

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA

JOÃO WAGNER LOPES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE ZnO
PARA APLICAÇÕES EM EMISSÃO DE CAMPO**

Porto Alegre

2010

JOÃO WAGNER LOPES DE OLIVEIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE ZNO
PARA APLICAÇÕES EM EMISSÃO DE CAMPO**

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Microeletrônica.

Área de concentração: Processamento Físico-Químico de Materiais e Dispositivos, Caracterização Físico-Químico de Materiais.

ORIENTADOR: Dr. Daniel Lorscheitter Baptista

Porto Alegre

2010

JOÃO WAGNER LOPES DE OLIVEIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE ZNO PARA APLICAÇÕES EM EMISSÃO DE CAMPO

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Microeletrônica, e aprovada em sua forma final pelo Orientador e pela Banca Examinadora.

Orientador: _____

Prof. Dr. Daniel Lorscheitter Baptista, UFRGS, Brasil.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Victor Pellegrini Mammana, CTI

Doutor pela Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil.

Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias, UFRGS

Doutor pela Universiteit Gent, Gante, Bélgica.

Prof. Dr. Henri Ivanov Boudinov, UFRGS

Doutor pelo Instituto de Eletrônica Academia das Ciências Bulgária, Bulgária.

Coordenador do PPMICRO: _____

Prof. Dr. Ricardo Reis

Porto Alegre, 04 de Fevereiro de 2010.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais, em especial pela dedicação e apoio em todos os momentos difíceis. E às minhas irmãs pelo incentivo dado ao longo do curso.

AGRADECIMENTOS

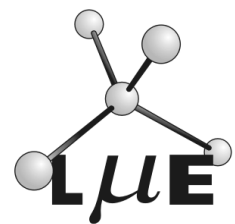
Aos colegas do PPGMicro, pelo seu auxílio nas tarefas desenvolvidas durante o curso, e apoio na revisão deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Microeletrônica (L μ E), e do Laboratório de Implantação Iônica, pelo seu auxílio nos experimentos desenvolvidos durante o curso, e apoio no uso do laboratório.

Ao Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer pela cooperação com o projeto de displays de emissão por campo.

Ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, PPGMicro, pela oportunidade de realização de trabalhos em minha área de pesquisa.

A CAPES, pela provisão da bolsa de mestrado.



RESUMO

Neste trabalho, descrevemos o crescimento controlado e alinhado de nanofios de óxido de zinco (ZnO), bem como a análise das propriedades de emissão de campo (Field Emission) destes nanomateriais. Diferentes estratégias de síntese e posicionamento dos nanofios foram utilizadas para a otimização da emissão de elétrons por campo. Utilizamos diferentes técnicas de litografia no processo de crescimento de nanofios em regiões pré-definidas. Como resultado, são apresentadas diferentes condições para o crescimento de nanofios de ZnO. As caracterizações estruturais comprovam a qualidade cristalina dos fios. As emissões de elétrons por campo foram caracterizadas e seguem, em média, as previsões da teoria de Fowler-Nordheim. A amostra com melhor desempenho apresenta emissão de 50 μA em um campo aplicado de $\sim 2.6 \text{ V}/\mu\text{m}$. Os fios iniciam a emissão em $1.6 \text{ V}/\mu\text{m}$, considerando uma corrente inicial de $10^{-6} \mu\text{A}$. Tal investigação visa contribuir para o uso destes materiais nas tecnologias de mostradores planos (Field Emission Display - FED), de alta resolução.

Palavras-chaves: Nanofios, ZnO, Micro-feixe , Litografia, Emissão de Campo, Display, FED.

ABSTRACT

In this work, we report on the controlled growth of vertically aligned zinc oxide (ZnO) nanowires, as well as their field emission properties. Different syntheses and positioning strategies concerning nanowires growth were proposed with the purpose of optimizing its electron field emission. Different lithography techniques were used in order to grow the wires on specific locations on the substrate. As result we present several conditions for the ZnO nanowires growth. The structural characterizations show the high crystal quality obtained. The field emission behavior of the wires was investigated showing that it follows the Fowler-Nordheim theory predictions. The best sample showed an emission of 50 μA at $\sim 2.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ of applied electric field. The emission threshold field was $1.6 \text{ V}/\mu\text{m}$ for a current of $10^{-6} \mu\text{A}$. This research aims to contribute for the use of these materials in the high resolution flat panel displays technology (Field Emission Display - FED).

Keywords: Nanowires, ZnO, Ion Microbeam, Lithography, Field Emission, Display, FED.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	4
AGRADECIMENTOS	5
RESUMO	6
ABSTRACT	7
SUMÁRIO	8
LISTA DE ILUSTRAÇÕES	10
LISTA DE TABELAS	13
LISTA DE ABREVIATURAS.....	14
1 INTRODUÇÃO	16
1.1 Materiais Usados na Emissão de Campo.....	18
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
2.1 Óxido de Zinco	20
2.1.1 Estrutura Cristalina	21
2.1.2 Propriedades Elétricas	22
2.2 Emissão de Elétrons por Campo	23
2.2.1 Equação de Fowler-Nordheim.....	25
2.2.2 Poder das Pontas.....	28
2.3 Síntese de Nanofios	29
2.3.1 O Mecanismo Vapor-líquido-sólido.....	29
2.3.2 Litografia nos Substratos.....	34
2.4 Painéis Delgados	35
3 MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 Obtenção de Amostras	37
3.1.1 Limpeza dos Substratos	38
3.1.2 Deposição de Resiste PMMA	40
3.1.3 Litografia por Micro-Feixe Iônico	43
3.1.4 Litografia por Máscara Física	49
3.1.5 Deposição de Metal Catalisador de Ouro.....	51
3.1.6 Sistema de Deposição de ZnO	52
3.1.7 Parâmetros de Crescimento.....	55
3.2 Estrutura dos Nanofios no VLS	57
3.3 Sistema de Medida de Emissão de campo	58
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	62
4.1 Condições Obtidas no Crescimento dos Nanofios	62
4.2 Crescimento de Nanofios de ZnO Uniforme	69
4.3 Crescimento de Nanofios de ZnO com Litografia	71
4.3.1 Crescimento de Nanofios de ZnO com Litografia para Ilhas Espaçadas.....	71
4.3.2 Crescimento de Nanofios de ZnO com Litografia de Matrizes	73
4.3.3 Influência da Temperatura.....	75
4.3.4 Influência da Pressão de Deposição	78
4.3.5 Influência do Fluxo de Gás	79

4.3.6	Caracterização das Amostras por Difração de Raios-X e TEM	81
4.4	Emissão de Campo	82
4.4.1	Corrente Elétrica pela Tensão.....	82
4.4.2	Linearização da Tensão Aplicada pela Distância	86
4.4.3	Diagrama Fowler-Nordheim	90
4.4.4	Corrente Elétrica pelo Campo Elétrico	93
4.4.5	Características dos Nanofios de ZnO Durante a Emissão de campo.....	96
5	CONCLUSÕES.....	100
5.1	Emissão por Nanofios de ZnO	100
5.2	Trabalhos Futuros	103
5.2.1	Displays de Emissão de campo	103
	REFERÊNCIAS	104

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1.1: (a) Ponta do emissor cilíndrica. Nanotubo de carbono crescido por arco elétrico, CVD e PECVD. Varetas de Si crescidas por VLS; (b) pirâmide. Pirâmides de Si criadas por corrosão; (c) semi-esferoidal. Pontas de Mo criadas com litografia; (d) Piramidal de Si, obtidas através de oxidação úmida e CVD. [fig.: MILNE, 2004]	19
Figura 2.1: Estrutura cristalina do ZnO: (a) <i>rocksalt</i> , (b) <i>zinc blende</i> e (c) <i>wurtzite</i> . [fig.:MORKOÇ, 2009].....	21
Figura 2.2: Direção [0001] do cristal <i>wurtzite</i> (a) e direção [111] da Zinc blende (b) [MORKOÇ, 2009].	22
Figura 2.3: Esquema do fenômeno de emissão de elétrons, com o sentido real da corrente elétrica.....	23
Figura 2.4: Modelo para a barreira de potencial. (a) Curva de potencial sem aplicação de campo externo e com (b) aplicação de campo externo.....	25
Figura 2.5: Densidade de corrente pelo campo elétrico para nanofios de ZnO. Detalhe, diagrama de F-N [fig.: XING, 2002].	28
Figura 2.6: Concentração de carga na ponta de um material condutor.	29
Figura 2.7: Tipos de emissor para emissão de elétrons. A estrutura cilíndrica (a) é melhor emissor que as estruturas em pirâmide (b-e) devido ao ângulo da sua ponta. Adaptado de [MILNE, 2004].....	29
Figura 2.8: Síntese do crescimento dos nanofios de ZnO.	30
Figura 2.9: Crescimento de nanofios de Si sobre um substrato de Si, com metal catalisador de Au. Adaptado de [WAGNER, 1964].....	31
Figura 2.10: Crescimento de nanofios de ZnO.....	33
Figura 2.11: Diferentes configurações espaciais de emissores de nanotubos de carbono. Retirado de [MILNE, 2004]	34
Figura 2.12: Dispositivo FED, visão lateral, comparado a um LCD (a). Lançamento do display FED da Sony (b) e (c). [Fig. (a) MACMANUS, 2008, (b) INSISTS, 2007, (c) PAINKILLER, 2008].	36
Figura 3.1: Curva de espessura do PMMA 950.000 MM diluído em anisol, para 2% (A2) até 7% (A7). [figura: MICROCHEM, 2009]	42
Figura 3.2: Espessura do PMMA medida com Perfilômetro Dektak II. No canto superior direito, apresenta uma espessura de filme de 819 Å ou ~82nm.	43
Figura 3.3: Figuras em bitmaps usadas como máscara na litografia por micro-feixe: (a) Marca um pixel para 4 pixels em branco, (b) 4 pixels para 8 pixels e (c) 8 pixels para 32 pixels. Sobreposição do feixe: (d) Sem sobreposição, (e) 50 % e (f) 25 %.....	45
Figura 3.4: Diagrama da litografia por micro-feixe de íons. O processo inicia com o substrato limpo, em seguida é feita a deposição do PMMA. Ele é exposto ao micro-feixe e é feita a revelação. Nos buracos abertos no polímero é feita a deposição de Au. Remove-se a máscara e nas ilhas de Au são crescidos os nanofios de ZnO.....	45

Figura 3.5: Programa de controle do micro-feixe. Pode-se fazer o controle de direção, visualizar a imagem sendo desenhada pela identificação do elemento químico Si.	47
Figura 3.6: Amostra revelada depois de ter sido sensibilizada por feixe de íons. Marca 4 pixels para 8 pixels em branco (a), para um ajuste do feixe de 2 μm x 3 μm , 8x32 pixels (b) e (c - zoom).	48
Figura 3.7: Matriz (8x32) de pequenas ilhas (a) de ouro (Au) após a remoção da máscara polimérica (PMMA). Pequenas rebarbas (b, c) indesejadas ao redor das ilhas de Au.	49
Figura 3.8: Diagrama da litografia por máscara física. O processo inicia com o substrato limpo, em seguida ele é sobreposto com uma máscara. É feita a deposição de Au, retira-se a máscara e nas ilhas de Au são crescidos os nanofios de ZnO.	49
Figura 3.9: Máscaras metálicas usadas para fazer litografia nos substratos.	50
Figura 3.10: Máscaras metálicas ampliadas. Cada máscara tem um tamanho específico.	50
Figura 3.11: Amostra após deposição de filme de ouro. Nota-se uma pequena variação no contraste. Amostra 6, 4 x4 pixels, 60 Q.	52
Figura 3.12: Sistema de deposição de ZnO. Em (a) temos o tubo de deposição, e no detalhe os cadinhos com o pó percurso e as amostras. Um infográfico pode ser visto em (b). Na figura (c), vemos o forno de deposição e no detalhe o controle de fluxo.	54
Figura 3.13: Perfil de temperatura dos fornos de crescimento.	55
Figura 3.14: Sistema para medida de emissão de campo.	58
Figura 3.15: Esquema elétrico do sistema de medida de emissão de campo (a). Suporte para amostras e ânodo (b).	59
Figura 3.16: Ânodo e suporte para as amostras, medidas em modo diodo. Constitui o sistema de medida da distância.	59
Figura 3.17: Micrometro para determinar a distância entre ânodo e cátodo (a). Eixo móvel que muda a distância no ânodo, isolado através de um sistema de mola (b). Ânodo em calota e suporte da amostra (c), porta amostras no detalhe.	60
Figura 4.1: Estrutura Folha.	64
Figura 4.2: Estrutura Samambaia.	64
Figura 4.3: Estrutura Pêlos.	64
Figura 4.4: Estrutura Pente. No círculo em (c) estão destacados os “dentes” desta estrutura.	65
Figura 4.5: Estrutura Grama.	65
Figura 4.6: Estrutura Dente de Serra.	66
Figura 4.7: Estrutura Espaguete.	66
Figura 4.8: Estrutura Paredes Estruturadas.	66
Figura 4.9: Estrutura Varetas.	67
Figura 4.10: Estrutura Fios Desalinhados.	68
Figura 4.11: Estrutura Fios Alinhados.	68
Figura 4.12: Crescimento de nanofios de ZnO uniforme, floresta densa.	69
Figura 4.13: Crescimento de nanofios uniforme com diferentes características.	70
Figura 4.14: Ilhas Espaçadas para as máscaras físicas MSA, MSB, MSC, MSD, MSE, MSF, MSG e MSH. Os nanofios de ZnO foram crescidos com espaçamento denso dentro de cada ilha individual.	73
Figura 4.15: Litografia de matrizes feita com máscara polimérica, sendo sensibilizado com feixe de íons (amostra FED_07), nove litografias com espaçamento 8x16. Zoom em diferentes pontos da amostra.	75
Figura 4.16: Imagens de diferentes tipos de deposição com fluxo constante de 30 sccm. A pressão de deposição é crescente de cima para baixo (quadro verde). A temperatura de deposição é crescente da direita para esquerda (quadro vermelho).	77

