a) Representação da transição Stokes vibracional de Raman [81]. b) A fotografia do equipamento de espectroscopia de Raman utilizado.

3.3. Microscopia eletrónica de varrimento (SEM)

No microscópio ótico a luz visível interage com a amostra e os fotões refletidos são analisados por detetores ou pelo olho humano. Na microscopia eletrónica o feixe de luz é substituído por um feixe de eletrões que interage com a superfície da amostra e os oscilador + radiação emitidos são portadores de imensa informação sobre o material de que é constituída a amostra [85, 86].

O microscópio eletrónico de varrimento é um poderoso instrumento utilizado na investigação científica, bem como no desenvolvimento e controlo da qualidade de materiais. Os domínios de aplicação desta técnica estendem-se desde a caracterização da morfologia e microestrutura de vários tipos de materiais metálicos, cerâmicos, compósitos e revestimentos, até às aplicações em medicina e biologia (biomateriais). A aplicação desta técnica à área dos filmes finos permite determinar a sua espessura, analisar a sua microestrutura, identificar defeitos, impurezas e fenómenos de corrosão e de fratura.

A microscopia eletrónica de varrimento permite obter imagens semelhantes às que se podem obter por microscopia ótica de reflexão, mas numa gama de ampliação extraordinariamente superior (desde 10x até 1 000 000x). O princípio de funcionamento

baseia-se no varrimento da amostra por um feixe de eletrões focado na sua superfície, e a subsequente recolha quer dos fotões emitidos pelo material (raios X, catodoluminescência) quer dos eletrões (secundários (ES), retro difundidos (ER), Auger). A superfície é percorrida sequencialmente por um feixe de eletrões acelerados por uma tensão que varia entre 0 e 40 kV, finamente focado através de um sistema de lentes eletromagnéticas. A análise simultânea dos vários sinais recolhidos pelos detetores, sincronizada com o varrimento do feixe, permite caracterizar cada ponto da amostra em termos de: topografia e morfologia (ES e ER); número atómico (ER) e composição química elementar (raios X) [87].

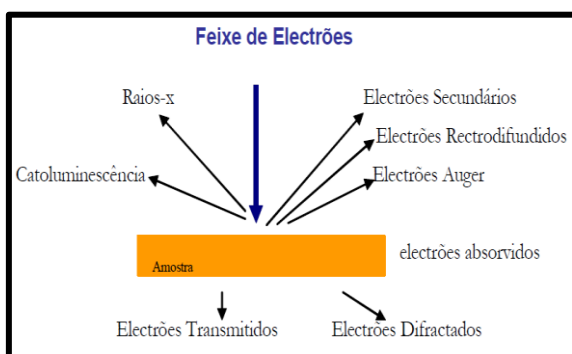


Figura 3.3-1. Tipos de radiação emitida por uma amostra quando submetida a um feixe de eletrões [88].

possibilitando ainda a observação clara da rugosidade das amostras em estudo, devido ao efeito de sombra. Os ER são menos afetados por efeitos locais de má condutividade dos materiais. Na análise destes eletrões é necessário ter especial atenção à localização amostra/detector, pois deste posicionamento depende grande parte da qualidade referente ao contraste topográfico. Devido ao facto dos ER serem provenientes de camadas mais profundas do material, a resolução das imagens obtidas tem grande dependência do feixe incidente e do número atómico médio local do material.

Como resultado da interação com os átomos da amostra, os eletrões do feixe primário podem transferir uma parte da sua energia aos eletrões da banda de condução, ou seja, aos eletrões fracamente ligados aos átomos. Como resultado de tal interação pode ocorrer a ionização dos átomos. Tais eletrões são chamados secundários. Normalmente estes eletrões possuem uma energia bastante baixa (da ordem dos 50 eV). Qualquer eletrão de feixe primário tem energia suficiente para a criação de vários eletrões secundários. Como a energia dos eletrões secundários é reduzida, a saída destes eletrões é apenas possível das camadas do material que se situam perto da superfície do mesmo (< 10 nm). Devido à pequena energia cinética estes eletrões podem ser desviados facilmente com a aplicação de uma pequena diferença de potencial, o que permite o

A profundidade de penetração dos eletrões não ultrapassa alguns micrómetros. A observação de imagens obtidas através da deteção de ES tem forte contraste topográfico. O facto dos ES provirem de um volume de interação pequeno torna possível a obtenção de excelentes imagens, possibilitando a observação do contraste topográfico. Os eletrões ER permitem a distinção entre regiões de átomos leves e pesados,

aumento da eficiência do detetor e obter imagens de elevada qualidade com uma resolução da ordem dos 4 nm.

Tendo em atenção que os eletrões secundários são gerados pelas camadas próximas da superfície, eles são muito sensíveis ao estado da superfície, pelo que alterações mínimas influenciam a quantidade de eletrões recolhidos. Deste modo, este tipo de eletrões dá informação sobre o relevo da amostra, embora pouco sensíveis relativamente à densidade do material e consequentemente ao contraste da fase [86, 86].

As amostras para poderem ser caracterizadas por microscopia eletrónica têm de apresentar boa condutividade elétrica superficial e suportar o vácuo. A não existência de condutividade superficial leva à necessidade de metalização, através da aplicação de um revestimento ultrafino de Au ou C [89].

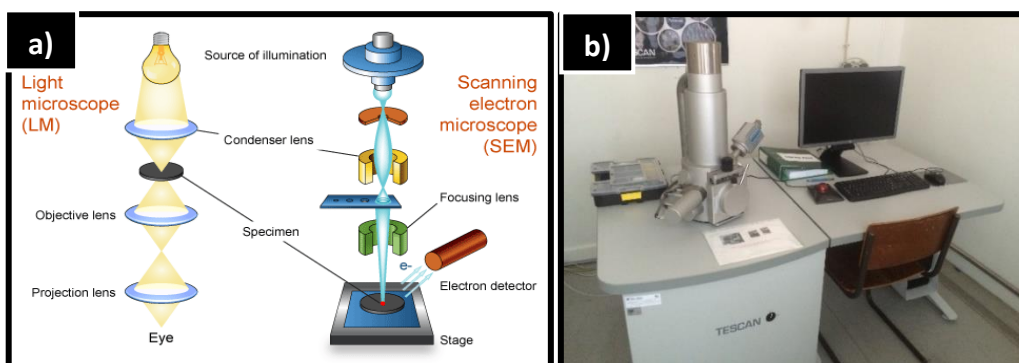


Figura 3.3-2. (a) Representação esquemática do princípio de funcionamento do microscópio eletrônico de varrimento [90]. b) Fotografia do equipamento de SEM utilizado neste estudo.

3.4. Técnica experimental de caracterização da corrente emitida por efeito campo

Uma parte essencial do estudo da estrutura do híbrido de carbono (grafeno-diamante) incidiu sobre a técnica de emissão eletrostática por efeito de campo.

As propriedades eletrónicas das superfícies do diamante são tais que, quando este é polarizado negativamente em vácuo, os eletrões são ejetados a partir da sua superfície. Este fenómeno também é comum na maioria dos metais, com a diferença de que aí os eletrões têm de superar uma barreira de energia, a função de trabalho, para poderem escapar a partir da superfície. No diamante, essa barreira é negativa, a chamada «afinidade eletrónica negativa», significando que a banda de condução deste material se situa acima do nível do vácuo. Na prática, isto significa que os dispositivos com base nas propriedades de emissão de eletrões de diamante podem apresentar consumos

extremamente baixos e, portanto, serem altamente eficientes. Considerando que estes híbridos possuem agregados de diamante nanocristalino, procedeu-se à verificação experimental do seu desempenho como emissor de elétrons por efeito de campo.

As medições de emissão eletrostática são realizadas, normalmente, à temperatura ambiente numa câmara de vácuo a uma pressão de 3×10^{-5} Pa. Na Figura 3.4-1 1) mostra-se uma representação esquemática da montagem experimental usada neste estudo para avaliar a emissão de campo. A amostra colocada em cima do substrato é usada como cátodo, sendo normalmente uma placa de aço inoxidável com um diâmetro de 6 milímetros utilizada como ânodo. Mantendo-se um espaçamento constante, aplica-se uma diferença de potencial que produz um campo elétrico na região entre os elétrodos, ocorrendo a ejeção de elétrons do cátodo para o ânodo [91], monitorizando-se sempre a relação I-V. A partir destes dados calcula-se a corrente de ativação, bem como a dependência funcional das suas grandezas. Estas medições podem ser efetuadas não só localmente na amostra (criando assim um mapa de distribuição da corrente ao longo da superfície da amostra), mas também como uma medição global.

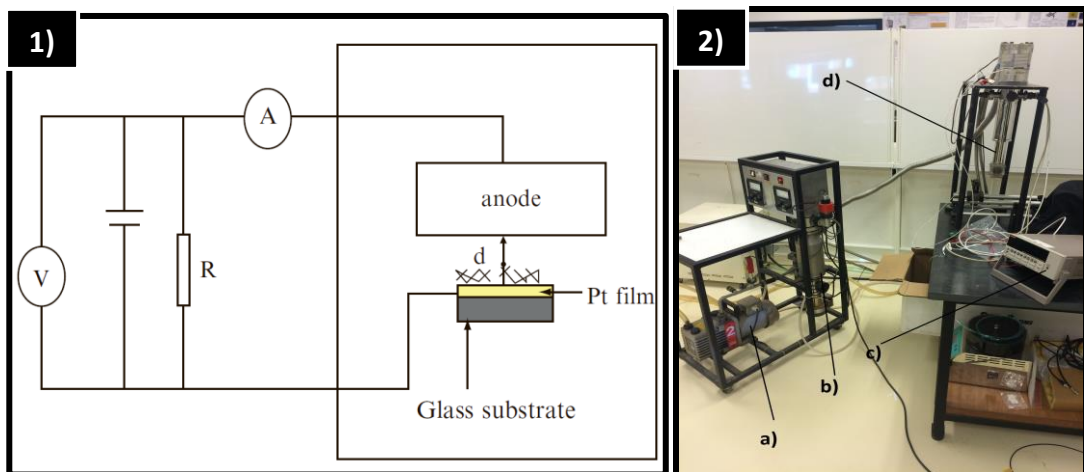


Figura 3.4-1. 1) Representação esquemática da montagem experimental de emissão de campo [84]. 2) Fotografia do equipamento de medição de corrente por efeito de campo utilizado neste trabalho: a) bomba difusora, b) bomba rotativa, c) eletrômetro, d) criostato, *tail*.

A distância d entre a superfície de emissão e a placa foi criada por um espaçador feito de *kapton* com espessura de $\sim 50 \mu\text{m}$ e com orifício central de 4 mm de diâmetro (Figura 3.4-2). Neste dispositivo a intensidade do campo está dependente da distância ânodo-amostra, aumentando o seu valor com a diminuição de d . As propriedades de emissão de campo são analisadas pela aplicação da aproximação de primeira ordem da expressão de Fowler-Nordheim (FN) [91], isto é, a equação (1.2.1), onde se considera que a emissão de corrente se dá por efeito de túnel. Além dos parâmetros indicados anteriormente também é possível determinar o trabalho de ejeção do cátodo (φ), a afinidade eletrônica da superfície (χ) e o fator de amplificação (β) [13].

Para criar a corrente do campo de emissão eletrostática foi desenvolvida uma montagem experimental de suporte para as amostras, conforme demonstrado na Figura 3.4-2.

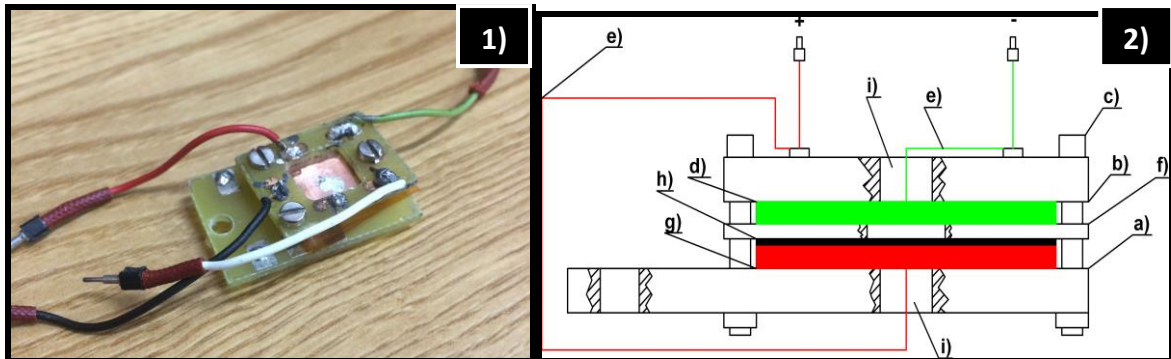


Figura 3.4-2. 1) A fotografia do suporte desenvolvido para a amostra para determinar a corrente por efeito de campo. 2) Representação esquemática em corte lateral do suporte montado para a amostra: a) placa inferior (material dielétrico), b) placa superior, c) parafuso, d) placa de cobre (ânodo), e) fio capilar de ouro, f) espaçador de *kapton*, g) substrato de cobre (cátodo), h) nanoestrutura de carbono depositada, i) cola de prata.

4. Execução experimental, testes, resultados e discussão

4.1 Deposição e análise SEM e Raman do híbrido de carbono

Para produzir as nanoestruturas híbridas de carbono compostas por diamante e grafeno iniciou-se o processo de síntese utilizando a técnica de MPCVD. Os substratos utilizados são de cobre sobre os quais se pretendia depositar um filme fino de grafeno decorado com agregados de diamante nanocristalino espaçados entre si. Sendo assim, para sintetizar a estrutura híbrida pretendida escolheu-se o método de fluxo pulsado [68] com variação periódica do fluxo de CH_4 , de acordo com o esquema da Figura 4.1-1.