Figura 4.17: Imagens de diferentes tipos de deposição com pressão constante de 3 mbar. O aumentando da temperatura é da direita para a esquerda, e o fluxo de gás é de cima para baixo – quadro azul – para diferentes deposições.....	81
Figura 4.18: Difração de raios-X (a) de nanofios verticalmente alinhados e imagem de alta resolução da borda de um nanofio por MET (b), figura de difração no detalhe.....	82
Figura 4.19: Gráfico da corrente de emissão pela tensão, para as cinco amostras com menor tensão aplicada pela menor distância entre ânodo e cátodo.....	86
Figura 4.20: Sistemática de medidas para se determinar a distância d_0 e o valor de campo das amostras analisadas. Distância d_0 e d_1 (a), espaçamento de 40 e 50 μm (b e c) para cada ponto e determinação do campo elétrico ($\text{V}/\mu\text{m} - d$), conforme cada ponto medido.	87
Figura 4.21: Linearização da tensão pela distância entre ânodo e cátodo.	89
Figura 4.22: Gráfico de Fowler-Nordheim, para as cinco amostras com menor E_{th}	93
Figura 4.23: Gráfico da corrente de emissão pelo campo elétrico, para as cinco amostras com menor valor de E_{th}	96
Figura 4.24: Dispositivo montado com a amostra MSG_03 em modo diodo em tela de fósforo azul (a) e em uma tela de fósforo verde (b).	97
Figura 4.25: Curvas de corrente versus tensão mostrando a formação de pico de corrente (spikes) na amostra durante uma tentativa de emissão.	98
Figura 4.26: Defeitos criados (c, d, e, f, i) na amostra FED_09, depois da tentativa de medida de emissão de campo. Os emissores sofreram vaporização (b, c, d) com a corrente que passou por eles. O substrato ficou com aspecto de queimado (a). Em outro ponto, onde ocorreram defeitos na litografia, os nanofios permaneceram (g, h). ...	99
Figura 4.27: Efeito de histerese na amostra MSA_04 durante a emissão.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Campo elétrico e densidade de corrente para a emissão.	27
Tabela 3.1: Matrizes usadas para a litografia com micro-feixe iônico.....	46
Tabela 3.2: Raio e distância entres as ilhas, após a litografia com máscara física.....	51
Tabela 3.3: Tabela de crescimento das estruturas de ZnO obtidas.....	56
Tabela 3.4: Mínimos e máximos para as deposições de filme de ZnO.	57
Tabela 4.1: Parâmetros de crescimento para as diferentes estruturas obtidas, associados a tabela de crescimento.....	63
Tabela 4.2: Parâmetros de crescimento para as deposições com fluxo de gás constante.....	76
Tabela 4.3: Parâmetros de crescimento para as deposições com pressão constante, aumentando a temperatura e o fluxo de gás (para diferentes deposições).....	80
Tabela 4.4: Linearização da tensão aplicada pela distância para diferentes amostras, mostrando os coeficientes do ajuste linear (campo de threshold E_{th} , d_0 , coeficiente de correlação R^2 ou erro da medida) e a topografia e substrato das amostras.....	88

LISTA DE ABREVIATURAS

FN – Fowler-Nordheim

CTI – Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer

L μ E – Laboratório de Microeletrônica da UFRGS

ITO – Óxido de estanho e índio ou óxido de estanho dopado com índio (Indium tin oxide ou tin-doped indium oxide)

RBS – Rutherford Backscattering Spectroscopy

MEIS – Medium Energy Ion Scattering (Espalhamento de íons com energia média)

Micro PIXE – Micro Proton Induced X-Ray Emission

ZnO - Óxido de Zinco

FEDs – Field Emission Display (Display de emissão de campo)

MEV - Microscópio Eletrônico de Varredura

MET - Microscópio Eletrônico de Transmissão

DR-X - Difração de Raios-X

CVD - Chemical vapor deposition (Deposição por vapor química)

PECVD - Plasma-enhanced chemical vapor deposition (Deposição à Vapor Química Assistido por Plasma)

VLS - vapor-liquid-solid (vapor-líquido-sólido)

ODE - Orientation-dependent etchants (corrosão anisotrópica do Si)

LCDs - Liquid Crystal Display (Displays de Cristal Líquido)

CRTs - Cathode Ray Tube (Tubos de Raios Catódicos)

FIB - Focused Ion Beam

PMMA - Poli(metacrilato de metila)

MfI - Micro-feixe de íons

MF - Máscara física

FG - Feixe de gálio

VGA - Video Graphics Array

SCCM - Centímetros Cúbicos-Padrão por Minuto (standard cubic centimeters per minute)

CSV - Separado por Vírgulas (Comma Separated Value)

1 INTRODUÇÃO

A síntese de nanofios semicondutores tem sido amplamente pesquisada, visando à obtenção de estruturas com propriedades singulares. Comparado com suas formas macroscópicas, os nanomateriais podem apresentar propriedades distintas, possibilitando a utilização desses na fabricação de nanodispositivos especiais. Os nanofios de ZnO, especificamente, são cotados para diversas aplicações nas áreas de nanosensoriamento, optoeletrônica e emissão de elétrons por campo.

Uma das propriedades relevantes dos nanofios é a dimensão nanométrica em seu diâmetro, tornando-os uma estrutura com alta razão de aspecto, isto é, a razão comprimento dividido pelo diâmetro. Tal característica implica em uma alta sensibilidade dos nanofios aos processos de interação com a superfície. Além disso, a alta razão de aspecto faz dos nanofios de ZnO promissores candidatos a emissores tipo “field emission” (emissão de campo). A emissão ocorre ao aplicar uma grande diferença de potencial entre os emissores e o ânodo, a temperatura ambiente e sobre baixa pressão.

No campo das tecnologias de mostradores planos (“Flat Panel Displays”), a utilização de nanoestruturas unidimensionais (1-D) como componentes ativos em dispositivos emissores por campo tem proporcionado resultados expressivos [JONGE, 2004; GANGLOFF, 2004]. Estruturas tais como nanotubos de carbono e nanofios têm sido tema de diversas investigações com o enfoque em suas propriedades de emissão de elétrons por campo, muito devido a efeitos de geometria. Altas densidades de corrente e baixas tensões limiares (ver tabela 2.1) são encontradas em dispositivos experimentais à base de nanotubos ou nanofios. Alguns resultados já apresentados na literatura mostram a viabilidade na utilização desses materiais na confecção de mostradores planos por emissão de campo (“field emission flat displays”). Tais mostradores apresentam vantagens em relação aos mostradores convencionais CRT (“cathode Ray tube”), bem como a outros mostradores, tais como os LCDs (liquid

crystal displays). Mostradores por emissão de campo apresentam melhor contraste, brilho, cor, resolução e consumo. As desvantagens ainda são encontradas em relação ao tamanho de tela, tempo de vida, maturidade tecnológica e na dificuldade de se montar um display comercial.

Neste sentido, a pesquisa visando um melhor entendimento das propriedades de emissão por campo de nanoestruturas 1-D é de considerável importância para o futuro desenvolvimento de tecnologias de mostradores planos delgados. O presente trabalho enfoca o estudo do crescimento controlado de nanofios de óxido de zinco (ZnO), bem como a análise das propriedades de emissão por campo desses nanomateriais. Diferentes estratégias de síntese e posicionamento dos nanofios são utilizadas para a otimização da emissão de elétrons.

A pesquisa realizada neste trabalho é dividida em três partes: a síntese de nanofios de ZnO, para o crescimento dos fios; a utilização de processos de litografia, para o crescimento localizado; e as medições de emissão de elétrons por campo, para verificar a densidade de corrente emitida. Escolheu o ZnO como material para o crescimento dos emissores devido as suas propriedades optoeletrônicas, ver seção 2.1. Primeiramente, são descritas as diferentes condições de crescimento utilizadas durante a síntese dos nanofios de ZnO. Mostra-se que mudança em variáveis tais como pressão, temperatura e fluxo de gás implicam na formação de diferentes estruturas de ZnO, tais como estruturas em forma de folhas, varetas, etc. Nesse estágio, busca-se a otimização do processo de síntese visando uma melhora do crescimento de nanofios verticalmente alinhados ao substrato. Técnicas de caracterização, como Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios-X e Microscopia Eletrônica de Transmissão foram usadas para avaliar a qualidade dos nanofios crescidos.

Em uma segunda etapa, utilizaram-se técnicas de litografia para obter o crescimento seletivo de nanofios em regiões pré-determinadas da amostra. O objetivo é, na etapa seguinte,

comparar as características da emissão de elétrons por campo entre amostras densas (com emissores cobrindo toda a superfície da amostra) e amostras com regiões limitadas de fios (ilhas de nanofios e matrizes de nanofios). Sendo assim, as técnicas de litografia por máscara física e litografia por micro-feixe iônico foram utilizadas.

Na última etapa do trabalho, foram realizadas séries de medidas visando a caracterização da emissão de elétrons por campo, tanto das amostras densas, quanto das amostras em ilhas e matrizes. Foram adquiridos dados de corrente emitida em função da tensão aplicada, considerando diferentes distâncias entre o ânodo e o cátodo. A partir do processo de linearização do campo pela referida distância, obteve-se os dados de emissão em função do campo elétrico aplicado. Os resultados obtidos são comparados em relação à morfologia e ao espaçamento dos emissores nas amostras.

1.1 MATERIAIS USADOS NA EMISSÃO DE CAMPO

Muitos materiais vêm sendo investigados como cátodo de emissão a frio. Na figura 1.1, vemos as morfologias dos emissores: (a) cilíndrica, nanotubos de carbono, obtidos por técnica de arco elétrico e por CVD (deposição por vapor química). Na figura seguinte, temos emissores de ZnO, obtidos por deposição de vapor de metal. Para os emissores em forma de uma pirâmide (figura 1.1 - b), temos a obtenção dos emissores criados por corrosão do silício (Si), e posteriormente afiadas por oxidação. A estrutura (c) em forma semi-esferoidal, é obtida por litografia e a em piramidal (d) usa ODE (oxidação anisotrópica do Si) ou CVD (MILNE, 2004). Nitreto de gálio (GaN) ou nitreto de alumínio (AlN) também são investigados como emissores (LEE, 2002). Nanofios são crescidos com diversos tipos de materiais como Si, C, InP, GaAs, CdS, SnO₂, GaN, ZnO e In₂O₃ para as mais diversas aplicações, através de métodos VLS, com diferentes tipos de catalisadores [MORKOÇ, 2009; ITO 2008; LI, 2002].

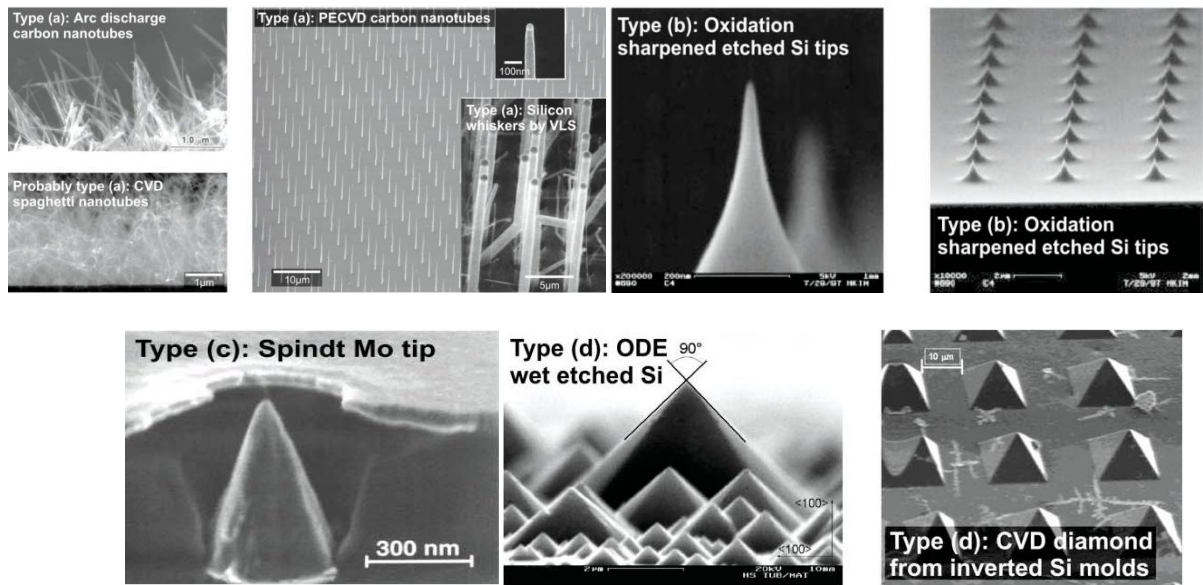


Figura 1.1: (a) Ponta do emissor cilíndrica. Nanotubo de carbono crescido por arco elétrico, CVD e PECVD. Varetas de Si crescidas por VLS; (b) pirâmide. Pirâmides de Si criadas por corrosão; (c) semi-esferoidal. Pontas de Mo criadas com litografia; (d) Piramidal de Si, obtidas através de oxidação úmida e CVD. [fig.: MILNE, 2004]

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo será apresentada uma breve revisão quanto ao ZnO, o mecanismo de emissão de elétrons por campo, o processo de crescimento Vapor-líquido-sólido e as aplicações em “Displays”.

2.1 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco é um produto de comercialização importante. Seu principal uso é na indústria de borracha, onde ele diminui o tempo de vulcanização. O ZnO é largamente usado como pigmento branco de tintas, devido ao seu brilho intenso, pois ele absorve luz ultravioleta e reemite a luz branca. Ele é também importante na produção de zinco metálico (Zn). O ZnO é reduzido com monóxido de carbono (CO) num forno a uma temperatura de 1200°C, formando vapor de Zn e dióxido de carbono (CO₂). Como esta reação é reversível, coloca-se carbono (C) em excesso ou resfria-se bruscamente os gases que saem do forno, garantindo um produto com 99% de pureza de Zn [LEE, 1999].

O ZnO é branco a temperatura ambiente, mas fica amarelo quando é aquecido. A cor do sólido é determinada pelos defeitos existentes na sua estrutura, e não pela transição divalente d-d uma vez que possui a camada d completa. Este óxido está classificado no grupo II-VI da tabela periódica, apresentando propriedades piezo e piro-elétricas [ITOH, 1994]. Em aplicações da indústria semicondutora, ele é cotado para o desenvolvimento de sensores UV (ultravioleta) e também como emissores de luz e alta frequência (microondas) [FAN, 2004]. Diferentes nanoestruturas de ZnO podem ser crescidas, tais como nanofios. Tais estruturas apresentam grande potencial para serem usadas em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos, tais como: diodos emissores de luz, nanolasers, emissores de elétrons por campo, células fotovoltaicas, sensores de gases e transistores entre outras aplicações [AOKI, 2000; JIAO,

2006; LI 2004; LAW 2005]. A possibilidade de síntese de nanofios de ZnO por processos catalíticos, tais como o VLS e CVD, abre oportunidade para a confecção de dispositivos “bottom-up” (manufaturação de baixo para cima, por exemplo, faz um tratamento no substrato e o crescimento dos fios é feito a partir do catalisador depositado).

2.1.1 Estrutura Cristalina

A maior parte dos compostos com ligação binária dos grupos II B – VI A formam semicondutores cristalinos com estrutura cúbica (*zinc blende*) ou hexagonal (*wurtzite*). Estes compostos formam uma ligação covalente, do tipo sp^3 , com uma forma tetraédrica. O ZnO é um semicondutor representante deste grupo II – VI, com estrutura cristalina dividida em três tipos: *wurtzite*, *zinc blende* e *rocksalt*, visualizados na figura 2.1 [MORKOÇ, 2009; PUREUR, 2001].

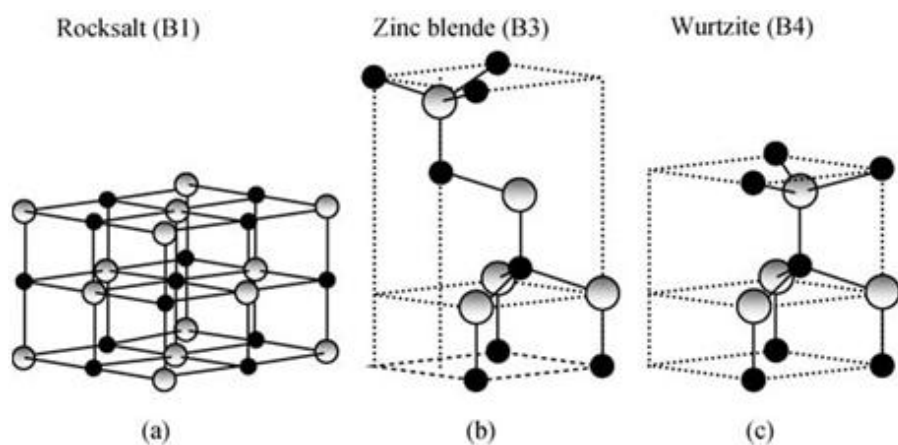


Figura 2.1: Estrutura cristalina do ZnO: (a) *rocksalt*, (b) *zinc blende* e (c) *wurtzite*. [fig.:MORKOÇ, 2009]

A estrutura *wurtzite* é estável termodinamicamente sob condições ambientes. A estrutura *zinc blende* é estável se obtida através do crescimento em substratos cúbicos, e a *rocksalt* é obtida por meio de altas pressões. Os nanofios de ZnO crescidos sob o processo VLS apresentam uma estrutura cristalina do tipo *wurtzite*, e portanto hexagonal [HAM, 2005].

Em geral, os nanofios de ZnO crescem na direção $[0001]$, figura 2.2, eixo C do cristal (eixo principal de rotação, paralelo ao eixo z), acompanhando a direção do eixo a do substrato de safira, quando em crescimento epitaxial.

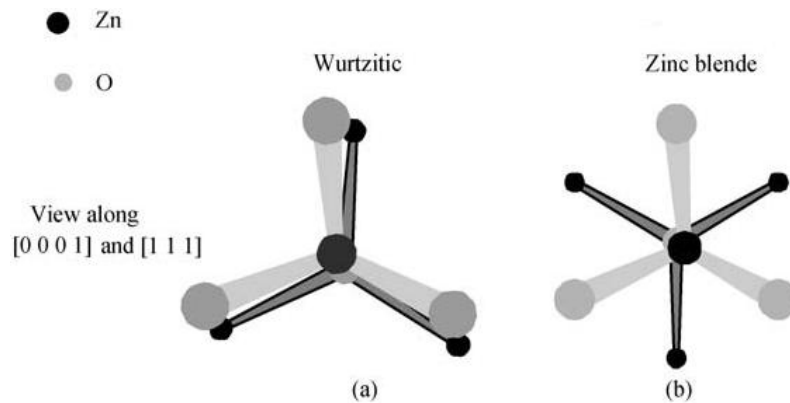


Figura 3.2: Direção $[0001]$ do cristal *wurtzite* (a) e direção $[111]$ da Zinc blende (b) [MORKOÇ, 2009].

2.1.2 Propriedades Elétricas

O ZnO é um material com um bandgap grande e direto (3,37 eV, para estrutura hexagonal), característica que o torna muito atrativo para aplicações em optoeletrônica. Apresenta emissão intensa na faixa do UV, devido ao decaimento de éxcitons. Por outro lado, acredita-se que as vacâncias de oxigênio na superfície do cristal sejam responsáveis pela emissão na faixa verde-azul do visível [FAN, 2004]. O ZnO também apresenta uma energia de ligação de éxcitons elevada, de 60 meV, possibilitando o uso deste material em dispositivos a temperatura ambiente, uma vez que este valor é duas vezes maior do que a energia térmica em temperatura ambiente. Ao ser sintetizado como nanoestruturas, o valor dessa energia de ligação de éxcitons pode ainda aumentar. As vantagens do ZnO para outros materiais estão na sua operação sob altas temperaturas e potências, baixa geração de ruídos, na sua resistência a grandes variações de potenciais e campo elétrico muito alto.

2.2 EMISSÃO DE ELÉTRONS POR CAMPO

O fenômeno da emissão de campo ocorre quando um elétron é ejetado de um objeto condutor para o vácuo, quando aplicada uma diferença de potencial elétrico entre o cátodo e o ânodo, ilustrado na figura 2.3. Tal processo é também conhecido como tunelamento de Fowler-Nordheim (F-N) ou *Field Emission* (emissão de campo). No tunelamento quântico, os elétrons atravessam uma barreira de potencial com o auxílio de um campo elétrico, conforme a figura 2.4. O fenômeno de emissão depende do tipo de material, do formato da ponta e da distância entre os cátodos.

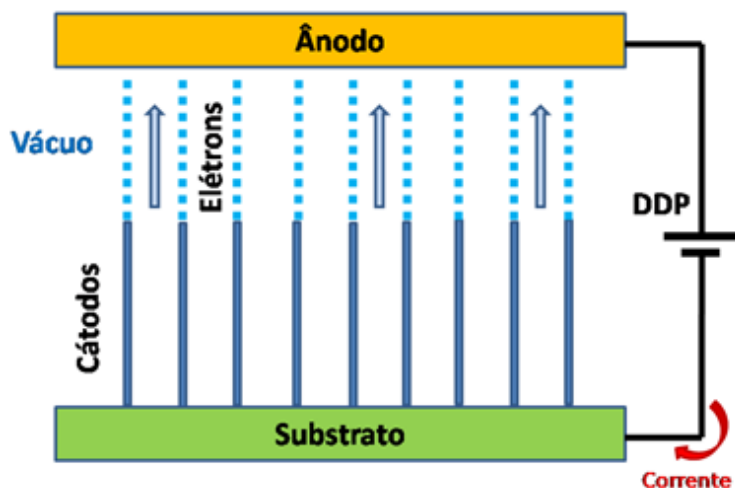


Figura 4.3: Esquema do fenômeno de emissão de elétrons, com o sentido real da corrente elétrica.

Os elétrons estão confinados dentro de um poço de potencial eletrostático, que impede a sua saída de dentro de um metal, ou de um semicondutor. Desta forma, apenas os elétrons que tem energia suficiente para vencer esta barreira podem ultrapassá-la. A energia necessária para vencer a barreira de potencial é também conhecida como a função de trabalho do

material em questão, representado na figura 2.4 como ϕ . Quando aquecido, dependendo da temperatura, o elétron pode ganhar energia térmica suficiente para transpor tal barreira, processo conhecido como emissão termiônica. Outra forma conhecida para se transpor tal barreira é a realizada através da emissão por efeito fotoelétrico. Um material, ao ser irradiado por luz de determinada energia, pode perder elétrons ao absorver a energia dos fótons.

Na emissão via “field emission”, também conhecida como emissão fria, ao invés de fornecermos energia para o elétron transpor a barreira de potencial, aplicamos um campo elétrico E , tal que a mesma diminua. Na equação 2.1, U representa a energia potencial antes da aplicação do campo (figura 2.4 - a) em função da distância da barreira de potencial,

$$U(x) = \phi - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{1}{x} \quad (2.1)$$

onde ϕ é a função trabalho do material onde passa os elétrons, e é a carga elementar do elétron, ϵ_0 é a constante de permissividade elétrica do vácuo e x a distância da barreira de potencial. Assim, quanto maior for a distância da barreira maior será a dificuldade do elétron em transpor ela. Pela equação 2.2, Ao aplicar um campo elétrico E externo, o potencial é alterado da seguinte forma (figura 2.4 – b):

$$U(x) = \phi - eEx - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0} \frac{1}{x} \quad (2.2)$$

reduzindo desta forma o valor de energia potencial (U) necessária para o elétron tunelar, e ser emitido ao vácuo. Por um valor de energia proporcional ao E aplicado. Temo o valor do campo descrito na equação: $U_{\text{campo}} = \left(\frac{e}{16E\pi\epsilon_0}\right)^{\frac{1}{2}}$ (2.3). Valores típicos de campo estão na ordem de 10^7 V/cm, à baixas temperaturas.

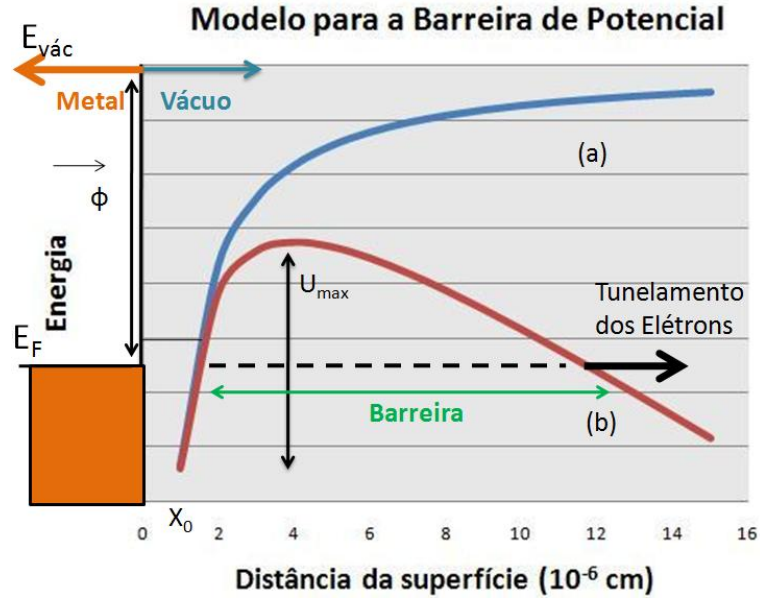


Figura 5.4: Modelo para a barreira de potencial. (a) Curva de potencial sem aplicação de campo externo e com (b) aplicação de campo externo.