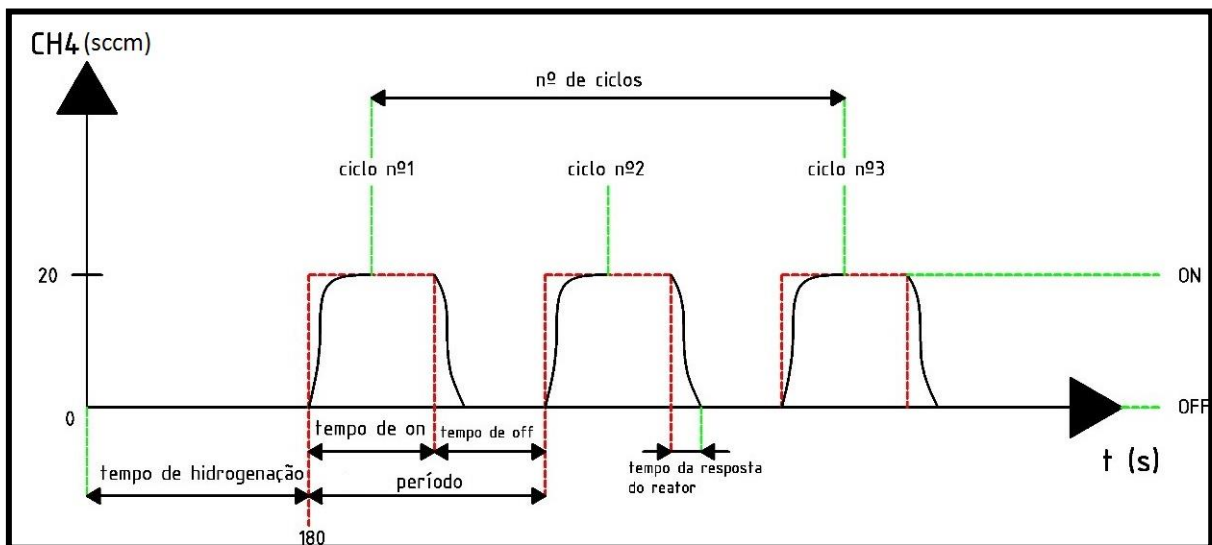


Figura 4.1-1. Representação esquemática do método de fluxo pulsado usado no trabalho experimental.

Para se obter as diferentes nanoestruturas de carbono realizaram-se várias experiências laboratoriais variando: i) o número de ciclos; o *duty cycle* do caudal de gás de CH_4 , razão entre o *tempo de On* e o período; o valor de fluxo de metano. É de salientar que as condições de deposição para o desenvolvimento de um certo tipo de alótropo de carbono são normalmente muito agressivas para as outras fases, o que requer um cuidado extremo na seleção dos parâmetros a explorar. Deste modo, apenas os resultados que se aproximaram mais do objetivo desejado são apresentados neste relatório. Como os processos físico-químicos dentro do reator CVD não são instantâneos e o sistema de plasma e de fluxo de gases necessita de um certo tempo para estabilizar, foi escolhido um período de 40 s para o método de fluxo pulsado [68].

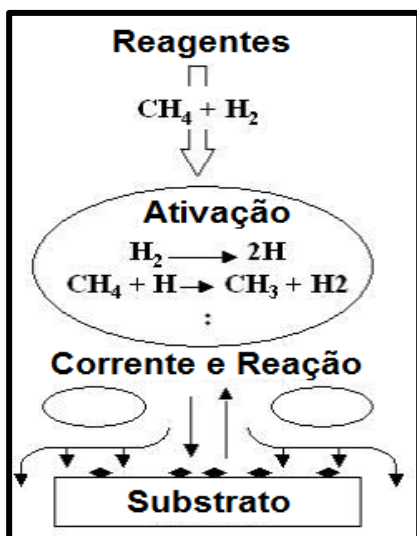


Figura 4.1-2. Representação esquemática do processo de deposição MPCVD para o crescimento de diamante policristalino [92].

dos parâmetros do processo de síntese CVD promove a interação entre hidrogénio, os radicais de metano e a superfície do substrato, permitindo o crescimento de um filme de grafeno com agregados de diamante.

Neste reator de CVD, o metano (CH₄) e o hidrogénio (H₂) sofrem uma dissociação sob influência do plasma de micro-ondas. O hidrogénio molecular transforma-se em hidrogénio atómico, que é uma espécie muito reativa. O metano forma radicais CH₃, CH₂, CH que vão estabelecer ligações covalentes simples com o carbono adsorvido à superfície do substrato. Neste processo, depositam-se diferentes estruturas de carbono, em particular é produzido simultaneamente material grafitico, o qual é removida (total ou parcialmente) durante o processo de deposição. O processo descrito anteriormente está esquematizado na Figura 4.1-2.

No processo de crescimento de diamante por MPCVD o hidrogénio tem um papel decisivo, sendo um dos responsáveis pela formação das espécies reativas contendo carbono (radicais de metano). Além disso, o hidrogénio promove a passivação dos átomos de carbono à superfície do diamante, para além de atacar as espécies alotrópicas de carbono que se formam no substrato, sendo a taxa de remoção no diamante inferior à taxa de deposição.

Nesta segunda fase (ii) sobre o substrato de Cu foram crescidos filmes de grafeno com agregados de diamante nanocristalino (NCD). Para isso, procedeu-se à execução dos seguintes passos:

1. Colocar o substrato no reator de MPCVD;
2. Fazer vácuo na câmara do reator MPCVD;

Como primeiro passo (i) foi feito o tratamento do substrato de cobre, realizando-se o polimento da superfície do substrato recorrendo a uma solução comercial de «limpa metais» de marca Coração, usando um acessório rotativo de polimento (Faro-B 680). O substrato foi de placa de Cu policristalino, pois este metal possui baixa solubilidade para o carbono.

Como passo seguinte (ii) para a deposição do híbrido foi utilizado um reator comercial MPCVD, ASTeX PDS 18, com uma mistura de gases precursores de CH₄ e H₂. A seleção adequada

3. Ajustar a posição do suporte para uma altura de 55 mm;
4. Injetar H₂ na câmara até se atingir a pressão de 17 Torr necessária, à formação do plasma de micro-ondas;
5. Ligar a fonte de micro-ondas, controlando o sintonizador para que a potência aplicada seja a máxima possível, minimizando a potência refletida. Deste modo cria-se o plasma. Attingir os 700 W da potência fornecida para a pressão de 17 Torr;
6. A partir deste momento é necessário acrescentar metano. É ainda possível variar a potência das micro-ondas, variar a pressão total, variar a percentagem dos gases CH₄, H₂ e do caudal total da mistura gasosa para fazer o crescimento da estrutura necessária;
7. No âmbito deste trabalho o que se fez foi aumentar tanto a potência das micro-ondas como a pressão total e o caudal de gases nas proporções representadas na Tabela 4.1-1 (condição ótima determinada experimentalmente para o crescimento de grafeno e agregados de NCD), usando o método de fluxo pulsado de metano da Figura 4.1-1. É de notar que antes de introduzir o metano, é necessário fazer um tratamento durante 3 min, o qual consiste em deixar a amostra sob ação do plasma de H₂ para a aquecer e desta forma, promover o crescimento dos grãos de cobre e redução do óxido remanescente sobre o substrato [68].

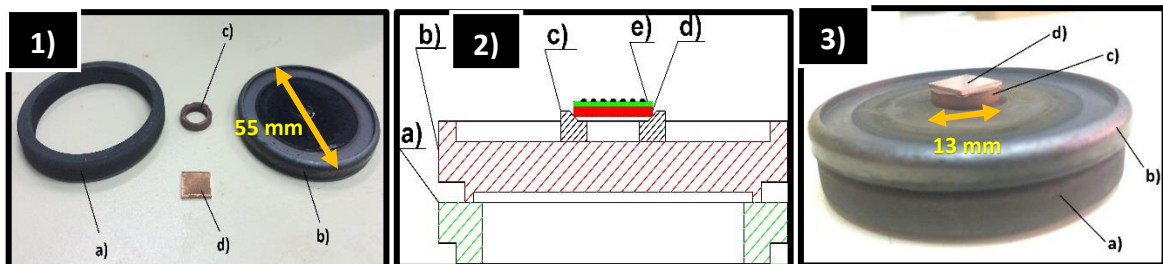


Figura 4.1-3. a) Suporte de anel maior, b) Suporte principal, c) Suporte de anel menor, d) Substrato de cobre policristalino, e) híbrido depositado. 1) Imagem dos componentes do sistema catalítico. 2) Representação esquemática do sistema de deposição montado com vista lateral e cortado a meio. 3) Imagem do sistema de deposição completo.

Para realizar a síntese do híbrido pretendido utilizou-se o sistema, representado na Figura 4.1-3. Em cima do suporte na forma de um anel espaçador de grafite com diâmetro 55 mm (Figura 4.1-3 a)) é colocado o suporte principal (Figura 4.1-3 b)) de molibdénio (Mo) com diâmetro de 55 mm, que estabiliza de forma eficaz a temperatura da amostra até à temperatura de plasma. No centro deste último é colocado um suporte na forma de um anel mais pequeno de óxido de zircónio (ZrO₂) com diâmetro de 13 mm e 3 mm de espessura (Figura 4.1-3 c)), que funciona como barreira térmica, permitindo à amostra alcançar temperaturas mais elevadas. Em cima deste último é colocado o substrato de Cu policristalino na forma de um quadrado com dimensões de 10 x 10 x 1 mm³ (Figura 4.1-3 d)) [68].

Das várias condições de síntese estudadas vamos apenas apresentar aquela que deu melhores resultados, com base na análise de SEM, Raman e densidade de corrente versus campo elétrico na emissão de campo. Assim o crescimento simultâneo do filme de grafeno e agregados de diamante foi realizado com CH₄ e H₂ nas proporções de 9,09 vol % e de 90,91 vol %, respectivamente, como descrito na Tabela 4.1-1. É de notar que durante o processo de síntese do híbrido a pressão, potência e o fluxo de H₂ foram constantes, a única grandeza que se variou foi o fluxo de CH₄ tal como está na Figura 4.1-1.

Tabela 4.1-1. Condições utilizadas para o crescimento da estrutura híbrida.

Amostra	Potência (W)	Pressão (Torr)	Temperatura do suporte (°C)	Fluxo de H ₂ (sccm)	Fluxo de CH ₄ (sccm)	Altura do suporte (mm)
Cu	1100	28,5	119	200	20	55

Durante a síntese do híbrido de carbono pretendido foi produzida uma grande quantidade de amostras em função de vários parâmetros: caudal de CH₄, nº de ciclos, (mantendo o *duty cycle* em 50%), e variação do *duty cycle* de metano. Para caracterizar morfologicamente os agregados de NCD, as amostras foram observadas em SEM. As micrografias SEM típicas das estruturas depositadas em função de nº de ciclos e do *tempo de On* estão representados nas Figuras 4.1-4 e 4.1-5, respectivamente.

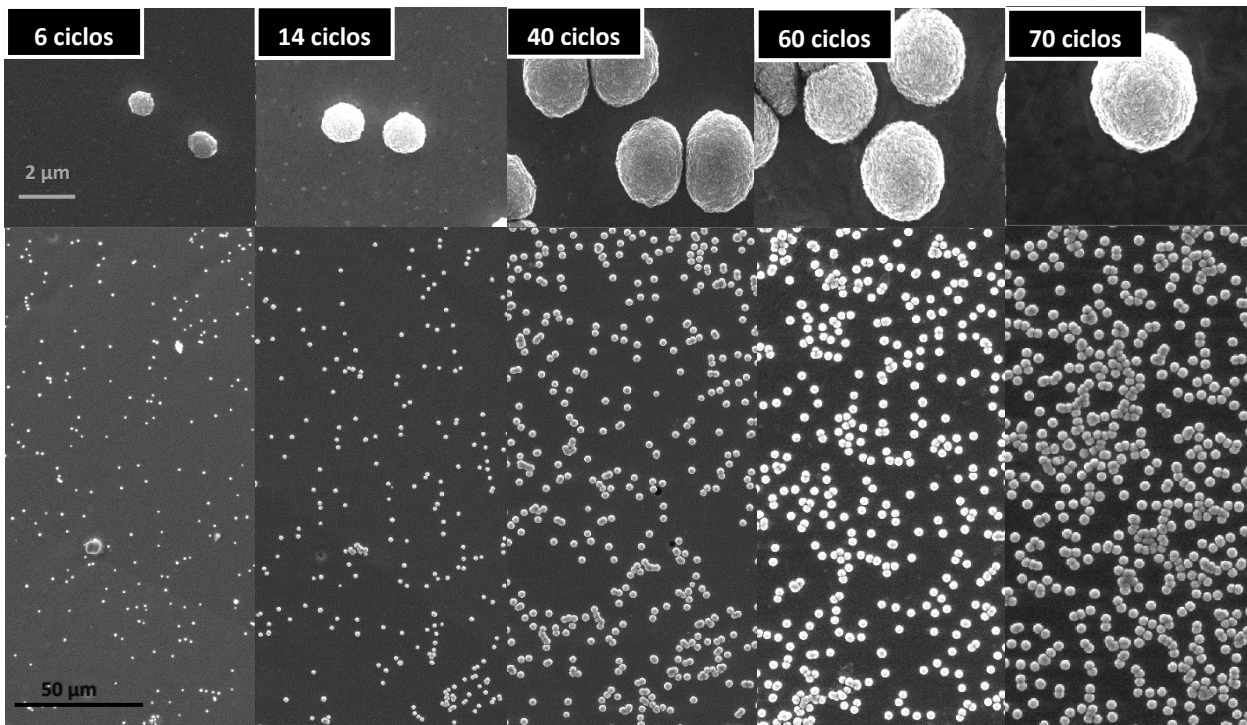


Figura 4.1-4. Imagens SEM das estruturas depositadas em função de nº de ciclos (T = 40 s, 20 sccm CH₄).