2.2.1 Equação de Fowler-Nordheim

Somente a partir das pesquisas desenvolvidas por Fowler e Nordheim que o fenômeno da emissão de elétrons por campo foi melhor compreendido do ponto de vista teórico. Considerando as curvas de potencial elétrico ao se aplicar campos externos, é possível derivar a equação que descreve a emissão de elétrons a partir da densidade de elétrons emitida. Tal equação tem o nome de equação Fowler-Nordheim [FOWLER, 1928]:

$$J = \frac{A_{FN}}{\phi t^2(y)} E_{apl}^2 \exp\left(\frac{-B_{FN} \phi^{1,5}}{E_{apl}} v(y)\right) \quad (2.4)$$

Onde J é a densidade de corrente ou a corrente por unidade de área [A/cm²]

$$A_{FN} = \frac{e^3}{8\pi h} = 1,54 \times 10^{-6} AeVV^{-2}/\acute{A}rea \quad (2.5)$$

$$B_{FN} = \left(\frac{8\pi}{3}\right) \left(\frac{\sqrt{2m}}{eh}\right) = 6,83 \times 10^7 (eV)^{-1,5} V(cm)^{-1} \quad (2.6)$$

Temos: $e =$ carga do elétron ($1,602 \times 10^{-19}$ C), $h =$ constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ Js),
 $m =$ massa do elétron ($9,11 \times 10^{-31}$ kg)

$$t(y), v(y) = \text{Nordheim obteve funções com: } y = \sqrt{\frac{e^3 E_{apl}}{4\pi\epsilon_0\phi^2}} \quad (2.7)$$

$\epsilon_0 =$ constante de permissividade do vácuo ($8,854 \times 10^{-12}$ F/m)

$\phi =$ função de trabalho do material do emissor [V], e

$E_{apl} =$ campo elétrico aplicado [V/cm].

Em [FORBES, 2001; TEO 2003], temos a simplificação das equações de Fowler-Nordheim através da aproximação de $t(y) = 1,1$ e $v(y) = 0,95 - y^2$ aplicado a equação 2.4. Este regime é valido por [BRODIE, 1992; NILSSON, 2001].

$$J = \frac{1,5 \times 10^{-6}}{\phi} E_{apl}^2 \exp\left(\frac{10,4}{\sqrt{\phi}}\right) \exp\left(\frac{-6,44 \times 10^7 \phi^{1,5}}{E_{apl}}\right) \quad (2.8)$$

Trabalhando com um material específico, temos uma função trabalho (ϕ) conhecida e podemos expressar a densidade de corrente ($J =$ corrente/área) através do campo elétrico aplicado (E_{apl}). Com o aumento de campo, ocorre uma diminuição da função trabalho, seguido de um estreitamento da barreira de potencial.

Novamente considerando [TEO 2003], temos uma correção da equação 2.8 para descrever a emissão de campo por uma matriz de microcátodos. Há uma mudança na concepção da densidade de corrente ($J = I/\text{Área}$), agora se consideramos uma área aparente de emissão (área defina como o ponto onde somente temos emissores emitindo, também limitada pela área do ânodo), ao invés da área física total. Também considera-se $E_{apl} = \gamma V$, como sendo o campo efetivo na superfície do emissor, sendo V a tensão aplicada e γ um fator de amplificação do campo, dependente da geometria do emissor e com unidades de cm^{-1} . Esta amplificação do campo é gerada pela dimensão do emissor. Assim,

$$I = aV^2 \exp(-b/V) \quad (2.9)$$

onde temos: $a = \text{Área} \times \frac{1,5 \times 10^{-6}}{\phi} \gamma^2 \exp\left(\frac{10,4}{\sqrt{\phi}}\right)$ [A/V²], e (2.10)

$$b = \frac{6,44 \times 10^7}{\gamma} \phi^{1,5} \text{ [Np V]} \quad (2.11)$$

Valores típicos de campo elétrico e densidade de corrente para emissão de elétrons de uma amostra com nanofios de ZnO, não alinhados, podem ser vistos na tabela 2.1. A tabela mostra que, para uma densidade de corrente mínima de 0,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, precisa-se de um campo em torno de 4 $\text{V}/\mu\text{m}$ para termos uma emissão significativa, e considerá-la como uma amostra emissora. A figura 2.5 mostra o gráfico da densidade de corrente pelo campo elétrico, correspondendo a linha cinco da tabela 2.1. No detalhe é mostrado o diagrama de Fowler-Nordheim (FN). O diagrama FN é uma construção linear da equação FN para emissão. Para fazer o gráfico, traça-se o logaritmo da equação exponencial FN. Mas, existem diferentes maneiras de se fazer o diagrama de FN. A sua utilidade é justamente simplificar a visualização do comportamento da emissão, verificando se o comportamento segue as previsões da teoria de FN e facilitando a extração de algumas variáveis, tais como o fator geométrico de amplificação de campo γ e a área efetiva de emissão, a partir do cálculo dos coeficientes da reta gerada.

Tabela 1.1: Campo elétrico e densidade de corrente para a emissão.

Referências	Campo Elétrico ($\text{V}/\mu\text{m}$)	Densidade de Corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
LEE, 2002	6,0	0,1
LIAO, 2005	3,6	10
WEI, 2008	3,8	0,1
XING, 2002	4,0	0,1

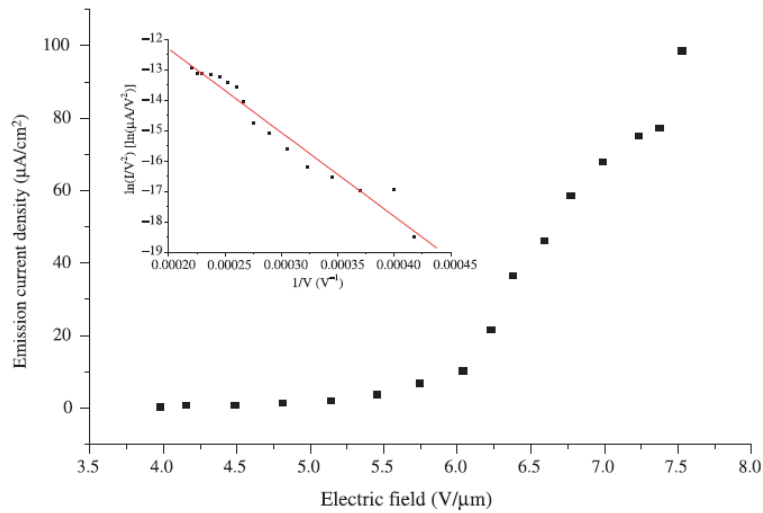


Figura 6.5: Densidade de corrente pelo campo elétrico para nanofios de ZnO. Detalhe, diagrama de F-N [fig.: XING, 2002].

2.2.2 Poder das Pontas

O poder das pontas está ligado ao primeiro uso tecnológico da eletricidade, os para-raios. Embora uma superfície maior apresente maior capacidade, de armazenar carga elétrica, uma superfície menor apresenta densidade de carga maior. Para o cálculo da densidade de carga de uma esfera [$\sigma = Q/(4\pi r^2)$], temos a distância do raio ao quadrado, assim, quanto menor o raio, maior a densidade de carga. Pelo modelo adotado, considera-se uma ponta que pode ter uma distância tendendo a zero ($r \rightarrow 0$) e a densidade de carga tendendo ao infinito ($\sigma \rightarrow \infty$), ou seja, as pontas concentram uma grande quantidade de cargas elétricas. O exemplo do para-raios demonstra um terminal preferencial para descargas atmosféricas, passando a carga das nuvens ao solo [GASPAR, 2000]. A figura 2.6 ilustra o poder das pontas. Na figura 2.7, uma comparação com o tipo de ponta para uma estrutura emissora, o modelo em (a) apresenta a melhor emissão de elétrons do que o emissor (d), devido ao perfil de sua ponta (ver seção 1.1). Esta característica geométrica dos emissores é que determina o valor do coeficiente de

amplificação de campo γ . Sendo assim, emissores pontiagudos com alto γ apresentam maior facilidade na emissão de elétrons.

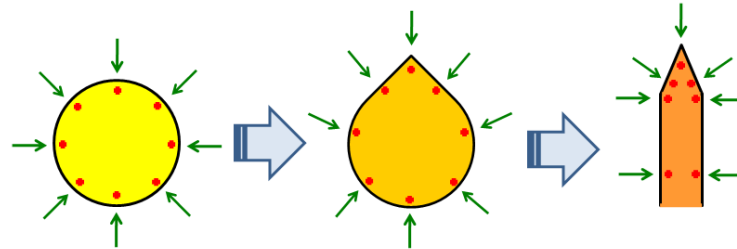


Figura 7.6: Concentração de carga na ponta de um material condutor.

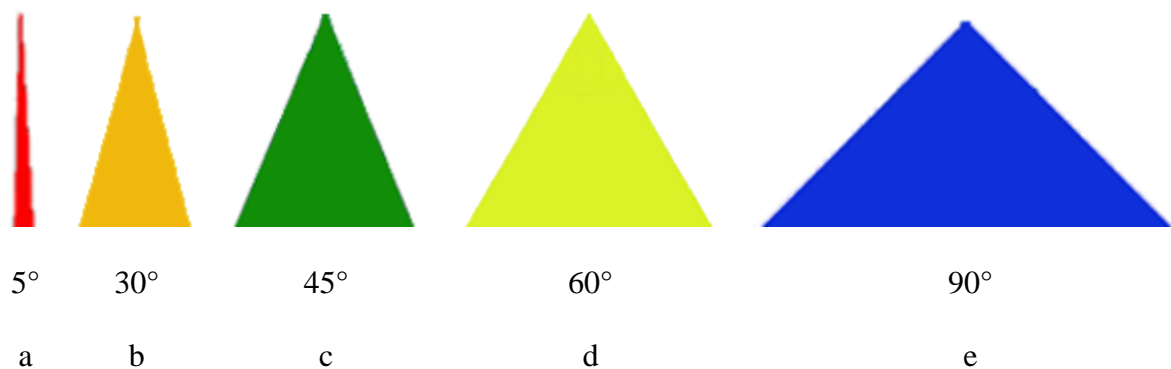


Figura 8.7: Tipos de emissor para emissão de elétrons. A estrutura cilíndrica (a) é melhor emissor que as estruturas em pirâmide (b-e) devido ao ângulo da sua ponta. Adaptado de [MILNE, 2004].

2.3 SÍNTESE DE NANOFIOS

2.3.1 O Mecanismo Vapor-líquido-sólido

Nanofios semicondutores podem ser sintetizados através de evaporação física, deposição por fase vapor (CVD) e métodos em solução (reações químicas) [COLLI, 2006; LIU, 2004; PARK 2002]. A partir da evaporação direta de um precursor ou da presença de um

gás precursor, pode-se crescer nanofios utilizando sementes catalisadoras metálicas. A função dessas sementes é de absorver o vapor precursor formando uma liga em estado líquido ou quase-líquido. No momento em que a liga supersatura, parte do material absorvido é segregado em forma sólida (crescendo o fio, figura 2.8 – seta ‘2’), permitindo com que a semente continue a absorver vapor precursor, e assim, formando o nanofio. Neste processo contínuo, é crescido um fio com diâmetro proporcional ao tamanho da semente catalisadora (figura 2.8 – seta ‘1’). Tal processo é conhecido como mecanismo Vapor-líquido-sólido (VLS).

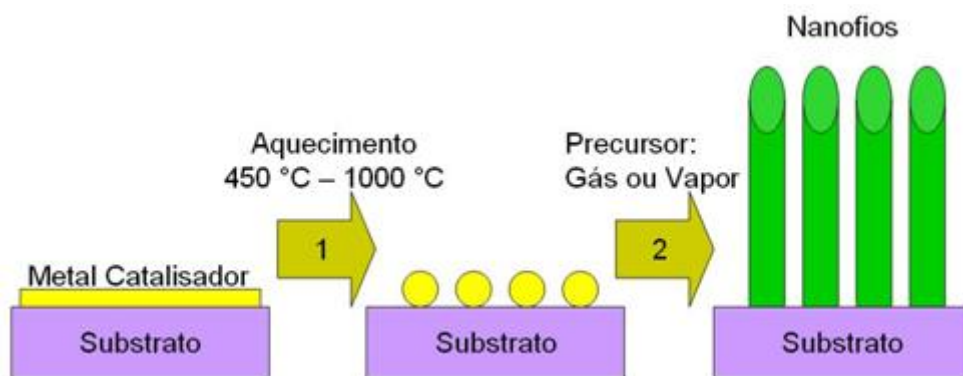


Figura 9.8: Síntese do crescimento dos nanofios de ZnO.

O mecanismo VLS foi descrito por WAGNER, 1964, que explica como é feito o crescimento de uma fina haste de silício (Si), ver figura 2.9, sob determinadas condições termodinâmicas. Um nanofio de Si pode ser crescido com impurezas, ou catalisador de Au. Uma pequena porção do catalisador é colocada sobre a superfície de uma lâmina de Si $\langle 1,1,1 \rangle$. A lâmina é aquecida a uma temperatura de 950°C. Um gás rico em Si, tetracloreto de silício (SiCl_4), é introduzido no sistema. Este gás se dissocia ao ser misturado com o gás hidrogênio (H_2) e libera átomos de Si livres, através da equação (2.12). Os átomos de Si então são absorvidos pelas gotículas de Au sobre o substrato que está a uma dada temperatura. Os

nanofios crescem na direção $\langle 1,1,1 \rangle$ e suas faces são $\{2,1,1\}$ ou $\{1,1,0\}$. O tamanho dos nanofios é determinado basicamente pelo tamanho das gotículas de Au. No processo VLS padrão, a semente metálica permanece no topo da haste crescida.

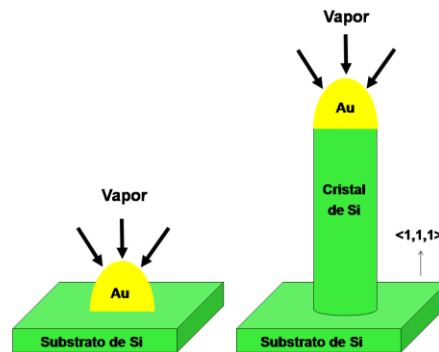


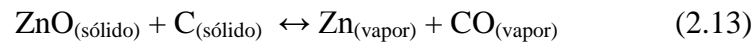
Figura 10.9: Crescimento de nanofios de Si sobre um substrato de Si, com metal catalisador de Au. Adaptado de [WAGNER, 1964].

A síntese dos nanofios de ZnO pode ser também realizada pelo método VLS através da evaporação de Zn metálico em atmosfera rica em oxigênio. Utilizando sementes de ouro dispostas sobre um substrato, tal como safira e silício, e aquecendo o sistema, pode-se crescer fios de ZnO a partir da formação da liga Au-Zn em temperaturas entre 500-900 °C (figura 2.8). O vapor de Zn também pode ser obtido através da redução de ZnO em uma mistura de pó de ZnO e grafite a temperaturas maiores que 970 °C. Esta reação é chamada de reação carbotérmica e pode ser utilizada com diferentes óxidos metálicos.

A estrutura do fio crescido depende não somente da temperatura e do tamanho da semente catalisadora. Variáveis tais como pressão da câmara, fluxo de gás e concentração de oxigênio também são cruciais para obtenção de nanofios de boa qualidade. Alterações nessas variáveis podem acarretar o crescimento de outras estruturas, em forma de folhas, anéis, dentre outras. O controle do crescimento é crítico devido à interdependência de algumas variáveis, tais como pressão e fluxo gás. A partir de um estudo sistemático é possível

identificar zonas específicas de crescimento de estruturas, tais como as discutidas em [DALAL, 2006]. Pode-se observar que as concentrações de vapor de Zn e oxigênio dentro da câmara definem o nível de supersaturação e o processo de nucleação das estruturas. Tais níveis de concentração variam conforme a posição da amostra dentro da câmara, uma vez que esta tem diferentes gradientes de temperatura. A temperatura de evaporação, a pressão do sistema, assim como a proporção do pó precursor e o tamanho de seus grãos são variáveis dominantes no processo.

As reações químicas envolvidas no crescimento dos nanofios de ZnO são:



A equação 2.13 representa a reação carbotérmica que gera o vapor de Zn precursor dos nanofios. Esta reação acontece a temperaturas a partir de 970°C. A equação que representa a formação dos fios de ZnO é a equação de oxidação 2.16. As equações 2.14 e 2.15 representam reações secundárias entre C e O₂. Pode-se observar que todas as reações estão interconectadas. A introdução de mais oxigênio durante o processo, por exemplo, implica em alterações nas equações 2.14, 2.15 e 2.16 que, por consequência, altera os constituintes da reação 2.13. Durante o crescimento dos nanofios, tem-se um estado de equilíbrio, até o material precursor ser consumido.

No esquema da figura 2.10, temos representado o crescimento de nanofios no sistema. O vapor de Zn é formado com o aumento de temperatura. O fluxo de gás que passa pelo tubo fornece as moléculas de O₂. Também com o aumento da temperatura, o metal catalisador

condensara e formara gotículas do metal, que servirão de sementes para o processo como na figura 2.9.

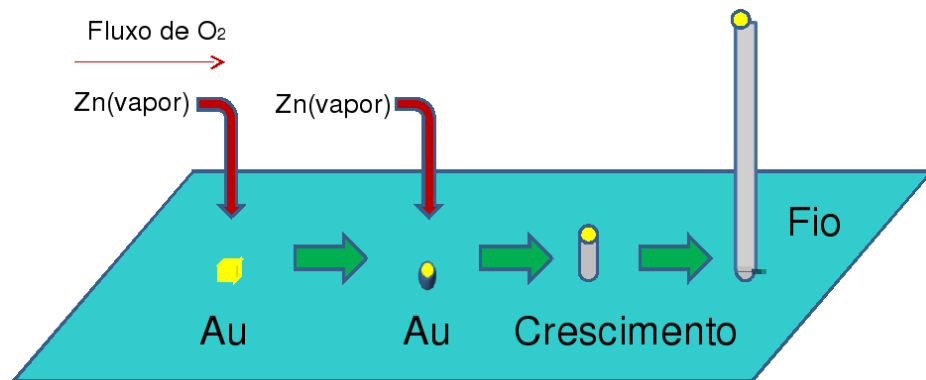


Figura 11.10: Crescimento de nanofios de ZnO.

Muitas vezes, utiliza-se um filme fino (1-10 nm) de metal catalisador tal como Au, Sn ou Cu. Ao aquecer o substrato, acontece um fenômeno de coalescência e forma-se diversas gotículas de metal espalhadas sobre o substrato. Esse fenômeno pode ser explicado pela equação de Kelvin [$\ln(P_2/P_1) = (V_1/RT)(2\gamma/r)$] (2.17), onde: γ = tensão superficial do líquido; V_1 = volume molar do líquido; r = raio do poro; R = a constante universal dos gases; T = a temperatura em Kelvin; P_1 e P_2 = a variação de pressão nas paredes da gotícula.] que trata da pressão de vapor de gotas esféricas, supondo um equilíbrio da gota com o vapor. Assim, a pressão de vapor de uma gota pequena é maior que a pressão de vapor de uma superfície plana. Diversos substratos podem ser utilizados, tais como safira (Al_2O_3), silício (Si) ou ITO (Óxido de estanho e índio). O fluxo de gás que passa no tubo está entre a faixa de 1 - 500 sccm (centímetros cúbicos-padrão por minuto). A pressão de deposição no tubo, no momento da deposição do filme de ZnO, pode ser 1-20 mbar. A proporção do pó de $C_{(grafite)}$ e ZnO, bem como o tamanho dos grãos dos materiais usados, são variáveis do crescimento. O fluxo de gás tem duas funções importantes: conduzir o vapor precursor até as amostras; e carregar o oxigênio necessário para a reação. O pó está em um cadinho ao lado das amostras,

e ao virar vapor, com o aumento da temperatura, é conduzido até as amostras. Em geral utiliza-se uma mistura de gás inerte e O₂, tal como N₂/O₂ ou Ar/O₂.

2.3.2 Litografia nos Substratos

Os processos de litografia são importantes quando se deseja realizar o crescimento seletivo de nanofios em regiões selecionadas do substrato. No caso de aplicações em emissão de campo pode ser vantajoso usar dispositivos com emissores dispersos, ao invés de densas áreas de emissores. Isso se deve ao de que fenômenos de blindagem de campo podem acontecer entre emissores vizinhos, diminuindo a eficiência do dispositivo [TEO, 2003]. Essa blindagem só ocorre quando há emissores muito próximos uns dos outros, e o campo elétrico gerado na ponta de um emissor interfere no campo do emissor vizinho, conseqüentemente diminui a eficiência de emissão dos mesmos. Sendo assim, configurações de emissores em matrizes ou áreas dispersas podem ser potencialmente interessantes para o estudo. A figura 2.11 mostra exemplos de emissores (nanotubos de carbono) em diferentes configurações espaciais [MILNE, 2004].

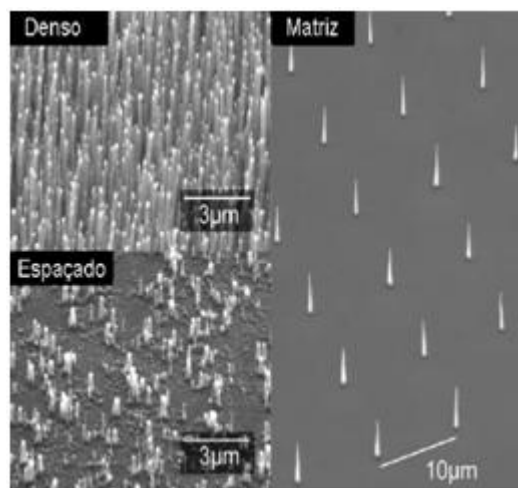


Figura 12.11: Diferentes configurações espaciais de emissores de nanotubos de carbono. Retirado de [MILNE, 2004]

Por ser uma técnica catalítica, o crescimento de nanofios via o mecanismo VLS possibilita limitar as regiões de síntese às regiões onde há metal catalisador. Sendo assim, utilizando técnicas de litografia, pode-se depositar o metal catalisador em posições específicas da amostra, resultando em um crescimento localizado dos fios. Diferentes técnicas de litografia podem ser utilizadas para a confecção de amostras com emissores dispersos, tais como: Microscopia de Força Atômica (AFM), Litografia por Íons Individuais e Fotolitografia, Nanolitografia por Feixe de Elétrons e Litografia por Micro-feixe Iônico.

2.4 PAINÉIS DELGADOS

Uma das aplicações eminentes para emissão de campo, em amostras com vários emissores, é empregá-la na fabricação de displays de emissão por campo (FEDs). São mostradores planos de informação que funcionam através da emissão por campo elétrico, e são conhecidos como FEDs (Displays de Emissão de Campo). As principais vantagens dessa tecnologia de displays são o baixo consumo e a visualização da imagem em uma tela plana, como nos LCDs (Displays de Cristal Líquido), e a alta qualidade de imagem dos CRTs (Tubos de Raios Catódicos). Embora o mercado desta área não esteja consolidado, existe grande interesse no seu desenvolvimento [FED, 2009]. A empresa Sony, por exemplo, lançou em meados de 2007 um display FED de 19", em um evento do setor, figura 2.12 (b) e (c). Empenhado em fazer frente aos displays de LCD e de Plasma, o display FED, tomando como exemplo o da Sony, é mais delgado, pois não precisa de luz traseira, e é extremamente rápido (240 fps, quadros por segundos). Possui qualidade de imagem superior, sem borrões em cenas (já superados pelos LCDs) de ação e tem baixo consumo, que é uma de suas grandes vantagens. A promessa da empresa Sony é se colocar na frente no mercado de FEDs, já lançando para o próximo ano uma tela de 32" [PAINKILLER, 2009; MACMANUS, 2009;

INSISTS, 2009]. A empresa Motorola também chegou a desenvolver um equipamento e lançá-lo no mercado, um monitor de 15" [MILLER, 2004]. Mas, atualmente, a Motorola fechou a sua divisão de displays FEDs, para se concentrar em outras tecnologias. Uma desvantagem a ser resolvida acerca dos FEDs, são a manutenção do vácuo dentro dos displays. Gases residuais presente dentro dos dispositivo, visto que acarreta problemas no funcionamento e de confiabilidade do mesmo [MOSTRADORES, 2009].

Na figura 2.12 (a), vemos a diferença entre as tecnologias dos displays FED e LCD. O FED possui o painel frontal com menos camadas e não possui painel traseiro, conhecida como luz traseira.

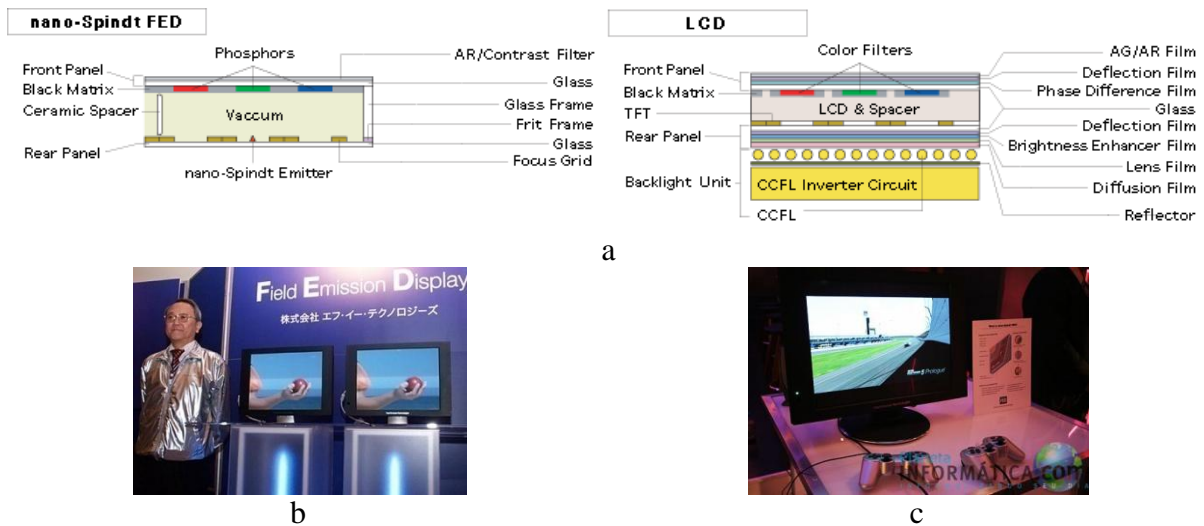


Figura 13.12: Dispositivo FED, visão lateral, comparado a um LCD (a). Lançamento do display FED da Sony (b) e (c). [Fig. (a) MACMANUS, 2008; (b) INSISTS, 2007; (c) PAINKILLER, 2008].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas e processos utilizados para a confecção das amostras, assim como as técnicas de caracterização, incluindo o método de medida para emissão por campo.