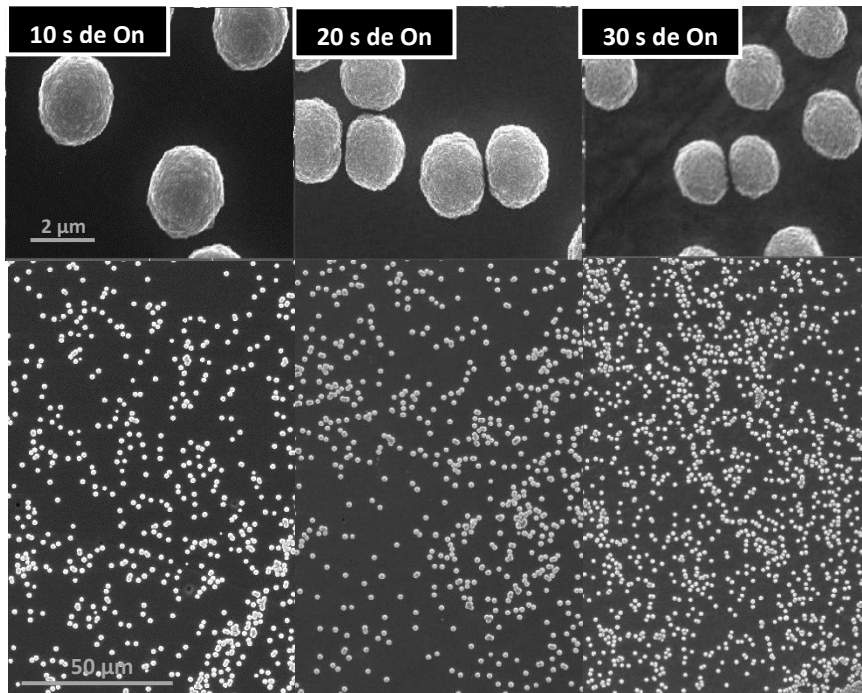
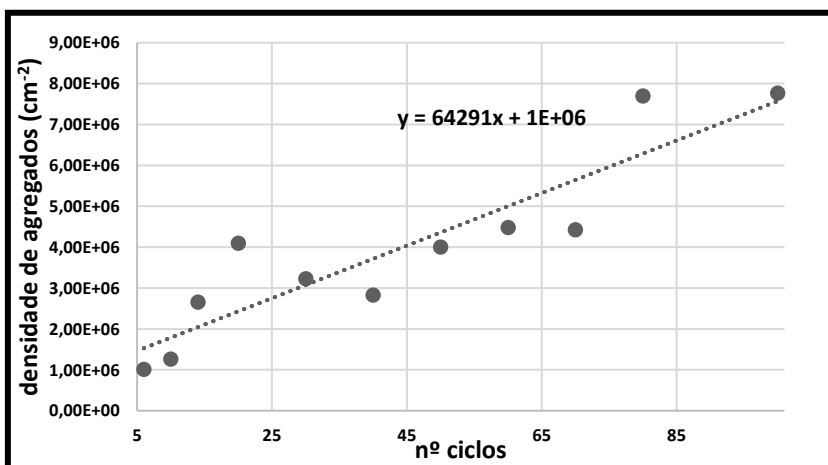
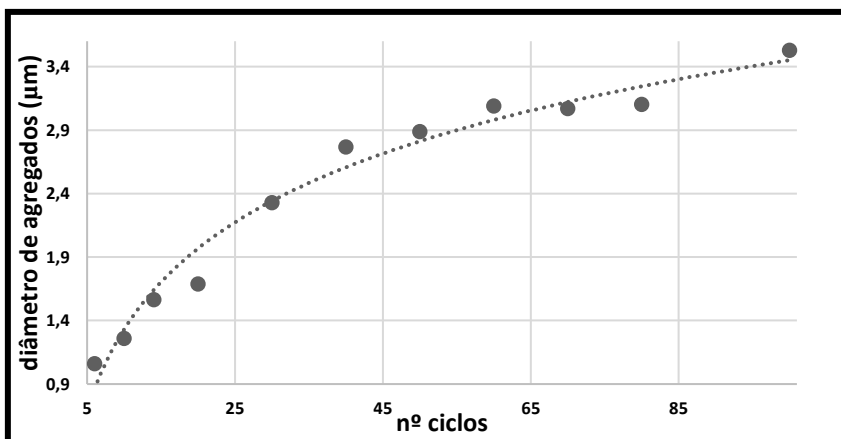


Figura 4.1-5. Imagens SEM das estruturas depositadas em função do tempo de On (T = 40 s, nº de ciclos = 30 ciclos, 20 sccm CH₄).

As micrografias obtidas em microscopia SEM foram objeto de análise de imagem usando o software ImageJ. Assim, calcularam-se os diâmetros médios (μm) e densidade de agregados de NCD (por cm²) em função do fluxo de CH₄, nº ciclos, *duty cycle* (Figuras 4.1-6, 4.1-7, 4.1-8, Tabelas 4.1-2).



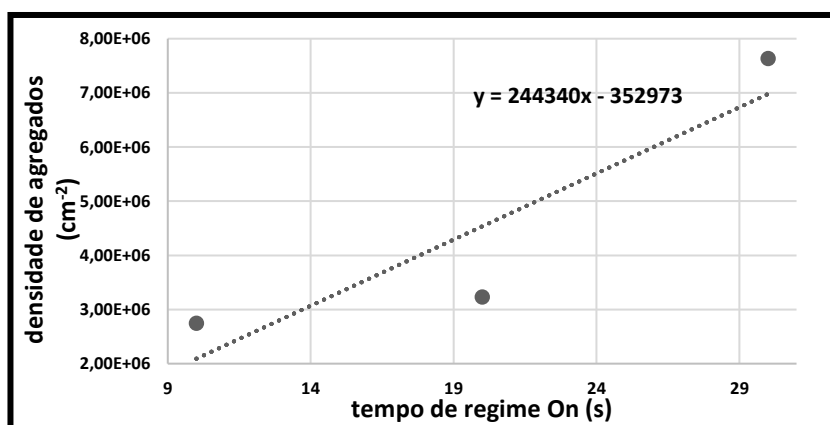
20 sccm de CH ₄	
nº de ciclos	Densidade (E+06 cm ⁻²)
6	1,0
10	1,3
14	2,7
20	4,1
30	3,2
40	2,8
50	3,9
60	4,5
70	4,4
80	7,7
100	7,8



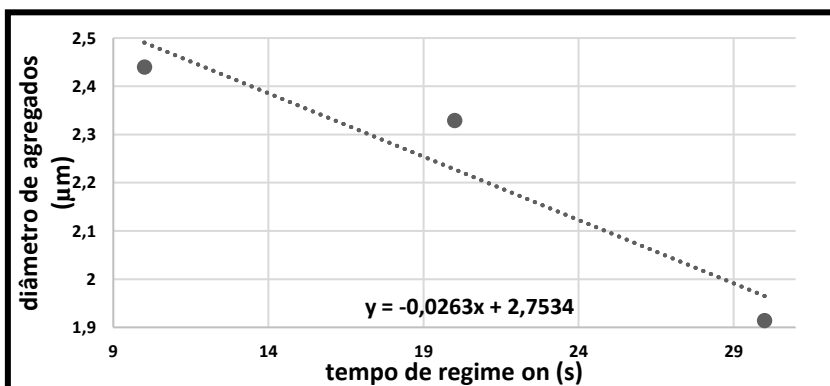
20 sccm de CH ₄	
nº de ciclos	Diâmetro (µm)
6	1,1
10	1,3
14	1,6
20	1,7
30	2,3
40	2,8
50	2,9
60	3,1
70	3,1
80	3,1
100	3,5

Figura 4.1-6. Gráfico de densidade e diâmetro de agregados de NCD em função de nº de ciclos.

A partir da Figura 4.1-6 pode-se dizer que, com o aumento de nº ciclos, tanto a densidade como o diâmetro dos agregados têm a tendência para aumentar. Este aumento deve-se a que aumentando o nº ciclos aumenta também o tempo total da presença do carbono (material precursor para o crescimento de ambas as fases) e do H que favorece o crescimento de ligações sp³. É de notar que, com o aumento do nº de ciclos, o diâmetro de agregados tende a saturar, provavelmente devido à proximidade entre agregados consecutivos, os quais começam a coalescer.



30 ciclos, 20 sccm de CH ₄	
Tempo On (s)	Densidade (E+06 cm ⁻²)
10	2,7
20	3,2
30	7,6



30 ciclos, 20 sccm de CH ₄	
Tempo On (s)	Diâmetro (µm)
10	2,4
20	2,3
30	1,9

Figura 4.1-7. Gráfico de densidade e diâmetro de agregados de NCD em função de tempo regime On.

A Figura 4.1-7 mostra a variação da densidade de agregados e do seu diâmetro com o tempo de regime *On*. Tendo em conta que os *tempos de On* e *Off* são complementares (a sua soma corresponde ao período), aumentando o *tempo de On* aumenta também o tempo de residência do metano, promovendo assim o processo de deposição de ambas as fases, mas favorecendo mais as estruturas sp^2 , que se depositam mais prontamente [94]. Apesar de nestas condições de misturas ricas em metano ainda ser possível a nucleação de agregados de NCD, o seu desenvolvimento é limitado pela falta de H_2 para estabilizar a sua superfície.

Tabela 4.1-2. Densidade e diâmetro de agregados de NCD em função de caudal de CH_4 .

	Caudal de CH_4 (sccm)	Diâmetro (μm)	Densidade ($\times 10^6 cm^{-2}$)
6 ciclos	20	1,1	1,0
	36	0,9	9,4
10 ciclos	20	1,3	1,3
	36	1,2	2,3
14 ciclos	20	1,6	2,7
	36	1,4	7,5

A partir da Tabela 4.1-2 pode-se dizer que com o aumento do caudal de CH_4 a densidade dos agregados depositados aumenta. Esta evolução explica-se pelo aumento da proporção de CH_4 relativamente ao H_2 , aumentando assim a quantidade do grafeno crescido e conseqüentemente o número de pontos de nucleação para os agregados de NCD. Com o aumento do caudal de CH_4 o diâmetro dos agregados depositados diminui, devido à diminuição da percentagem de H_2 , o qual é necessário para o crescimento de diamante e na estabilização da sua superfície. Em geral no processo de CVD com agentes químicos de CH_4 e H_2 , o primeiro possui a função de deposição (fornecimento de carbono), enquanto o segundo a função de remoção (ataque pelo hidrogénio atómico) [79].

Para estudar a cristalinidade e caracterizar a camada de grafeno e os agregados de NCD, as amostras foram analisadas por espectroscopia de Raman. Os espectros de Raman das estruturas depositadas em função da variação dos parâmetros de síntese estão representados nas Figuras 4.1-8, 4.1-9 e 4.1-10.

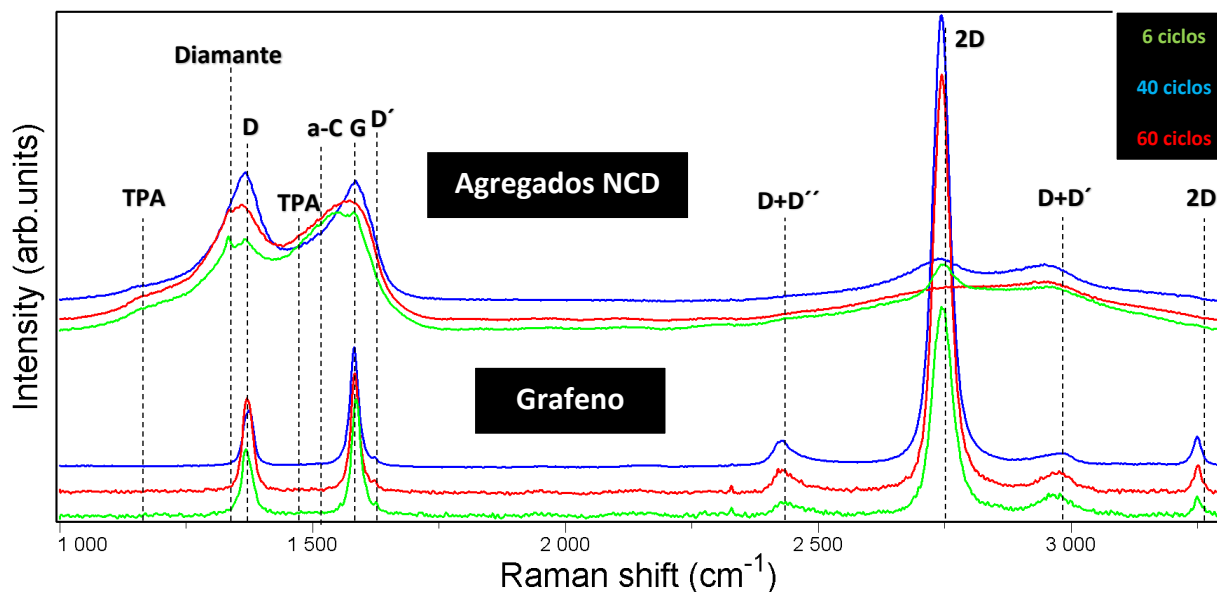


Figura 4.1-8. Espectros de Raman ($\lambda=442$ nm) do híbrido sintetizado em função de nº de ciclos (parâmetros de deposição: 20 s de On, 20 sccm de CH_4), recolhidos em 2 zonas diferentes: grafeno e agregados de NCD.

A análise de Raman do filme depositado foi feita em duas regiões espectrais distintas. A zona de primeira ordem, na gama de $1000\text{-}1700\text{ cm}^{-1}$, apresenta três bandas principais distintas denominadas por D, G e D' aproximadamente aos 1373 cm^{-1} , 1583 cm^{-1} e 1623 cm^{-1} , respetivamente. As bandas D e D' resultam da dispersão de Raman de fonão único e necessitam da presença de defeitos para a sua ativação, enquanto a banda G está relacionada com vibrações C-C no plano da estrutura hexagonal de estruturas gráficas. A zona da segunda ordem, na gama $2400\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ envolve a combinação de um par de fonões e, neste caso, é constituída pela banda 2D (2744 cm^{-1}) e por pequenas contribuições dos modos D+D'' (2428 cm^{-1}), D+D' (2968 cm^{-1}) e 2D' (3250 cm^{-1}) [93].

A fim de confirmar a natureza das diferentes fases do híbrido, a análise de Raman foi efetuada tanto numa região sem agregados como numa região de elevada nucleação.

Tabela 4.1-3. FWHM das bandas D, G e 2D e rácio I_G/I_D do grafeno dos 3 híbridos: 6, 40 e 60 ciclos.