3.1 OBTENÇÃO DE AMOSTRAS

Na etapa de crescimento dos nanofios de ZnO, foram utilizados diferentes substratos, safira (Al_2O_3), ITO/Si, Si $\langle 1,1,1 \rangle$ e Si $\langle 1,0,0 \rangle$. A safira possui um parâmetro de rede similar ao do cristal wurtzite de ZnO, apresentando baixo “lattice mismatch” (desalinhamento da rede). Dessa forma, o crescimento verticalmente alinhado dos nanofios é favorecido, devido ao crescimento epitaxial ao substrato [DALAL, 2006]. Entretanto, a safira, embora apresente bons resultados em relação ao crescimento epitaxial do ZnO, apresenta comportamento elétrico isolante, sendo desfavorável para o uso em aplicações de emissão de campo. Este comportamento, tal como veremos no próximo capítulo, não afeta a emissão quando os emissores de ZnO estão conectados por suas bases, formando uma camada não-isolante por toda a amostra. Porém, no caso das amostras com emissores separados (quando se utilizam processos de litografia antes do crescimento), somente substratos de ITO/Si e Si foram utilizados.

Foram utilizadas técnicas de crescimento uniforme e seletivo para a confecção das amostras. Na primeira, é feita a limpeza do substrato com soluções químicas, em seguida, deposita-se o metal catalisador (ouro) e, por fim, faz-se o crescimento dos nanofios de ZnO por toda a superfície do substrato. A segunda, sujeita a alguma técnica de litografia (micro-feixe de íons – MFI, máscara física – MF) para limitar a região de crescimento dos nanofios de ZnO. Na preparação das amostras utilizando o processo de máscara física, introduz-se uma

máscara metálica com padrões específicos em cima da amostra durante a evaporação do metal catalisador. Sendo assim, o metal será depositado somente nas regiões abertas da máscara, formando o padrão da máscara sobre o substrato. Por ser um processo catalítico, o crescimento dos fios de ZnO acontecerá somente nas regiões onde há metal no substrato. Na preparação usando processos de litografia por micro-feixe iônico, a máscara é confeccionada através da sensibilização de um filme polimérico de PMMA [Poli(metacrilato de metila)] previamente depositado sobre o substrato. O micro-feixe iônico gera o padrão desejado no resiste que é posteriormente revelado, expondo regiões do substrato. Então, deposita-se o metal catalisador sobre a amostra e o restante do filme de PMMA é removido (juntamente com o filme metálico logo acima do polímero) através de banho em acetona. Neste processo, resta, sobre o substrato, somente o metal referente ao padrão da máscara. Por fim, os nanofios de ZnO são crescidos nas regiões onde há metal. Nas seções 3.13 e 3.14, será detalhado o processo de crescimento seletivo.

3.1.1 Limpeza dos Substratos

Os substratos devem estar limpos e livres de materiais que possam influenciar no processo de crescimento dos nanofios. Um composto orgânico pode dificultar, ou impedir que o polímero a ser depositado (PMMA) seja aderido à superfície. Um metal desconhecido também pode influenciar no crescimento dos nanofios de ZnO. Assim como um corpo micrométrico, atrapalha na deposição dos materiais de interesse no processo de crescimento, por exemplo, uma sujeita. Toda a manipulação de substâncias química e aquecimentos foram feitos tomando cuidados necessários de segurança e usando equipamentos de segurança individuais.

- **Silício**

A limpeza química RCA é feita em três etapas: remoção de compostos orgânicos, remoção de óxido e remoção de vestígios de metais ou material orgânico. A solução 1 é utilizada para eliminar orgânicos dos substratos de Si. A mistura da solução é feita em um béquer de 150 ml, colocando primeiro o peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e logo em seguida o ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4). A proporção da solução é 1:4 (H_2O_2 1:4 H_2SO_4) e utiliza-se uma quantidade que cubra todas as amostras. Ela é aquecida até 120 °C em uma placa de aquecimento e mantida por temperatura controlada por 10 minutos. Os substratos são transferidos para outro béquer e mantidos sobre água-DI (deionizada) corrente por 5 minutos. A solução é resfriada e acondicionada para descarte.

A remoção de óxido das amostras é feita com ácido fluorídrico a 4,0%. Em um béquer plástico de 150 ml é feita a mistura de água destilada e do ácido, na proporção de 10:1 (H_2O 10:1 HF), 100 ml de água destilada para 10 ml de ácido fluorídrico 40%. Com uma pinça de teflon, as amostras são mergulhadas e agitadas no ácido diluído, por cerca de 20 segundos. Ela é retirada e mergulhada em outro béquer de plástico contendo apenas água. Se necessário, a amostra volta para o béquer do ácido por mais alguns segundos, até as gotículas de água, sobre o substrato de Si, não ficarem aderidas facilmente (indica que o óxido foi removido com sucesso). Os substratos de Si, mesmo comercial, possuem uma pequena camada de dióxido de silício (SiO_2) nativa. Mas, ele volta a se formar rapidamente, mesmo estando sobre condições ambiente de temperatura.

A solução dois é utilizada com água deionizada, hidróxido de amônia e água oxigenada, na proporção de 4 : 1 : 1 (H_2O - DI 4:1 NH_4OH :1 H_2O_2). As amostras de Si, após a mistura da solução são mergulhadas no copo de forma a cobrir completamente os substratos pela solução. Depois, ela é levada à placa de aquecimento. Ao atingir a temperatura de 80 °C, a solução é mantida por 10 minutos, sob temperatura controlada, para a completa remoção de

metais e materiais orgânicos. O copo de béquer é retirado do aquecimento e posto em água deionizada corrente durante 5 minutos. As mostras são retiradas uma de cada vez e são secas com N₂ (nitrogênio) seco.

- **Safira**

Para as amostras de safira colocamos em um copo de béquer de 150 ml a quantidade de 80 ml de acetona, mantendo os substratos completamente submersos. O béquer é levado ao aparelho de ultra-som por um tempo de 5 minutos. Em outro béquer de 150 ml, são colocados 80 ml de metanol. As amostras são transferidas para o copo, e colocadas no aparelho de ultra-som por mais 2 minutos. Os substratos de safira são secos no N₂ seco.

Os substratos ainda precisam ir ao forno, para possíveis rearranjos at micos na superfície do cristal, completando os passos necessários para o uso das amostras. Em um forno comum, os substratos são dispostos em uma grade que vai ao forno. Sob condi es de pressão ambiente, eles são aquecidos até 1000  C, permanecendo sob temperatura controlada por 3 horas. Foi utilizado um pequeno fluxo de N₂ para não sujar o forno durante o recozimento das amostras.

- **ITO**

Para as amostras de ITO, em um copo de béquer de 150 ml, são colocados 80 ml de acetona, para que os substratos fiquem completamente submersos. O béquer é levado ao aparelho de ultra-som por um tempo de 5 minutos. Repetem-se os passos para 80 ml de 2-propanol ( lcool iso-propílico). Os substratos de ITO são secos com N₂.

3.1.2 Deposi o de Resiste PMMA

O PMMA, Poli(metacrilato de metila), tem propriedades dos polímeros termoplásticos e   solúvel em diferentes solventes, tais como anisol e clorobenzeno . Ele é um material

incolor, com temperatura de fusão cristalina, T_m (“melt temperature”), de 160 °C [MANO 1, 2004].

O PMMA é um material polimérico de uso versátil para diversas aplicações na microeletrônica. O uso típico é para litografia de alta resolução, para estruturas menores do que 100 nm. Ele se comporta como um resiste positivo e apresenta um limite de sensibilização para transferências de energia de 6.7 eV/nm³. Quando usadas doses 10x maiores do que este limite, o polímero sofre fenômenos de “cross-link” entre suas cadeias moleculares, tornando-se um resiste negativo. A sensibilização do PMMA pode ser feita através de feixe de elétrons (mais comumente), ultravioleta (na faixa de comprimento de ondas entre 200 e 250 nm), raios-X e feixe de íons.

Utilizando uma solução de PMMA em anisol, foi possível depositar filmes com diferentes espessuras. O peso molecular do PMMA usado neste trabalho é de 950k MM (massa molar). O uso de PMMA com alto peso molecular confere alta resolução para o processo de litografia, pois o solvente de revelação irá dissolver as regiões de mais baixo peso molecular criadas durante a sensibilização do polímero.

O equipamento usado para depositar o polímero de forma uniforme, sobre os substratos, é o Spinner Convac 1001 HK. A amostra é presa sobre um sistema de vácuo na base giratória. O prato giratório (spinner) é ajustado para uma rotação de 4.500 rpm durante o tempo de 45 segundos [MICROCHEM, 2009], figura 3.1. Foi utilizada uma solução de PMMA 950k em anisol da Microchem. A solução da Microchem de 8% foi diluída em solvente anisol (99% de pureza) da AcrosOrganics afim de obter filmes de espessuras desejadas, tais como 25 e 80 nm. Embora fosse possível variar a espessura dos filmes variando o número de rotações por minuto do spinner, preferimos em manter a rotação em uma velocidade alta e constante (já na saturação da curva de espessura, figura 3.1) e variar a concentração da solução de PMMA.

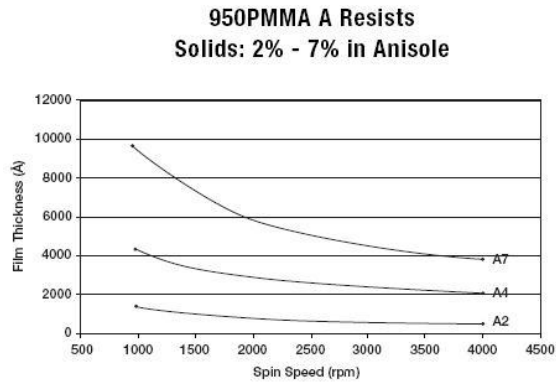


Figura 14.1: Curva de espessura do PMMA 950.000 MM diluído em anisol, para 2% (A2) até 7% (A7). [figura: MICROCHEM, 2009]

O equipamento NanoSpec foi utilizado para determinar a espessura do filme de PMMA. O equipamento consiste em um reflectômetro espectroscópico que mede a reflectância do material em diferentes comprimentos de onda da luz. A partir da medida do filme e do substrato e, levando em conta os índices de refração dos dois materiais, o equipamento faz o cálculo da espessura do filme por meio da extrapolação do sinal medido. Sendo assim, inicialmente, colocamos um substrato limpo e sem o polímero, a partir do qual o equipamento gera a referência. Ajusta-se, então, o valor do comprimento de onda para 480 nm e a lente de aumento do microscópio para 10x ou 40x. Ajusta-se a posição de medida na amostra e inicia-se a medição.

Afim de compararmos os resultados, um perfilômetro Dektak II foi também utilizado para medir a espessura dos filmes de PMMA. Podemos medir a espessura do polímero PMMA, com o equipamento Perfilômetro Dektak II. Inicialmente é feito um ou mais cortes do filme com um bisturi e a partir da varredura linear de uma agulha micrométrica traça-se um gráfico do perfil do risco. A diferença entre o fundo do corte e a superfície da amostra com o PMMA é a espessura do polímero depositado, como mostra o gráfico da figura 3.2.

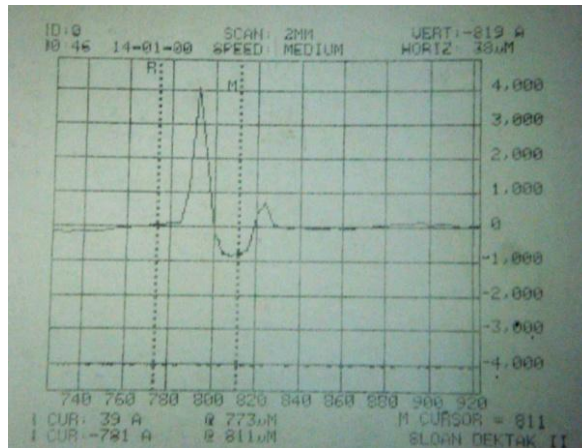


Figura 15.2: Espessura do PMMA medida com Perfilômetro Dektak II. No canto superior direito, apresenta uma espessura de filme de 819 Å ou ~82nm.

3.1.3 Litografia por Micro-Feixe Iônico

A utilização de um micro-feixe iônico para a técnica de litografia apresenta a vantagem de ser um procedimento de “escrita direta”, ao ser comparado com técnicas tradicionais de microlitografia UV que necessitam de máscaras (em geral feitas de cromo) em suportes de quartzo. Com o micro-feixe, é possível sensibilizar regiões específicas do polímero através de uma varredura de feixe controlada via computador. O controle da varredura apresenta variáveis tais como a posição do feixe e tempo de exposição. Dentre as diferentes possibilidades de controle de posição, o trabalho atual utilizou o controle de posição via bitmap. Neste caso, utiliza-se uma imagem (arquivo digital com extensão tipo “.bmp”) em preto-e-branco onde o padrão de exposição é desenhado. A imagem contém dimensões específicas em número de pixels, onde cada pixel representa uma possível posição do feixe, cor branca para feixe exposto sobre a amostra. Por convenção, se estabelece que pixels da cor branca são as regiões de exposição e de cor pretos regiões sem exposição do feixe. Sendo assim, tendo-se desenhado o padrão de exposição como pixels brancos em uma imagem bitmap, ajusta-se o tempo de exposição do feixe e faz-se a varredura. Entretanto,

outra variável importante é a dimensão física de cada pixel. Tal dimensão pode ser ajustada conforme necessidade. Porém, o tamanho em si do feixe estabelece um limite de tamanho de pixel, uma vez que se queira, por exemplo, padrões sem descontinuidade, tais como uma linha ou uma área com mais de 1 pixel.

O equipamento utilizado no processo é o acelerador Tandetron de 3MV e a linha de operação de micro-feixe/micro-PIXE (Oxford Microbeams). Para usar o feixe, ele deve ser ajustado para uma ter um diâmetro uniforme. Inicialmente o feixe é focalizado em uma amostra de quartzo, utilizando-se das propriedades de luminescência do material. Em seguida, mede-se as dimensões do feixe a partir da análise de um mapa de raio-X, obtido ao fazer uma varredura do feixe em uma grade de cobre (grade para MET) de 2000 mesh (7,5 μm), coletando o sinal de emissão de raio-X do cobre. O tamanho do feixe é então obtido através da resolução do mapa. As dimensões do feixe são ajustadas para serem os menores possíveis, mas, nem sempre é de fácil obtenção. Assim, utilizamos neste trabalho uma dimensão de 2 μm x 2 μm , em média, mas outros valores também foram ajustados, como por exemplo, 2 μm x 3 μm .

Uma vez conhecidas as dimensões do feixe, pode-se configurar a dimensão física de cada pixel do bitmap (256x256 pixels) e ajustar o grau de sobreposição desejado. Tal grau de sobreposição pode ser importante, uma vez que o feixe apresenta um comportamento gaussiano em relação a sua intensidade, acumulando doses maiores no centro. A sobreposição garante uma exposição contínua, ver figura 3.3 – (d), (e) e (f).

Após todos os ajustes necessários, situa-se a amostra com o filme de PMMA, carrega-se o arquivo com o padrão em bitmap (ver figura 3.3 – a, b e c) e inicia-se a varredura, expondo a amostra ao feixe. O diagrama simplificado com todas as etapas da litografia pode ser visto na figura 3.4. Muitas configurações de matrizes foram usadas, até ser obter uma configuração satisfatória, onde as ilhas estivessem separadas umas das outras. Na tabela 3.1

estão todas as configurações de matrizes usadas. Foram necessários experimentos com diferentes configurações, a fim de se aperfeiçoar o processo. Dependendo do ajuste do feixe, do seu diâmetro, as ilhas da matriz se sobrepõem umas às outras, sendo algo não desejável.

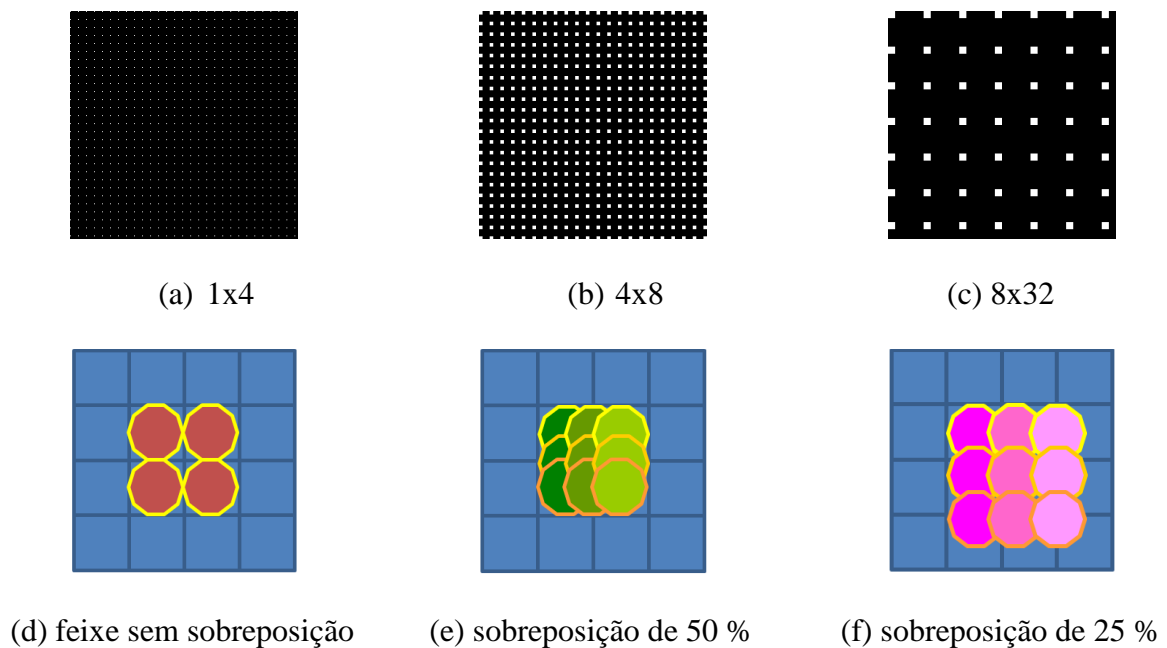


Figura 16.3: Figuras em bitmaps usadas como máscara na litografia por micro-feixe: (a) Marca um pixel para 4 pixels em branco, (b) 4 pixels para 8 pixels e (c) 8 pixels para 32 pixels. Sobreposição do feixe: (d) Sem sobreposição, (e) 50 % e (f) 25 %.

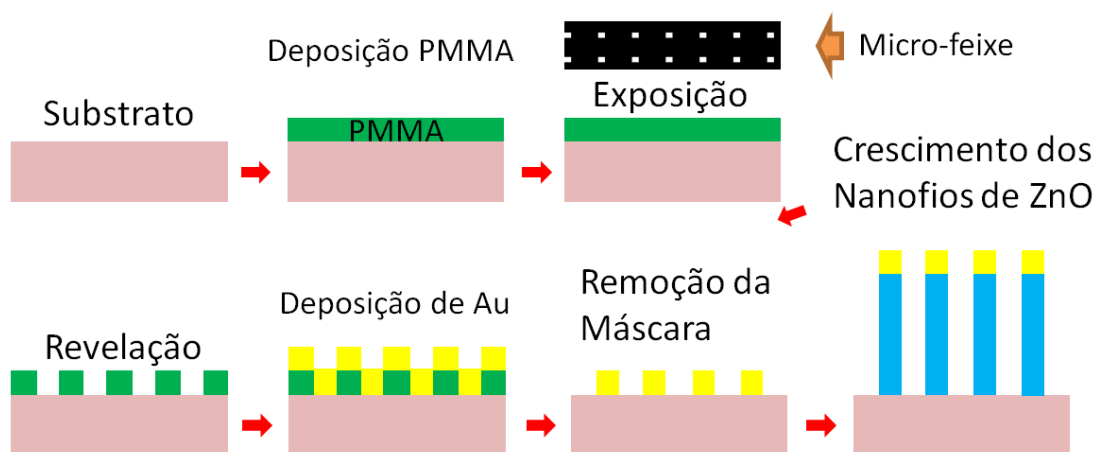


Figura 17.4: Diagrama da litografia por micro-feixe de íons. O processo inicia com o substrato limpo, em seguida é feita a deposição do PMMA. Ele é exposto ao micro-feixe e é feita a revelação. Nos buracos abertos no polímero é feita a deposição de Au. Remove-se a máscara e nas ilhas de Au são crescidos os nanofios de ZnO.

Tabela 2.1: Matrizes usadas para a litografia com micro-feixe iônico.

Ilha x Espaço	1 Pixel/ Espaço	2 Pixels/ Espaço	4 Pixels/ Espaço	8 Pixels/ Espaço	16 Pixels/ Espaço	32 Pixels/ Espaço
1 Pixel/Ilha	1x1	1x2	1x4	1x8	1x16	1x32
2 Pixels/Ilha	-	2x2	2x4	2x8	2x16	2x32
4 Pixels/Ilha	-	-	4x4	4x8	4x16	4x32
8 Pixels/Ilha	-	-	-	8x8	8x16	8x32
16 Pixels/Ilha	-	-	-	-	16x16	16x32
32 Pixels/Ilha	-	-	-	-	-	32x32

A corrente do feixe deve ser ajustada para que não esteja abaixo de 1 pA, permanecendo em uma faixa de 1 a 4 pA. A dose usada para ter uma boa sensibilização do filme de PMMA é de 100 Q, para um filme com uma espessura de 25 nm de PMMA. A dose de 1 Q equivale a 0,1 pC/ μm^2 . Quanto maior a dose, mais bem definida fica a litografia, mas aumenta o tempo de exposição do feixe sobre a amostra. Quanto maior a corrente do feixe, menor será o tempo para completar uma varredura da litografia, mas requer uma fonte do feixe mais robusta. Na figura 3.5 vemos os controles do posicionamento de amostras dentro da câmara de reação. Nela também podemos visualizar uma tela para identificação de mapas de raios-X do silício (Si), potássio (K) e cobre (Cu). Devido ao fato da linha de micro-feixe ser originalmente projetada para análises por micro-PIXE, esta contém detector de raios-X, que são úteis para mapear em tempo real a varredura do feixe durante a sensibilização da amostra, gerando uma imagem similar ao arquivo bitmap. Como o substrato das amostras utilizadas é Si, pode-se monitorar a varredura através do sinal de raios-X proveniente do silício (espectro mostrado na região amarela da imagem da figura 3.5).

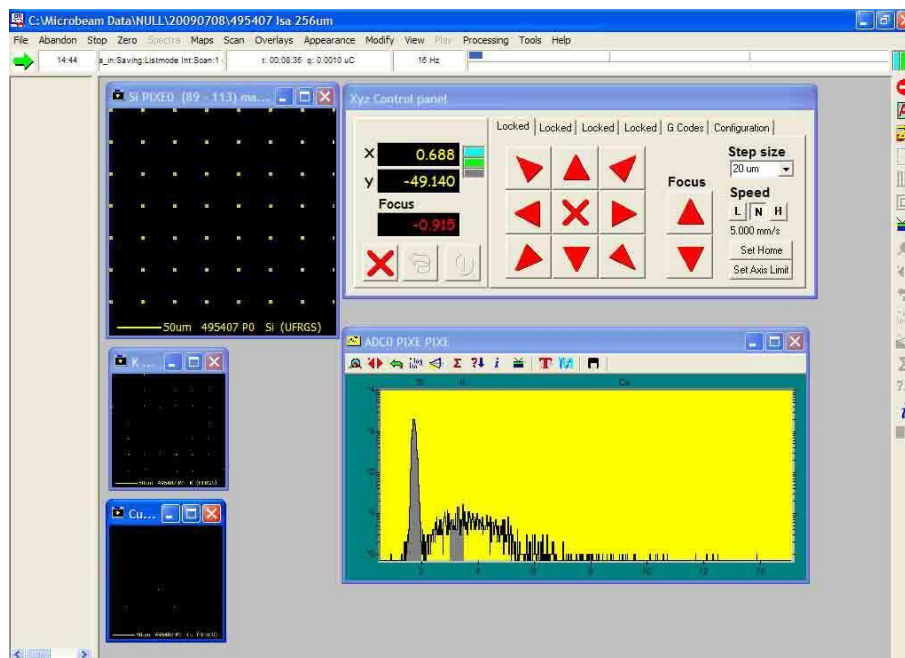


Figura 18.5: Programa de controle do micro-feixe. Pode-se fazer o controle de direção, visualizar a imagem sendo desenhada pela identificação do elemento químico Si.

Após o polímero PMMA ser sensibilizado pelo feixe de íons, ele deve ser revelado a fim de expor as regiões específicas do substrato, para posterior deposição do metal catalisador. A revelação consiste em submergir as amostras em uma solução de álcool isopropílico e água, na proporção 7:3 ($\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ 7 : 3 H_2O). Em um copo de béquer de 100 ml foram colocados 15 ml de água destilada e 35 ml de 2-propanol (96% PA), de forma que os substratos fiquem completamente submersos. A amostra deve ser agitada por 30 segundos dentro da mistura. A revelação pode ser assistida por banho em ultrassom, porém o tempo diminui para 5 segundos. Posteriormente as amostras são retiradas e secadas com gás N_2 seco. A figura 3.6 apresenta as amostras após revelação, para um filme de 80 nm sobre Si $\langle 1,1,1 \rangle$.