FWHM (cm^{-1})	Banda D	Banda G	Banda 2D	I_G/I_D
6 ciclos	25,4	20,4	47,1	1,6
40 ciclos	21,4	18,7	36,8	1,2
60 ciclos	21,3	19,1	37,1	2,0

A partir da Figura 4.1-8 pode-se afirmar que a região sem agregados de NCD comporta-se como uma estrutura típica de grafeno, com uma banda 2D ($\sim 2744\text{ cm}^{-1}$) intensa e estreita, com mais do dobro da intensidade do que a banda G ($\sim 1583\text{ cm}^{-1}$). Porém, a presença bem evidente da banda D ($\sim 1373\text{ cm}^{-1}$) revela a existência de defeitos e/ou a hidrogenação parcial do grafeno [94]. Apesar da análise de Raman aparentemente

corresponder a grafeno de uma só camada, o material em estudo tem de facto várias camadas embora com empacotamento aleatório, ao contrário daquele existente na grafite (empacotamento ABAB) [68]. Apesar disso, a qualidade cristalina é atestada pela largura estreita das várias bandas. A variação das intensidades da banda 2D com o nº de ciclos permite deduzir que, para poucos ciclos o grafeno depositado ainda tem um certo grau de empacotamento ordenado, o que reduz a intensidade e provoca uma ligeira assimetria na banda 2D. Para as amostras com 40 e 60 ciclos, quase não se observa nenhuma diferença, tendo a banda 2D intensidades elevadas e forma simétrica [68, 94]. No entanto pela Tabela 4.1-3 pode-se dizer que a largura a meia altura (FWHM) das bandas D, G e 2D tem uma tendência para diminuir com o aumento do nº de ciclos, revelando um aumento do grau de cristalinidade do grafeno. Isto é confirmado pelo aumento do rácio I_G/I_D , o que indica uma diminuição da densidade de defeitos [94].

Na região de densidade elevada de agregados deteta-se a presença do trans-poliacetileno (TPA, $\sim 1140\text{ cm}^{-1}$), um composto de cadeias C-H que se acumula nas fronteiras de grão do diamante, revelando-se sobretudo quando a densidade destas aumenta, o que acontece quando os cristais de diamante têm dimensões nanométricas, como é o caso do NCD. Embora o pico do diamante característico da presença de hibridização sp^3 ($\sim 1332\text{ cm}^{-1}$) não seja visível devido à sua baixa intensidade e sobreposição com as restantes bandas nesta zona, a presença do TPA é indicativa da presença de NCD. Para além disso, há também uma contribuição da banda de carbono amorfo (a-C) ($\sim 1500\text{ cm}^{-1}$) que se deve ao material gráfitico entre as cristalites de NCD. No geral pode-se afirmar que a qualidade do diamante diminui com o aumento de nº de ciclos, devido ao aumento do carbono amorfo, pois diminui a visibilidade da banda típica de diamante ($\sim 1332\text{ cm}^{-1}$) e a largura das bandas visualmente tem uma tendência para aumentar [93].

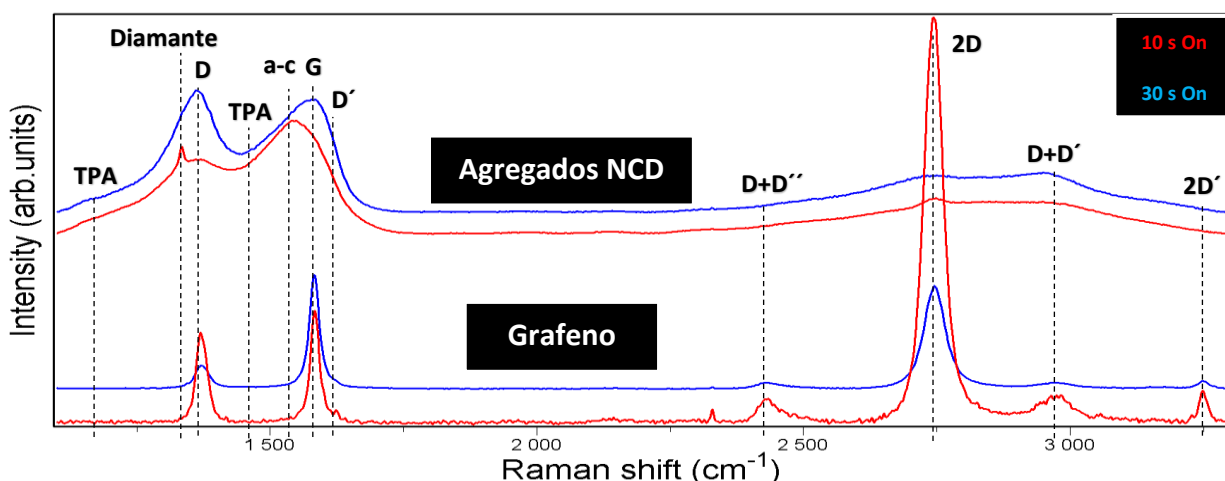


Figura 4.1-9. Espetros de Raman ($\lambda=442\text{ nm}$) do híbrido sintetizado em função de *tempo On* (s) (parâmetros de deposição: 30 ciclos, 40 s de período, 20 sccm de CH_4), recolhidos em 2 zonas diferentes: grafeno e agregados de NCD.

O espectro de Raman da Figura 4.1-9 foi interpretado da mesma maneira como o da Figura 4.1-8, usando a mesma informação. Assim sendo, pode-se afirmar que a região sem agregados de NCD comporta-se como uma estrutura típica de grafeno. Revela-se a existência de defeitos e/ou a hidrogenação parcial do grafeno. Para tempos elevados de On o grafeno depositado tem um grau de empacotamento mais ordenado, pois a banda 2D é assimétrica e menos intensa. Pela Tabela 4.1-4 pode-se dizer que o FWHM das bandas D, G e 2D aumenta com o aumento de On , revelando uma diminuição da cristalinidade do grafeno. Isto é confirmado pela diminuição do rácio I_G/I_D , que indica um aumento da densidade de defeitos [94].

Tabela 4.1-4. FWHM das bandas D, G e 2D do grafeno dos 2 híbridos: 10 e 30 s do regime On .

FWHM (cm^{-1})	Banda D	Banda G	Banda 2D	I_G/I_D
10 s On	25,2	19,8	42,9	4,8
30 s On	31,1	22,0	48,0	1,2

Na região de elevada densidade de agregados deteta-se a presença de NCD típico. Embora o pico do diamante ($\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$) característico é intenso e visível para 10 s de On . No geral pode-se afirmar que a qualidade do diamante diminui com o aumento de *tempo de On*, devido ao aumento do carbono amorfo, pois diminui a visibilidade da banda típica de diamante ($\sim 1332 \text{ cm}^{-1}$) e a largura das bandas visualmente tem uma tendência para aumentar [93].

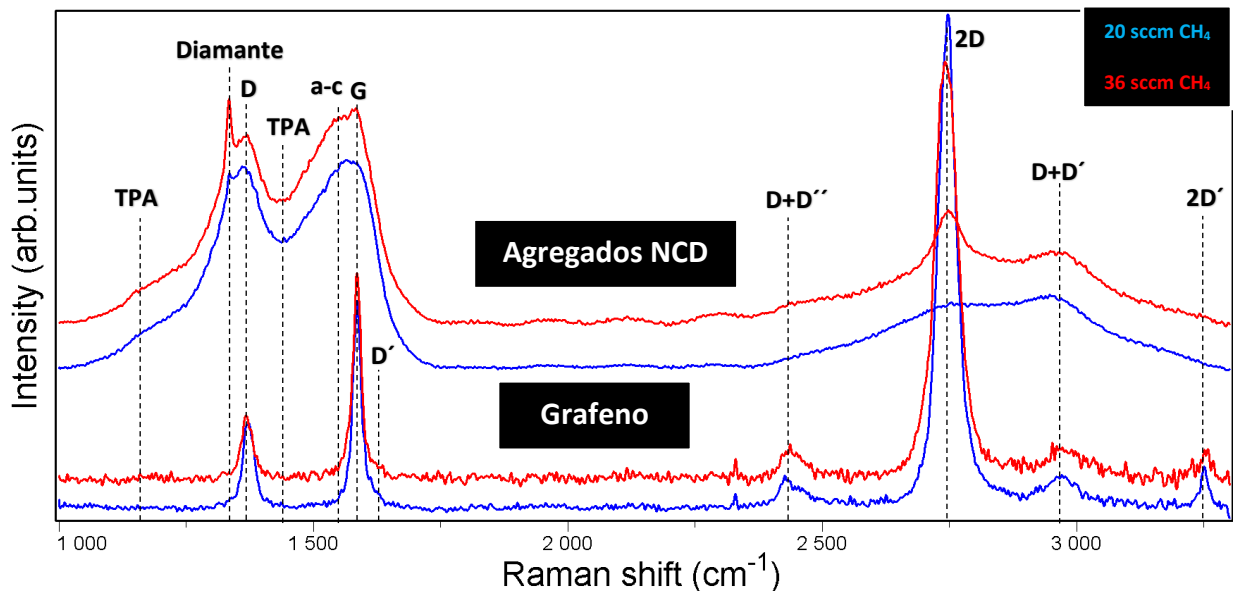


Figura 4.1-10. Espectro de Raman ($\lambda=442 \text{ nm}$) do híbrido sintetizado em função de caudal de CH_4 (parâmetros de deposição: 14 ciclos, 20 s de On , 20 s de Off), recolhidos em 2 zonas diferentes: grafeno e agregados de NCD.

A partir da Figura 4.1-10 pode-se dizer que a região sem agregados de NCD comporta-se como uma estrutura típica de grafeno, contudo revela-se a existência de defeitos e/ou a hidrogenação parcial do grafeno (banda D). Pela Tabela 4.1-5 pode-se dizer que FWHM das bandas D, G e 2D aumenta com o aumento de fluxo de CH₄, revelando uma diminuição da cristalinidade do grafeno. Por outro lado, pelo aumento do rácio I_G/I_D pode-se afirmar que diminui a densidade de defeitos [94].

Tabela 4.1-5. FWHM das bandas D, G e 2D do grafeno dos 2 híbridos: 20 e 36 sccm de CH₄.

FWHM (cm ⁻¹)	Banda D	Banda G	Banda 2D	I _G /I _D
20 sccm CH ₄	26,4	19,0	42,2	2,3
36 sccm CH ₄	27,9	19,5	53,0	2,7

Na região de elevada densidade de agregados deteta-se a estrutura espectral de NCD, observando-se a presença do pico característico do diamante (~ 1332 cm⁻¹).

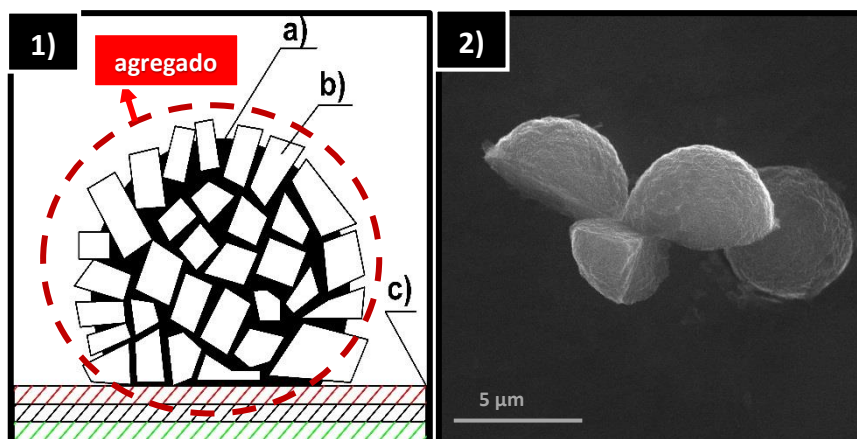


Figura 4.1-11. 1) Representação esquemática da estrutura híbrida crescida: a) carbono amorfo, b) cristallites de NCD, c) filme fino de grafeno de multicamadas. 2) Imagem SEM dos agregados NCD, vendo-se o seu formato hemisférico.

Como já foi visto anteriormente neste trabalho explorou-se o método de fluxo pulsado de metano que consiste em ligar (*On*) e desligar (*Off*) o caudal de gás de CH₄ periodicamente. Quando o metano é desligado o hidrogénio atómico ataca os sítios de carbono com ligações sp² menos estáveis (pontos de nucleação de grafeno), e criando ligações sp³, iniciando assim os agregados de NCD e estabilizando-os, alimentando-se do carbono atacado. Isto ocorre com maior probabilidade do que na situação de *On*, sendo que a quantidade de grafeno no regime de *Off* é menor (Figura 4.1-12). A partir de análise das micrografias de SEM (Figura 4.1-11 2)) e espectros de Raman é possível afirmar que os agregados de diamante NCD são hemisféricos e contêm o carbono amorfo. A ilustração da estrutura alotrópica de carbono que se cresceu é representada na Figura 4.1-11 1).

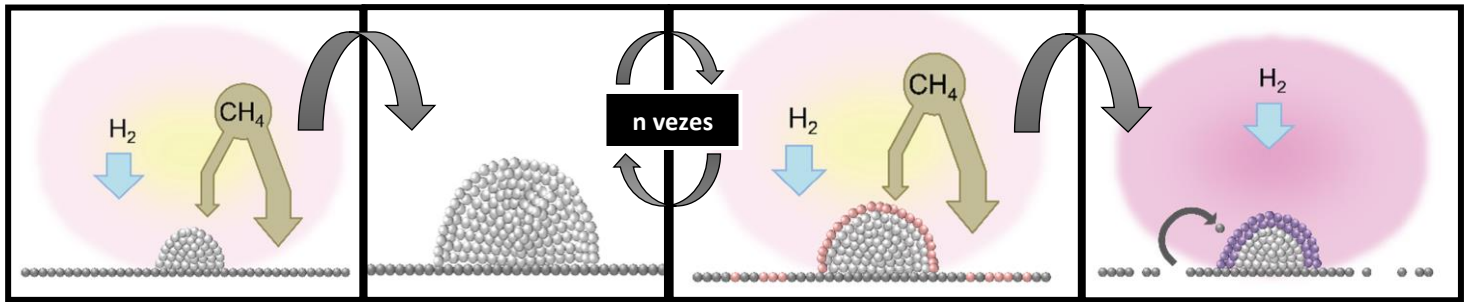


Figura 4.1-12. Representação esquemática da fase de crescimento do híbrido. A reação começa com a mistura de gases ($H_2 + CH_4$) favorável para sp^2 . Seguidamente são executados os ciclos sem a presença de CH_4 para de impedir a formação de multicamadas e promover a fase sp^3 de diamante. Por fim é conseguida a elevada densidade de diamante [68 adaptado].

4.2 Análise do híbrido como emissor de campo

As estruturas alotrópicas de carbono sintetizadas com vários parâmetros apresentados na seção anterior, foram levadas como cátodos frios, de acordo com o procedimento descrito na parte experimental. Os resultados obtidos da densidade de corrente em função do campo eletrostático estão representados na Figura 4.2-1, para um híbrido sintetizado com os seguintes parâmetros: 20 s de *On*, 20 s de *Off*, 60 ciclos e 20 sccm de CH_4 . É de salientar que o cátodo foi exposto às várias experiências consecutivas, ou seja, aplicou-se o campo elétrico (1ª experiência) e quando este atinge o valor máximo foi desligado. Esperou-se cerca de 5 min, para garantir que se relaxa a carga elétrica acumulada e voltou-se a aplicar o campo elétrico (2ª experiência). E assim sucessivamente até um total de 5 experiências.

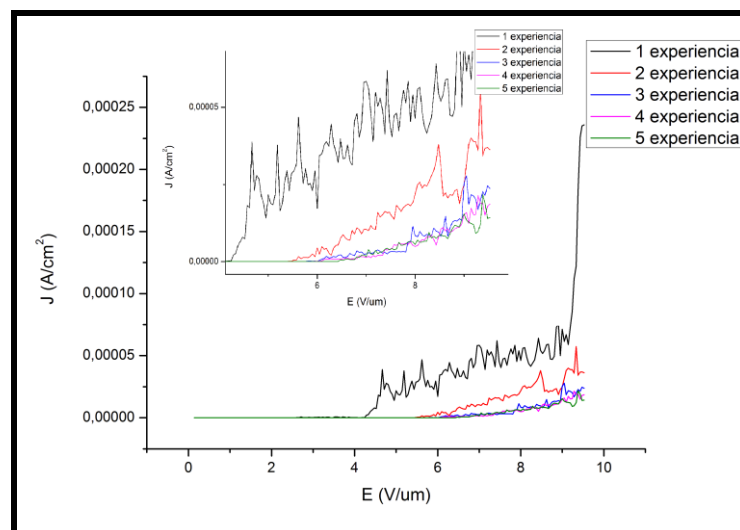


Figura 4.2-1. Gráfico da densidade da corrente (A/cm^2) para 5 experiências consecutivas em função do campo elétrico ($V/\mu m$) aplicado ao cátodo sintetizado nas condições de deposição: 20 s de *On*, 20 s de *Off*, 60 ciclos, 20 sccm de CH_4 .

Como é possível observar da Figura 4.2-1 a densidade de corrente de emissão por efeito de campo neste híbrido consegue atingir uma densidade da ordem dos 10^{-4} A/cm². Além disso, pode-se afirmar que, com o aumento de nº de experiências, a corrente máxima diminui e o ponto de ativação de corrente aumenta. Este efeito poderá ser explicado por um conjunto de vários fatores nomeadamente:

1. O carbono amorfo (fase grafítica) dos agregados de NCD que se encontra entre as cristalites de diamante fornece-lhes a carga elétrica. Sendo assim, com o aumento do campo elétrico, podem atingir-se pontualmente densidades de corrente elétrica elevadas, podendo aumentar a temperatura local (agregados individuais) pode aumentar e levando à ablação oxidativa local da fase grafítica que se acumula posteriormente no ânodo;
2. A acumulação no ânodo de carbono amorfo, embora seja condutor elétrico (mas pior quando comparado com o Cu), pode provocar uma ligeira redução na deteção de eletrões pelo contra-eléctrodo;
3. O hidrogénio superficial nas cristalites de NCD, que favorece à injeção de carga e a emissão de eletrões, pode ser termicamente arrancado da superfície, alterando a afinidade eletrónica das faces de NCD e resultando numa barreira de potencial maior e mais larga, diminuindo assim a corrente emitida;

Outro aspeto muito importante da Figura 4.2-1 é que existe uma oscilação de corrente ao longo do aumento do campo elétrico. Este efeito pode ser explicado pelo somatório de vários fenómenos físicos, nomeadamente:

1. Tanto o carbono amorfo acumulado no ânodo como a própria saída deste elemento químico pode provocar ligeiras oscilações de corrente;
2. O aumento do campo elétrico aumenta a densidade de corrente elétrica e a temperatura dos agregados que estão a emitir. Estes podem degradar-se deixando de emitir corrente, decaindo a corrente até, com o aumento da tensão elétrica, se ativarem outros agregados (pontos potenciais de ativação) que ainda não emitiram eletrões e a densidade de corrente volta a aumentar. Deste modo, pode haver muitos pontos potenciais de ativação [95];
3. Com o aumento do nº de experiências é possível observar que a maior oscilação ocorre na 1ª experiência. Nas experiências consecutivas ruído diminui bastante, provavelmente devido à dessorção de gases e *sputtering* por iões na superfície de partículas não evacuadas. Por esta razão, em dispositivos de emissão de campo o emissor é frequentemente levado a tensões muito altas para promover a dessorção de grupos superficiais fracamente ligados. E este método é designado por *flashing* [96].

Com o objetivo de compreender melhor os fenómenos físicos associados ao comportamento como cátodo frio destes híbridos optou-se por fazer um estudo mais

exaustivo. Deste modo, foi feito um ciclo de histerese da densidade de corrente elétrica de uma amostra com 80 ciclos, 20 s de *On*, 20 s de *Off* e 20 sccm de CH₄ depois desta ter sujeita a uma série de experiências consecutivas (Figura 4.2-2).

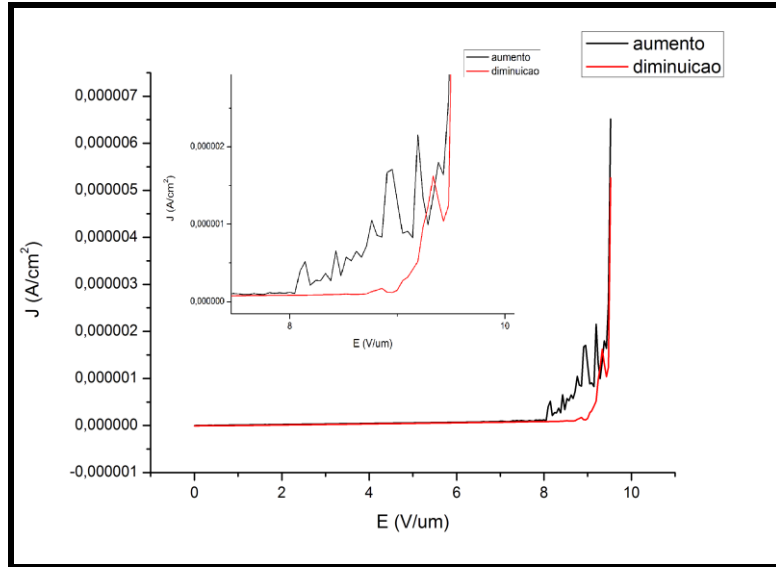


Figura 4.2-2. Ciclo de histerese da densidade de corrente (A/cm²) em função do campo elétrico (V/μm) aplicado ao cátodo com condições de deposição: 20 s de *On*, 20 s de *Off*, 80 ciclos e 20 sccm de CH₄.

Como é possível observar no gráfico anterior, o aumento da densidade de corrente ocorre com oscilações (pontos potenciais de ativação), tal como discutido anteriormente. No entanto, na descida o ponto de desativação de corrente aumentou e o nº de oscilações diminuiu drasticamente. E esta observação confirma que a superfície do híbrido é alterada.

Os resultados anteriores (Figura 4.2-1) podem ser analisados em termos da teoria de Fowler-Nordheim (F-N) que descreve a emissão de eletrões por efeito de campo com base no efeito de túnel. Deste modo a equação (1.2.1) foi transformada matematicamente na expressão seguinte:

$$J \propto \left(\frac{E_{local}^2}{\varphi}\right) \exp\left(\frac{-B\varphi^{3/2}}{E_{local}}\right) \quad (4.2.1)$$

onde φ é a função de trabalho e E o campo elétrico. Esta expressão pode ser linearizada e o gráfico de $\ln(J/E^2)$ em função de $1/E$ é designado como gráfico F-N cujo declive (m) é dado pela equação seguinte:

$$\beta = \frac{B\varphi^{3/2}}{m} = \frac{-(6,83 \times 10^3)\varphi^{3/2}}{m} \quad (4.2.2)$$

onde B é uma constante igual a $-6,83 \times 10^3 \text{ V (eV)}^{3/2} (\mu\text{m})^{-1}$ e β um fator de amplificação [101]. Como a espectroscopia de Raman demonstrou que o híbrido possui 3 alótropos de carbono diferentes, diamante, grafeno e carbono amorfo, com valores da função de

trabalho de 5 eV, 4,5 eV e 4,7 eV [97] respectivamente, assumiu-se que o valor ϕ do material híbrido é 4,75 eV. A partir desta análise é possível traçar o gráfico de F-N (Figura 4.2-3) e encontrar o fator de amplificação β do cátodo.

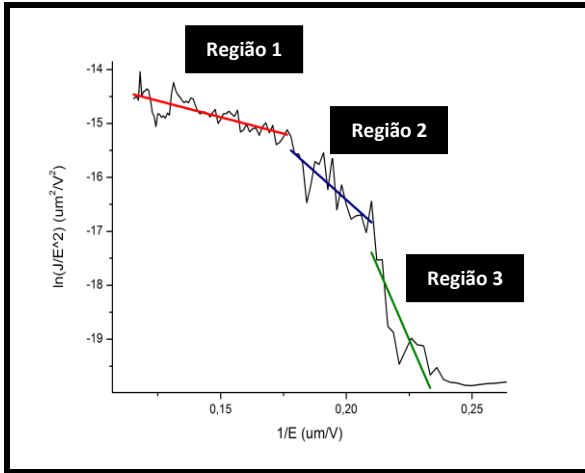


Figura 4.2-3. Logaritmo da densidade de corrente $\ln(J/E^2)$ em função do inverso de campo elétrico $1/E$ do híbrido da Figura 4.2-1 da 1ª experiência.

Na Figura 4.2-3 é possível observar a existência de 3 declives diferentes nas várias zonas do campo elétrico. A curvatura do gráfico é uma característica típica do material de carbono [98, 99], podendo a linearidade ser observada em cada uma das regiões devida ao tunelamento quântico dos elétrons através de várias barreiras de potencial causadas por cada uma das estruturas de carbono [100]. Sendo assim, seguindo a hipótese de Vashney et al. [101], é possível atribuir a cada um dos 3 declives a emissão proveniente de:

1) grafeno, 2) fronteiras entre as cristalites de NCD e 3) o próprio NCD.

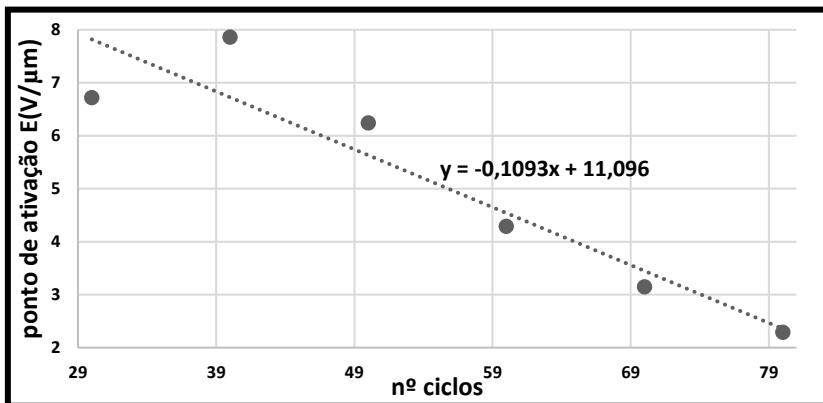
Na região 1 ($5,55 < E < 8,63 \text{ V}/\mu\text{m}$), assume-se que a emissão se deve às estruturas sp^3 por injeção de elétrons da banda de condução do grafeno para a banda de condução do diamante e deste para o vácuo por efeito de túnel. Estes elétrons povoam a banda de condução do diamante, que se encontra acima do vácuo (afinidade eletrônica negativa) sendo depois emitidos através da barreira potencial formada pelo encurvamento do nível de vácuo na junção com o diamante [101], como se sugere no diagrama de bandas da Figura 1.3.

Na região 2 ($4,76 < E < 5,55 \text{ V}/\mu\text{m}$), supõe-se que a injeção de carga para a banda de condução do diamante provenha das fronteiras de grão das cristalites de diamante, onde existe material sp^2 hidrogenado (nanografite + carbono amorfo hidrogenado) [101]. Dessas regiões podem-se ejetar elétrons, uma vez que elas constituem «canais» condutores entre as cristalites de diamante que se comportam como amplificadores locais de campo, visto que concentram as linhas de força dada a sua condutividade comparada com a do diamante.

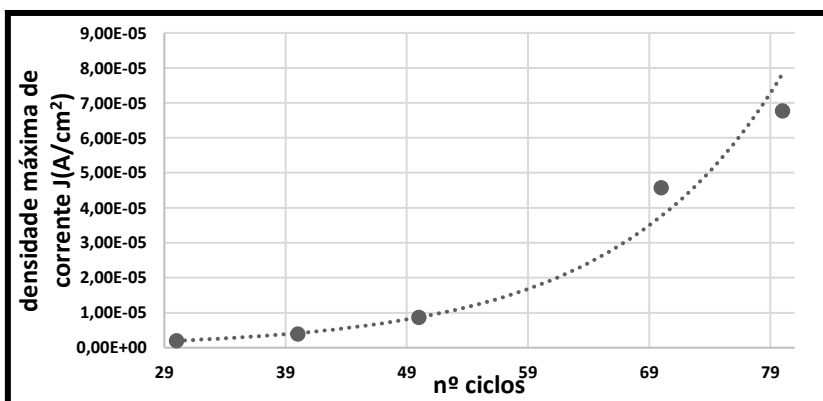
Na região 3 ($4,35 < E < 4,76 \text{ V}/\mu\text{m}$), a emissão dos elétrons deve provir da própria superfície do grafeno, muito provavelmente pela natureza específica quer da geometria das folhas de grafeno [101], quer da sua elevada condutividade elétrica, à semelhança de outros trabalhos que relatam a emissão de campo em grafeno para campos anormalmente baixos [102].

Deste modo, foram calculados os valores de β das regiões 1, 2 e 3, tendo-se obtidos os valores de $3,73 \times 10^3$, $1,28 \times 10^3$ e $637,6$ respetivamente, os quais correspondem à emissão a partir dos agregados de NCD, das fronteiras de grão das cristalites de diamante e do grafeno, respetivamente. O campo elétrico local que é dado pela expressão $E_{local} = \beta E$ é $2,90 \text{ V/nm}$ para a região correspondente ao grafeno. As características geométricas do grafeno aumentam o campo elétrico local, permitindo aos eletrões serem emitidos com um campo elétrico baixo. Tal fenómeno pode esconder a emissão de diamante sp^3 e das fronteiras de grão das cristalites de diamante.

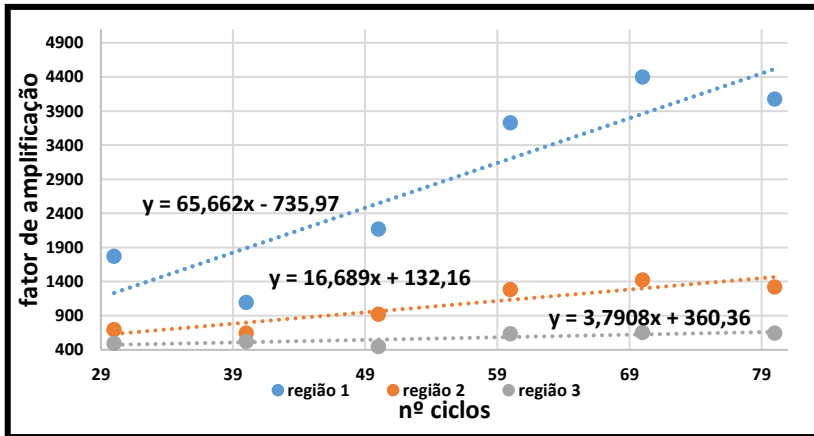
Tendo em conta os resultados da emissão de corrente por efeito de campo dos híbridos sintetizados, continuou-se o seu estudo e análise. Em particular, foi feito o estudo do fator de amplificação, da densidade de corrente elétrica máxima e do ponto de ativação de corrente em função do nº de ciclos e do tempo de regime On do híbrido apenas para a 1ª experiência. Como o ruído do equipamento de medição está na ordem de 10^{-10} - 3×10^{-8} A assumiu-se que a corrente de ativação está na região 5×10^{-8} - 10^{-7} A. É de notar que nos híbridos com nº de ciclos menor que 20 (baixa densidade de agregados) a corrente elétrica não foi detetada por estar na região do ruído.



20 sccm de CH_4	
nº de ciclos	Ponto de ativação E ($\text{V}/\mu\text{m}$)
30	6,7
40	7,9
50	6,2
60	4,3
70	3,1
80	2,3



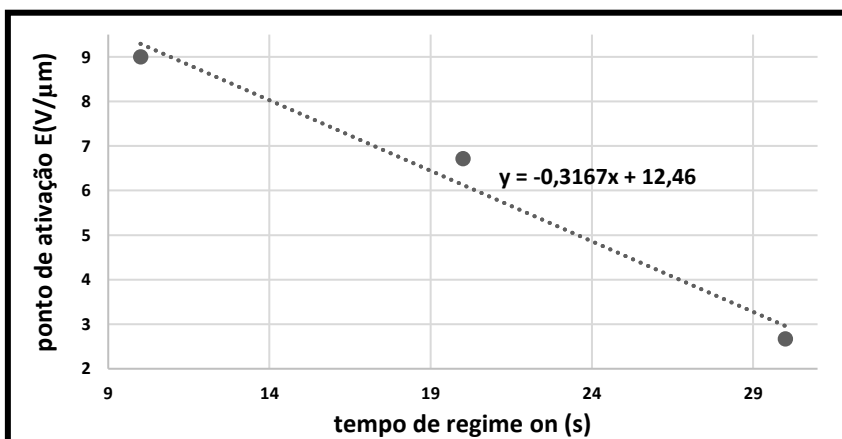
20 sccm de CH_4	
nº de ciclos	Densidade de corrente máxima J (A/cm^2)
30	$2,0 \times 10^{-6}$
40	$3,9 \times 10^{-6}$
50	$8,7 \times 10^{-6}$
70	$4,6 \times 10^{-5}$
80	$6,8 \times 10^{-5}$



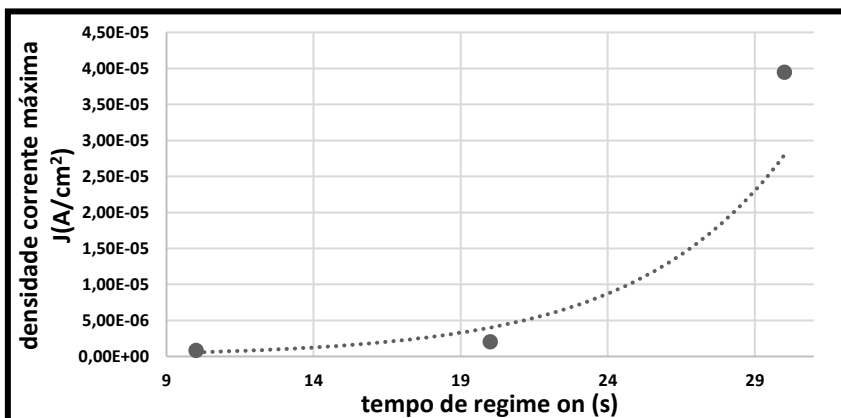
20 sccm de CH ₄			
nº de ciclos	β da região 1	β da região 2	β da região 3
30	1774,8	696,1	495,7
40	1097,4	644,7	525,8
50	2171,6	924,9	452,0
60	3731,2	1284,2	637,6
70	4399,9	1427,8	656,8
80	4077,7	1322,6	645,3

Figura 4.2-4. Gráfico do ponto de ativação da corrente elétrica E(V/μm), densidade de corrente máxima J(A/cm²) e fator de amplificação do híbrido em função de nº ciclos com período de 40 segundos, 20 s de On e de Off.

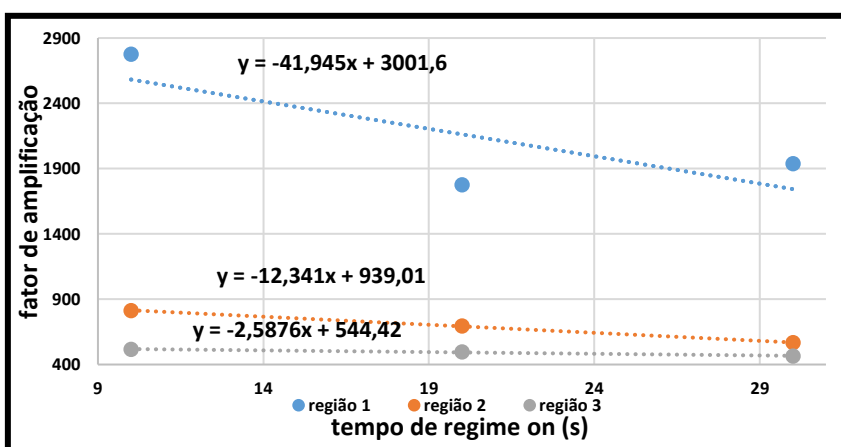
Da análise da Figura 4.2-4 pode-se afirmar que o ponto de ativação diminui com o aumento de nº de ciclos, enquanto que a densidade da corrente elétrica máxima atingida aumenta, pois a quantidade de emissores na área de emissão aumenta. O fator de amplificação calculado para as regiões 1, 2 e 3 aumenta com o aumento de nº de ciclos. Para regiões 1 e 2, o aumento de β sugere que com o aumento do diâmetro dos agregados de NCD a superfície das cristalites sejam cada vez mais favoráveis (maior quantidade e tamanho de cristalites) para emitir os eletrões. Para a região 3, o aumento de β pode ser explicado pelo aumento da rugosidade e da qualidade cristalina do grafeno (Figura 4.1-8 e Tabela 4.1-3), e portanto da sua condutividade elétrica, fatores de amplificação do campo local.



30 ciclos, 20 sccm de CH ₄	
Tempo de On (s)	Ponto de ativação E (V/μm)
10	9,0
20	6,7
30	2,7



30 ciclos, 20 sccm de CH ₄	
Tempo de On (s)	Densidade de corrente máxima J (A/cm ²)
10	8,1x10 ⁻⁷
20	2,0x10 ⁻⁶
30	3,9x10 ⁻⁵



30 ciclos, 20 sccm de CH ₄			
Tempo de On (s)	β da região 1	β da região 2	β da região 3
10	2776,1	813,7	517,1
20	1774,8	696,1	495,7
30	1937,2	566,8	465,3

Figura 4.2-5. Gráfico do ponto de ativação da corrente elétrica $E(V/\mu m)$, densidade de corrente máxima $J(A/cm^2)$ e fator de amplificação do híbrido em função do tempo de On (s) com período de 40 segundos, 30 ciclos e 20 sccm de CH_4 .

Da análise da Figura 4.2-5 pode-se afirmar que o ponto de ativação diminui com o aumento de *tempo On*, enquanto a densidade da corrente elétrica máxima atingida aumenta, pois aumenta a quantidade de emissores na área de emissão. O fator de amplificação calculado para as regiões 1, 2 e 3 diminui com o aumento de tempo de *On*. Para regiões 1 e 2 a diminuição de β sugere que com a diminuição do diâmetro dos agregados de NCD estes criam na sua superfície cristalites cada vez menos favoráveis para emitir os elétrons. Para região 3, a diminuição de β pode ser explicada pela diminuição da rugosidade e qualidade estrutural do grafeno comprovada pela espectroscopia Raman (Figura 4.1-9 e Tabela 4.1-4).

4.3 Análise qualitativa do híbrido de carbono após de emissão de campo eletrostático

Depois dos híbridos terem sido submetidos a uma série de experiências de emissão de campo eletrostático e estudados como emissores por efeito de túnel estes foram analisados outra vez por espectroscopia de Raman e SEM, estando na Figura 4.3-1 são representadas as micrografias de SEM de algumas amostras.

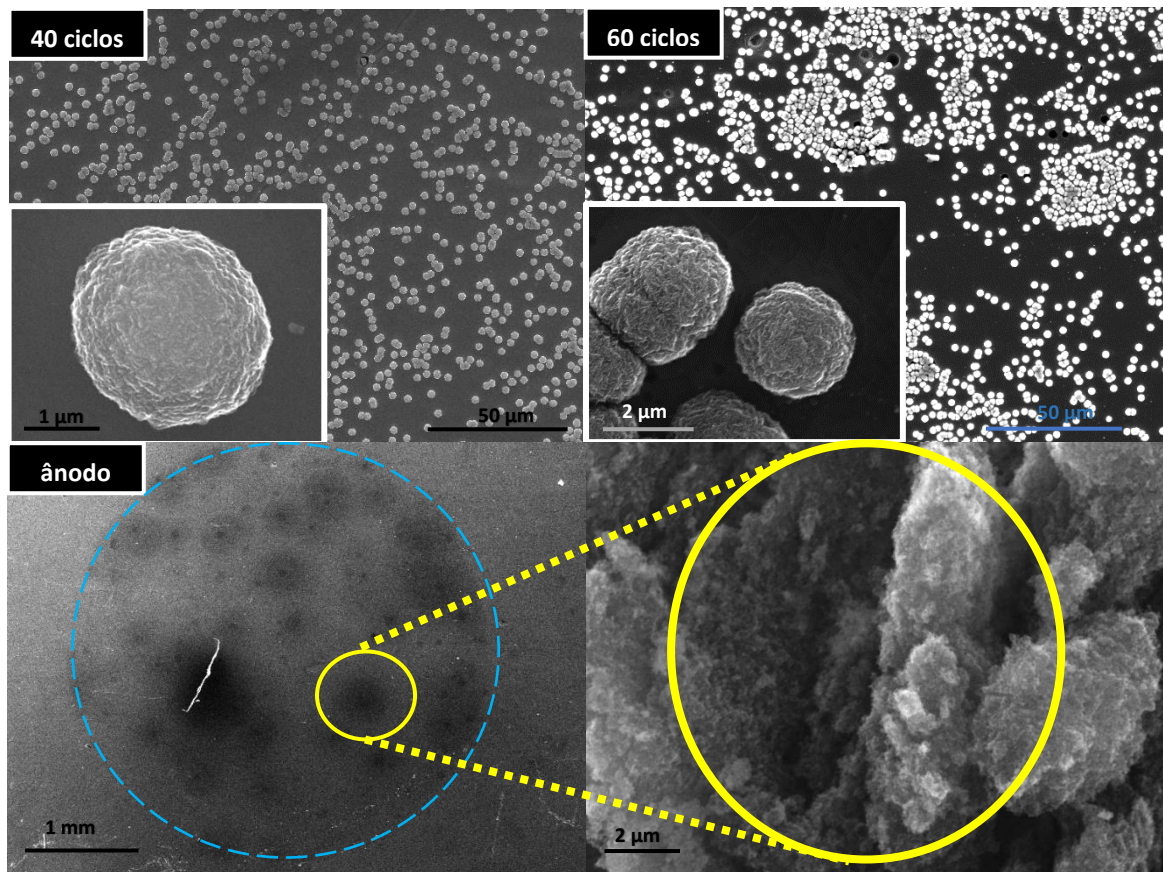


Figura 4.3-1. Imagens SEM da estrutura depositada e ânodo depois da emissão de campo eletrostático, para as amostras com 40 e 60 ciclos.

Na Figura 4.3-1 e Figura 4.1-4 pode-se visualizar que microscopicamente os agregados de diamante não sofreram aparentemente nenhuma alteração tanto em termos da sua estrutura como da sua posição. No entanto, como já foi visto na seção 4.2, com o tempo de funcionamento de cátodo os híbridos degradam-se, o que deverá resultar de algo que acontece na sua superfície, possivelmente libertação do carbono amorfo. Para comprovar esta ideia, foi feita a observação do ânodo no SEM, tendo-se encontrado uma região circular cujo raio é equivalente ao raio do orifício central do espaçador de *kapton*. Por ter uma diferença de contraste entre a zona ativa e a zona exterior, esta região no ânodo notava-se bem. Dentro da zona ativa encontraram-se zonas mais escuras, também circulares, contendo um foco central e à volta região difusa.

Para estudar o ânodo em termos de elementos químicos a sua superfície foi analisada pela técnica de EDX (Figura 4.3-2 b)) e espectroscopia de Raman (Figura 4.3-2 c)), em particular foi analisada uma das manchas pretas da zona ativa.

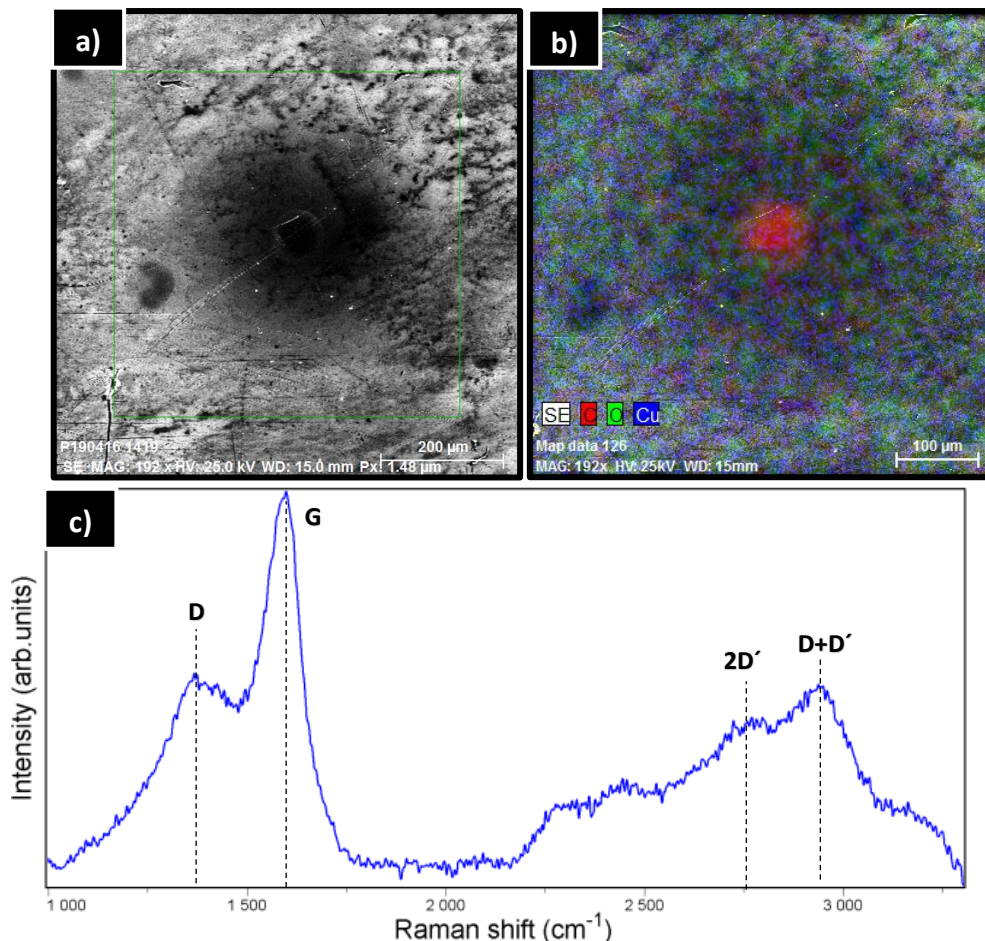


Figura 4.3-2. a) Imagem SEM da mancha do ânodo depois da emissão de campo eletrostático. b) Micrografia de SEM e respetivo EDX da mancha do ânodo com distribuição dos elementos C, O e Cu. c) Espectro de Raman ($\lambda=442$ nm) do material acumulado no ânodo de Cu.

Na Figura 4.3-2 b) é possível visualizar que a técnica EDX encontrou oxigénio e carbono na superfície do ânodo de cobre. O oxigénio corresponderá à inevitável camada de óxido na superfície metálica do contra-eléctrodo. Por outro lado, o carbono acumulado só poderá ter origem nos agregados de NCD (carbono amorfo), tendo-se depositado durante o processo de emissão dos electrões.

Para finalizar a confirmação destas hipóteses foram analisados os híbridos e o ânodo por espectroscopia de Raman depois da emissão de campo (Figura 4.3-2 c)). O espectro de Raman da mancha escura encontrada no ânodo e observada no SEM (Figura 4.3-1 ânodo) é típico de carbono amorfo (presença das bandas largas). Se o carbono amorfo for extraído dos agregados de diamante, o espectro de Raman do NCD depois da emissão do campo eletrostático deveria mostrar o aumento da cristalinidade do diamante nos

agregados. Para confirmar essa hipótese foi analisado o híbrido de carbono antes e depois da emissão do campo eletrostático em espectroscopia de Raman. Com base nos resultados obtidos, pode-se dizer que os espectros demonstraram um certo grau de equivalência entre si tanto na região de elevada nucleação de agregados de NCD como na região sem agregados. Os espectros de Raman não evidenciam alteração da cristalinidade no NCD. Isto pode ser explicada pelo facto de não se ter encontrado o local exato na superfície da amostra onde o efeito de extração do carbono amorfo é visível, tendo em conta que o ponto de amostragem de Raman corresponde a um diâmetro bastante pequeno ($\sim 2 \mu\text{m}$).

5. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Em termos gerais, o trabalho experimental foi bem-sucedido, uma vez que se atingiram os objetivos inicialmente delineados. Em particular, realizou-se com sucesso o primeiro objetivo estabelecido para este trabalho que era sintetizar sobre substratos de Cu um material híbrido constituído por grafeno e agregados de diamante nanocristalino pelo método do fluxo pulsado de metano. As micrografias SEM e os espectros de Raman apresentaram informação a partir da qual é possível concluir que a estrutura híbrida de carbono consiste em folhas de grafeno sobre as quais cresceram conjuntamente e agregados hemisféricos de diamante nanocristalino.

Como segundo objetivo foi proposto sintetizar os híbridos em função de vários parâmetros, nomeadamente: *tempo de On*, *tempo de Off* (duty cycle), nº de ciclos, fluxo total de CH₄, bem como estudar a sua influência nas características dos agregados de NCD e na qualidade do grafeno. Os resultados de microscopia eletrónica mostraram que, com o aumento do nº de ciclos, aumentam tanto a densidade como o diâmetro dos agregados. Com o aumento do fluxo de CH₄ aumenta a densidade de agregados de NCD mas diminui o seu diâmetro. Além disso, os espectros de Raman revelaram uma degradação da qualidade do grafeno. Com o aumento de *tempo de On* aumenta a densidade e diminui o diâmetro dos agregados de NCD, não havendo alterações sensíveis nos espectros de Raman.

Como terceiro objetivo do trabalho foi estabelecido analisar os híbridos sintetizados com diferentes parâmetros como emissores de eletrões por efeito de campo. Os resultados revelaram que, com o aumento do nº de ciclos e *tempo de On*, diminui o campo de ativação e aumenta a densidade de corrente máxima atingida. No entanto, o fator de amplificação β aumenta com o aumento de nº de ciclos e diminui com o aumento de *tempo de On*. Estes resultados revelam que para as regiões 1 e 2 dos gráficos de emissão o fator de amplificação β está dependente não da densidade de agregados, mas sim do seu diâmetro. Para a região 3, o fator β depende da qualidade do grafeno e, provavelmente, da sua rugosidade. É ainda de salientar que o principal emissor de corrente foi o diamante, que se situa na região 1 e 2, pois estas regiões possuem os maiores valores de β e maior sensibilidade tanto em função de nº de ciclos como em função de *tempo de On*.

Os valores máximos de fator de amplificação obtidos de NCD da região 1 e 2 são $\sim 4,4 \times 10^3$ e $\sim 1,43 \times 10^3$ respetivamente, da região do grafeno é ~ 660 . Estes resultados podem ser comparados com os resultados experimentais do Vashney et al. [101] onde se obteve β da região 1, 2 e 3 igual à $4,72 \times 10^3$, $2,68 \times 10^3$ e $1,95 \times 10^3$ respetivamente.

Os híbridos de grafeno e agregados de NCD apresentaram uma elevada densidade de corrente elétrica, da ordem de 10^{-5} A/cm², o que revela um grande potencial de aplicação

na área dos FEDs. Esta densidade de corrente foi obtida da mesma ordem grandeza quando comprada os trabalhos do Vashney et al. [101].

Para resumir as observações anteriores mais importantes foi feita a Tabela 5.

Tabela 5. Monotonia de parâmetros em função de aumento de *tempo On* e nº de ciclos.

	Aumento de <i>Tempo On</i>	Aumento de nº de ciclos
Diâmetro de agregados de NCD	↓	↑
Densidade de agregados de NCD	↑	↑
Qualidade de grafeno	↓	↑
Campo de ativação de corrente	↓	↓
Densidade de corrente máxima	↑	↑
β de todas regiões	↓	↑

Para trabalhos futuros sugere-se:

- Continuar a estudar os híbridos como cátodos frios com o aumento de nº de ciclos e *tempo de On*. Estudar as amostras em termos de variação do período (neste trabalho o período foi fixo: 40 s). Como estudo complementar, sugere-se também estudar os híbridos como cátodos frios com a variação de parâmetros de período e fluxo de CH₄.
- Para averiguar a hipótese (seção 4.2) do H ser acumulado na superfície dos grãos de diamante e com o campo elétrico aplicado este ser retirado, aumentando a resistência elétrica do híbrido, sugere-se o estudo por FTIR (*Fourier transform infrared spectroscopy*) do cátodo antes e depois de emissão de campo.
- Realizar tratamentos térmico para retirar o carbono amorfo da superfície do híbrido antes da caracterização por emissão de campo.
- Como foram encontradas várias regiões de emissão de elétrons e não tendo a evidência experimental dos parâmetros de emissão (pelo gráfico J vs. E) de cada um dos emissores, propõe-se a aplicação da técnica STM (*Scanning Tunneling Microscopy*), que permite sondar localmente as características de emissão por efeito de campo.

Referências bibliográficas:

1. M. I. Elinson, G. F. Vasiliev, «Electronic emission», *Edition of state of literature of physic-mathematic*, vol.2, p. 243, **1958**
2. F. M. Charbonnaire, R. W. Strayer, L. W. Swanson, E. E. Martin, «Thermoelectric phenomena associated with electron-field emission», *Phys. Rev. Lett.*, nº13, p. 397, **1964**
3. <http://pusk.by/bse/153608/>, visitado em Novembro de 2015
4. <http://img.encyc.yandex.net/illustrations/bse/pictures/02720/147350.jpg>, visitado em Novembro de 2015
5. C. E. Hill, «Ion and electron sources», CERN/PS 94-36 (HI), CERN Libraries, pp. 5-9, **1994**
6. S. I. Molokovskiy, A. D. Sushkov, «Electron and ion beam of the high intensity», *Moscow Edition*, vol. 3, **1991**
7. W. O. Richardson, «Thermionic Phenomena and the Laws which govern them», *Nobel Lecture*, pp. 35-44, **1929**
8. Q. Zhang, «Intensity dependence of the photoelectric effect induced by a circularly polarized laser beam», *Phys. Lett.*, A 216, p. 5, **1996**
9. I. Brodie, C. A., «Spindt Vacuum Microelectronics», *Advances in Electronics and Electron Physics*, N.Y.: Acad. Press., vol. 83, pp. 1-106, **1992**
10. <http://www.slideshare.net/MrElected/ss-8263867>, visitado em Março de 2016
11. F. J. Himpfel, J. A. Knapp, J. A. Van Vechten, D. E. Eastman, «Quantum photoyield of diamond (111) - A stable negative - affinity emitter», *Phys. Rev. B*, vol. 20, pp. 624-627, **1979**
12. W. Zhu, G. P. Kochanski, S. Jin, L. Seibles, «Electron field emission of chemical vapor deposited diamond», *J. Vac. Sci. Technol. B*, V. 14(3), pp. 2011-2019, **1996**
13. T. N. Xu, S. E. Huq, «Novel cold cathode materials and applications», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75. pp. 32-39, **2005**
14. G. S. Buberma, «Estrutura da banda energética do diamante», *UFN*, nº 4, pp. 675-704, **1971**
15. H. Tsai, D. B. Bogy, «Characterization of diamond-like carbon films and their application as overcoats on thin - film media for magnetic recording», *J. Vac. Sci. Technol.*, V. A 5(6), pp. 3287-3312, **1987**
16. G. Sh. Gildenblat, «Electron Device Letters», *IEEE*, nº 11, p. 371, **1990**
17. W. P. Kang, T. Fisher, and J. L. Davidson, «Diamond Microemitters – The New Frontier of Electron Field Emissions and Beyond», *New Diamond and Frontier Carbon Technology*, Vol. 11, nº2, pp. 129-146, **2001**
18. V. V. Zhirnov, W. B. Choi, J. J. Cuomo, J. J. Hren, «Diamond coated Si and Mo field emitters diamond thickness effect», *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 94-95, p. 123, **1996**
19. R. Schlessler, M. T. McClure, W.B. Choi, J. J. Hren, Z. Sitar, «Electron energy distribution of diamond-coated Mo tip», *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, nº 12, p. 1596, **1997**
20. W.B. Choi, R. Schlessler, G. Wojak, J. J. Cuomo, Z. Sitar, J. J. Hren, «Electron energy distribution of diamond-coated field emitter», *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol. 16, nº 2, p. 716, **1998**
21. J. M. Bonard, C. Klinke, K. Dean, B. Coll, «Degradation and failure of carbon nanotube field emitters», *Phys. Rev. B* 67, 115406, **2003**
22. C. Hernandez-Garcia, P. G. O'Shea, M. L. Stutzman, «Electron sources for accelerators», *Physics Today* 61, pp. 44-49, **2008**
23. K. Kim, J. Y. Choi, T. Kim, S. H. Cho, H. J. Chung, «A role for graphene in silicon-based semiconductor devices», *Nature* 479, pp. 338-344, **2011**
24. Z. S. Wu, S. Pei, W. Ren, D. Tang, L. Gao, B. Liu, «Field emission of single-layer graphene films prepared by electrophoretic deposition», *Adv. Mater.* 21, pp. 1756-1760, **2009**
25. G. Eda, N. Rupesinghe, G. A. Amaratunga, M. Chhowalla, «Field emission from graphene based composite thin films», *Appl. Phys. Lett.* 93, 233502, **2008**
26. G. Eda, M. Chhowalla, «Graphene-based composite thin films for electronics», *Nano Lett.* 9, pp. 814-818, **2009**
27. Y. Zhang, L. Y. Zhang, «Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications», *Accounts Chem. Res.* 46, pp. 2329-2339, **2013**

28. A. Reina, «Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition», *Nano Lett.* 9, pp. 30–35, **2009**
29. <http://www.colegioweb.com.br/trabalhos-escolares/quimica/ligacoes-quimicas-ii/hibridacao-de-orbitais-atomicos.html>, visitado em Março de 2016
30. P. N. Diyachkov, «Carbon Nanotubes: constitution and properties», *Moscow Edition*, pp. 43-49, **2006**
31. <http://www.bikeinvest.cz/bianchi-oltre-xr-electronic-external/d-78037>, visitado em Março de 2014
32. R. Johnsen, «Carbon Nanotechnology: Recent Developments in Chemistry, Physics, Materials Science and Device Applications», *Oxford: Elsevier*, vol. 1, p. 7, **2006**
33. <http://www.nanocarbon.cz/research.html>, visitado em Novembro de 2015
34. W.L., Masterton, «Princípios de Química», *Rio de Janeiro: Guanabara*, 6ª ed., pp. 34-39, **1990**
35. C. L. Fritzen, «Estudo da nucleação do diamante obtido por deposição química de vapor», Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, cap. 3, **1996**
36. T. W. G. Solomons, C. B. Fryhle, «Química Organica», 10ª edição, pp. 68-72, **2012**
37. R. Saito, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, «Physical Properties of Carbon Nanotubes», *Imperial College Press, UK*, pp. 18-24, **1998**
38. M. S. Dresselhaus, P.C. Erkluns, «Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes», *Academic Press*, vol. 1, pp. 110-129, **1995**
39. B. Janse, «A history of diamond sources», *Gems & Gemology*, Part I, vol. 31, nº 4, pp. 228-255, **1995**
40. <http://brilliantovo.ru/svoistva.html>, visitado em Março de 2016
41. J.C. Arnault, S. Saada, M. Nesladek, O.A. Williams, K. Haenen, P. Bergonzo, E. Osawa, C. L. Fritzen, «Diamond nanoseeding on silicon: Stability under H₂ MPCVD exposures and early stages of growth», *Diamond & Related Materials*, 17, pp. 1143–1149, **2008**
42. X.Li, J. Perkins, R. Collazo, «Investigation of the effect of the total pressure and methane concentration on the growth rate and quality of diamond thin films grown by MPCVD», *Diamond & Related Materials*, 15, 1784–1788, **2006**
43. J. E. Field, «The properties of natural and synthetic Diamond», *London: Academic Press*, pp. 35-41, **1992**
44. Q. Jiang, J. C. Li, G. Wilde, «The size dependence of the diamond-graphite transition», *J. Phys.: Condens. Matter*, 12, pp. 5623-5627, **2000**
45. V. V. Danilenko, «On the history of the Discovery of Nanodiamond Synthesis», *Phys. Solid State*, p. 4, p. 46, **2004**
46. A. E. L. Vilanueva, «Produção de novos materiais carbonáceos por Altas Pressões», Dissertação de mestrado, *UFRGS/PPGF*, p. 325, **2003**
47. F. P. Bundy, W. A. Basset, M. S. Weathers, R. J. Hemley, H. K. Mao, A. F. Goncharov, «The pressure-temperature phase and transformation diagram for carbon», *Carbon*, Oxford, vol. 34, nº 2, pp. 141-153, **1996**
48. S. Yamaoka, M. D. S. Kuma, Kanda, Akaishi, «Formation of diamond from CaCO₃ in a reduced C-O-H fluid at HP-HT», *Diamond and Related Materials*, Amsterdam, vol. 11, nº 8, pp. 1496-1504, **2002**
49. T. Kodas, M. Hampden-Smith, «Weinheim The chemistry of metal CVD», New York, Cambridge, pp. 3-11, **1994**
50. L.D. Landau, E.M. Lifshits «Física Estatística», *St. Peterburg Edition*, pp. 43-47, **2001**
51. K.S. Novoselov, «Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films», *Science*, 667, **2004**
52. D. B. Lima, «Variações do grafeno: uma abordagem *ab-initio* de novas estruturas bidimensionais», Tese de Doutorado, pp. 24-25, **2012**
53. A. H. Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, A. K. Geim, «The Electronic Properties of Graphene», *Reviews of Modern Physics*, vol. 81, nº 1, pp. 109-162, **2009**
54. G. Messina, S. Santangelo, «Carbon: The Future Material for Advanced Technology Applications», *Itália: SpringerLink*, vol. 100, pp. 26-28, **2005**
55. J. Barreiro, «Current-induced cleaning of graphene», *Appl. Phys. Lett.* 91, 16351, **2007**
56. A. S. Mayorov, «Micrometer-scale ballistic transport in encapsulated graphene at room temperature», *Nano Lett.*, 11, pp. 2396–2399, **2011**

57. C. Lee, X. Wei, D. Kysar, «Measurement of the elastic properties and intrinsic strength of monolayer graphene», *Science*, 321, pp. 385–388, **2008**
58. F. Liu, P. Ming, «*Ab-initio* calculation of ideal strength and phonon instability of graphene under tension», *Phys. Rev.*, B 76, 064120, **2007**
59. A. Balandin, «Thermal properties of graphene and nanostructured carbon materials», *Nature Mater.*, 10, pp. 569–580, **2011**
60. T. H. Han, «Extremely efficient flexible organic light-emitting diodes with modified graphene anode», *Nature Photon.* 6, pp. 105–110, **2012**
61. S. J. Han, «High-frequency graphene voltage amplifier», *Nano Lett.* 11, pp. 3690–3693, **2011**
62. M. Y. Han, B. Ozyilmaz, Y. B. Zhang, P. Kim, «Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons», *Phys. Rev. Lett.* 98, 206805, **2007**
63. T. Mueller, F. N. Xia, P. Avouris, «Graphene photodetectors for high-speed optical communications», *Nature Photon.* 4, pp. 297–301, **2010**
64. T. Ohta, A. Bostwick, T. Seyller, K. Horn, E. Rotenberg, «Controlling the electronic structure of bilayer graphene», *Science* 313, pp. 951–954, **2006**
65. F.K. Iliysov, A. N. Bulatova, «Electric properties of graphene», *Moscow Edition*, vol.2, p. 23, **2009**
66. J. Hass, «Highly ordered graphene for two dimensional electronics», *Appl. Phys. Lett.*, 89, 143106, **2006**
67. H. Shioyama, «Cleavage of graphite to graphene», *J. Mat. Sci. Lett.*, 20, pp. 499–500, **2001**
68. A. F. Carvalho, «Síntese simultânea de diamante em grafeno para aplicações eletrônicas», Dissertação de Mestrado, pp. 16-44, **2015**
69. http://www.nanometer.ru/2012/10/26/13512365078102_298275.html, visitado em Outubro de 2015
70. K. S. Novoselov, «Two-dimensional atomic crystals», *PNAS* 102, 10451, **2005**
71. N. Gorjizadeh, A. A. Farajian, Y. Kawazoe, «The Effects of Defects on the Conductance of Graphene Nanoribbons», *Nanotechnol.* 20, 015201, **2009**
72. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, S. V. Dubanos, «Electric field effect in atomically thin carbon films», *Science* 306, pp. 666-669, **2004**
73. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, «Two-dimensional gas massless Dirac fermions in graphene», *Nature* 438, pp. 197-200, **2005**
74. F. Schwierz, «Graphene transistors», *Nat. Nanotechnol.* 5, pp. 487-496, **2010**
75. J. Yu, G. Liu, A. V. Sumant, V. Goyal, A. A. Balandin, «Graphene-on-diamond devices with increased current-carrying capacity: carbon sp²-on-sp³ technology», *Nano Lett.* 12, pp. 1603-1608, **2012**
76. D. Selli, I. Baburin, S. Leoni, Z. Zhu, D. Tomanek, G. Seifert, «Theoretical investigation of the electronic structure and quantum transport in the graphene-C(111) diamond surface system», *J. Phys. Condens. Matter* 25, 435302, **2013**
77. Y. Wang, M. Jaiswal, M. Lin, S. Saha, «Electronic properties of nanodiamond decorated graphene», *ACS Nano* 6, pp. 1018-1025, **2012**
78. A. F. Carvalho, T. Holz, N. F. Santos, M. C. Ferro, M. A. Martins, A. J. S. Fernandes, R. F. Silva, F. M. Costa, «Simultaneous CVD synthesis of graphene-diamond hybrid films», *Carbon*, vol. 98, pp. 99-105, **2015**
79. G. V. Bazuev, L. D. Kurbatova, «Técnicas de deposição química», *Jornal de Química*, vol. 62, nº 10, p. 1037, **1993**
80. P. Amama, M. Maschmann, T. Fisher, «Enhanced Control of Carbon Nanotube Properties Using MPCVD with DC Electrical Bias», *Materials and Manufacturing Directorate*, pp.44-56, **2006**
81. S. I. Isaenko, «Espectroscopia de Raman e identificação dos minerais com ajuda do programa Crystalsleuth», 2ª edição, pp.16-24, **2008**
82. O. Sala, «Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho», *Editores Unesp.*, São Paulo, pp. 26-29, **1995**
83. Intertech Corporation, «Introdução na espectroscopia de Raman», guia do utilizador, p. 3, **2004**
84. <http://www.slideshare.net/tzhang1999/Ramanonline>, visitado em Abril de 2016
85. <http://zavantag.com/docs/index-16594343.html>, visitado em Novembro de 2015
86. K. C. A. Smith, C. Oatley, «Pioneer of scanning electron microscopy», *EMAG '97 Proceedings*, IOP Publishing Lt, pp. 2-3, **1997**

87. C. Sá, «Digital analyses of SEM images for materials characterization and interface/surface studies of biological materials», *CEMUP*, Porto, pp. 14-32, **2004**
88. V. Teixeira, «Técnicas de determinação da espessura de filmes finos», Universidade do Minho, Tese de doutoramento, pp. 34-49, **1993**
89. C. Sá, «A microscopia eletrónica de varrimento e a micro-análise por raios-x», *CEMUP*, Porto, **2006**
90. <http://www.ammr.org.au/myscope/sem/background/>, visitado em Outubro de 2015
91. M. W. Zhiming, «One-Dimensional Nanostructures», *Springer-Verlag New York Edition*, vol.3, pp. 40-43, **2008**
92. X. Zhu, «CVD polycrystalline diamond (Poly-C) thin film technology for MEMS packaging», Dissertação de Mestrado, pp. 23-28, **2006**
93. A. O. Lobo, «Caracterização de materiais carbonosos por espectroscopia Raman», *Rev. Bras. de Aplic. de Vác.*, 24, 98, **2005**
94. G. M. D. Caetano, «Caraterização morfológica e estrutural de fibras de carbono tratadas a diferentes temperaturas», relatório final de projeto de iniciação científica, *ETEP Faculdade*, pp. 18-28, **2014**
95. A. Wisitorsat-at, «Micropatterned Diamond vacuum field emission devices», Tese de Doutoramento, pp. 119-173, **2002**
96. http://www.jeol.co.jp/en/words/emterms/search_result.html?keyword=flashing, visitado em Maio de 2016
97. E. A. Ekimov, V. A. Sidorov, E. D. Bauer, N. N. Melnik, N. J. Curro, J. D. Thompson, S. M. Stishov, «Superconductivity in diamond», *Nature*, 428 (6982), pp. 542-545, **2010**
98. C. Ducati, E. Barborini, P. Piseri, P. Milani, J. Robertson, «Electron Emission of Graphene-Diamond Hybrid Films Using Paraffin Wax as Diamond Seeding Source», *J. Appl. Phys.*, p. 92, 5482, **2002**
99. J. D. Carey, R. D. Forrest, R. U. A. Khan, S. R. P. Silva, *Appl. Phys. Lett.*, pp. 77, **2006**
100. M. Liao, Z. Zhang, W. Wang, K. J. Liao, «Origin of electric field enhancement in field emission from amorphous carbon thin films», *J. Appl. Phys.*, 1081, pp. 84(2), **1998**
101. D. Varshney, C. V. Rao, M. Guinel, Y. Ishikawa, B. R. Weiner, «Free standing graphene-diamond hybrid films and their electron emission properties», *J. Appl. Phys.*, pp. 5-6, **2012**
102. A. Lie, A. C. Ferrari, T. Yagi, J. Robertson, «Effect of sp²-phase nanostructure on field emission from amorphous carbons», *Appl. Phys. Lett.*, pp. 2629, **2000**