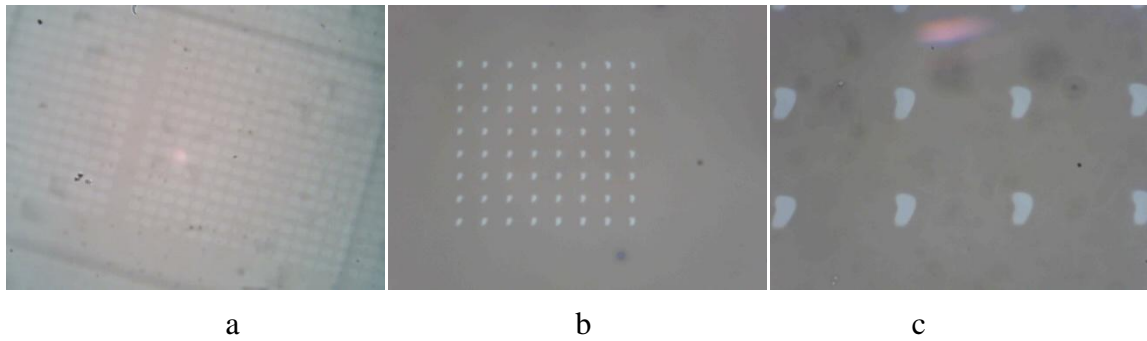


Figura 19.6: Amostra revelada depois de ter sido sensibilizada por feixe de íons. Marca 4 pixels para 8 pixels em branco (a), para um ajuste do feixe de $2\ \mu\text{m} \times 3\ \mu\text{m}$, 8×32 pixels (b) e (c - zoom).

Após a revelação, faz-se a secagem em um prato quente por 5 minutos a $100\ ^\circ\text{C}$. Após, uma deposição do metal catalisador e, em seguida, o processo de remoção do restante do PMMA. A remoção é realizada em banho de acetona. Em um copo de béquer de 150 ml são colocados 40 ml de acetona ou uma qualidade suficiente que cubra por completo os substratos. Em seguida, o béquer é colocado no aparelho de ultra-som por cinco segundos ou levemente agitado pelo período necessário de 30 segundos. Esse procedimento é conhecido como *lift-off*, que é a remoção da máscara polimérica e do metal que foi depositado por cima dela, deixando apenas o metal nas regiões originalmente expostas. O que resta na amostra são as ilhas de metal catalisador, conforme o bitmap utilizado como padrão. Na figura 3.7, pode ser vista uma amostra após o processo de remoção do PMMA (80 nm), amostra de Si $\langle 1,1,1 \rangle$. Ficaram somente as ilhas gravadas através do micro-feixe de íons, em uma matriz de 8×32 pixels. Podemos ver as ilhas, mas dependendo do perfil da borda após a revelação do polímero, rebarbas do metal (Au com $137\ \text{Å}$ de espessura) podem não se soltar facilmente da ilha gravada, e assim, a área da ilha é aumentada. Procedimentos tais como o uso de filmes de PMMA mais espessos podem minimizar tais efeitos não desejáveis.

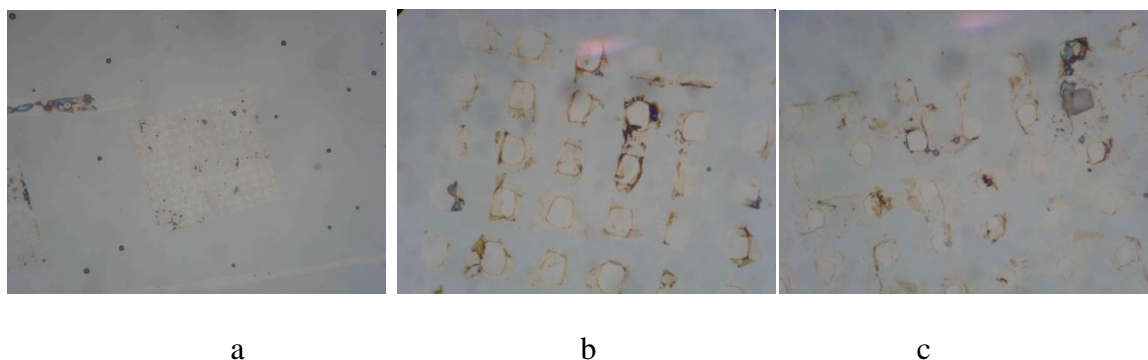


Figura 20.7: Matriz (8x32) de pequenas ilhas (a) de ouro (Au) após a remoção da máscara polimérica (PMMA). Pequenas rebarbas (b, c) indesejadas ao redor das ilhas de Au.

3.1.4 Litografia por Máscara Física

Os substratos, após serem limpos, não recebem nenhum tratamento. O diagrama de todas as etapas da litografia por máscara física pode ser vista na figura 3.8. Nos substratos é diretamente depositado o filme de Au com uma máscara específica para cada tipo de estrutura, ver a figura 3.9. Essas máscaras são grades de microscopia, adaptadas para esta função. Da esquerda para a direita, de cima para baixo, temos a ordem sequencial (A – H) das máscaras utilizadas. É um processo físico, de obstrução da amostra, onde o substrato é coberto com uma grade metálica, impedindo que o filme de ouro seja depositado sobre todo o substrato. Na figura 3.10, temos uma ampliação de cada máscara metálica, onde podemos ver que cada máscara tem uma dimensão diferente. A tabela 3.2 mostra o tamanho e as distâncias entre as ilhas, caracterizadas com o MEV, após a deposição das ilhas.

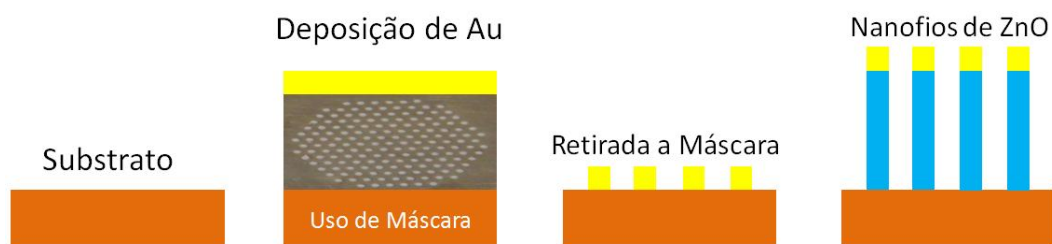


Figura 21.8: Diagrama da litografia por máscara física. O processo inicia com o substrato limpo, em seguida ele é sobreposto com uma máscara. É feita a deposição de Au, retira-se a máscara e nas ilhas de Au são crescidos os nanofios de ZnO.

No processo litográfico com máscara polimérica devemos ter o cuidado na manipulação da amostra, porque qualquer risco ou defeito gerado no polímero acarreta em um erro na litografia sobre a amostra. Isto não ocorre para máscaras físicas, porque, a máscara é de um metal rígido. O processo por máscara física se torna mais rápido porque em uma única litografia, cobre uma área muito grande da amostra. Ela também não utiliza o feixe de íons, que é demorado e varre uma área limitada, a cada exposição.

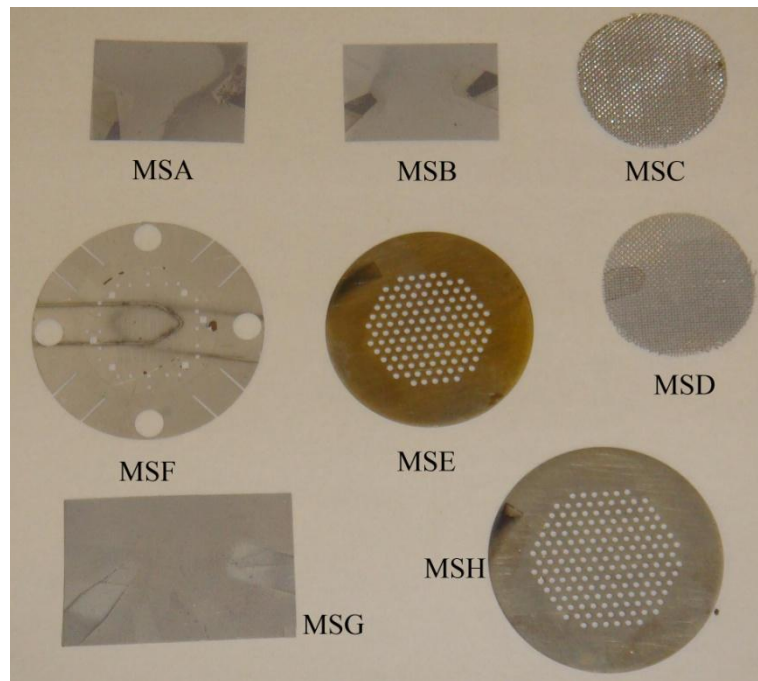


Figura 22.9: Máscaras metálicas usadas para fazer litografia nos substratos.

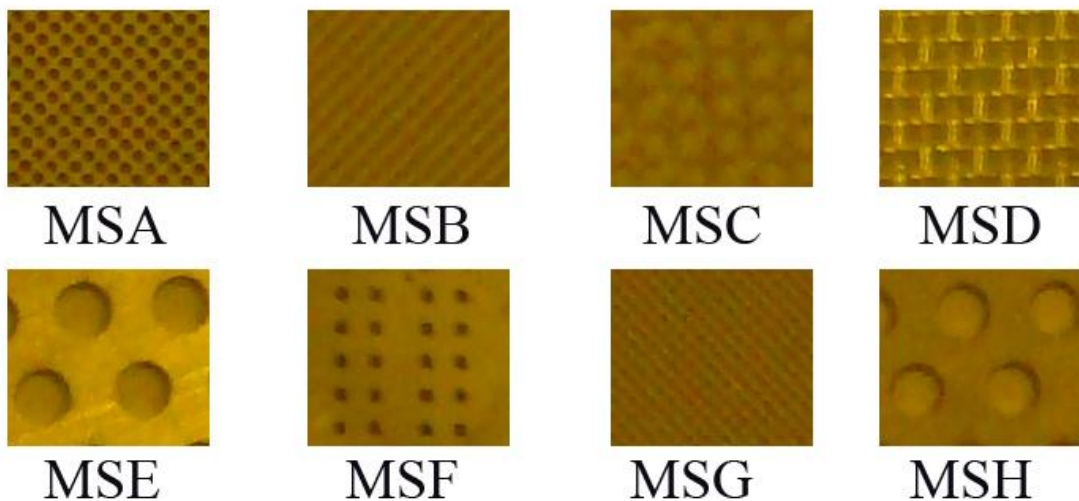


Figura 23.10: Máscaras metálicas ampliadas. Cada máscara tem um tamanho específico.

Tabela 3.2: Raio e distância entres as ilhas, após a litografia com máscara física.

µm	MSA	MSB	MSC	MSD	MSE	MSF	MSG	MSH
Tipo	<i>Quadrado</i>	<i>Oval¹</i>	<i>Oval¹</i>	<i>Retângulo</i>	<i>Oval¹</i>	<i>Retângulo</i>	<i>Oval¹</i>	<i>Oval¹</i>
Raio1²/base	280	100	100	365	600	200	70	325
Raio2²/altura	280	85	80	310	400	180	90	400
Distância1³	160	46	80	160	800	375	80	1000
Distância2³	145	40	80	160	600	300	22	850

¹As máscaras são um círculo, mas devido à distância da fonte, a litografia ficou oval. Na figura 4.14 podem ser vistas as imagens feitas no MEV. ²O raio1 é o raio de maior (eixo x) de uma elipse e o raio2 é o raio menor (eixo y). ³A distância1 é o afastamento das ilhas vizinhas no eixo y. E a distância2 é o afastamento das ilhas vizinhas no eixo x.

3.1.5 Deposição de Metal Catalisador de Ouro

O processo de crescimento dos nanofios de ZnO é catalítico, assim, só ocorre na presença do metal catalisador. No caso deste trabalho, foi utilizado o ouro. Então, antes do crescimento foi depositado nos substratos um filme de ouro. O recobrimento das amostras pode ser realizado por diferentes métodos, tais como: sputtering, evaporação térmica ou eletrodeposição. No presente trabalho foi utilizado o método de evaporação.

A evaporadora do Lab. de Microeletrônica da UFRGS (LµE) consiste em uma câmara de vácuo acoplada a uma bomba difusora e a uma bomba mecânica. As bombas são responsáveis por baixar a pressão para uma ordem de 10^{-6} mbar. Dentro da câmara, tem um cadinho de molibdênio (Mo) ligado aos terminais da fonte de tensão, sobre o qual é colocada uma dada quantidade de ouro, no caso um pequeno fio de Au. O fio de ouro possui um diâmetro de 128 µm. Ele é cortado com um comprimento de 6 a 10 mm, para obtermos um filme de Au com espessura de 1,5 a 5,2 nm. Um fio com 5 mm de Au possui 0,99 mg. Todos os substratos são fixados em uma placa metálica, sua face é voltada para o cadinho de Mo (a

22 cm de altura da base e a 11 cm de altura do Au a ser evaporado). Ao chegar a uma pressão de 6×10^{-6} mbar, a fonte de tensão é ligada, sendo variada de 0 a 40 V. Então, a placa protetora das amostras é retirada. Com o aumento da corrente no cadinho de Mo, a temperatura do cadinho aumenta e o Au passa para a fase líquida. Atingindo lentamente os 50 V, inicia-se a evaporação do Au. Em seguida, as amostras são novamente protegidas e a fonte de tensão é desligada. A figura 3.11 apresenta uma amostra após a deposição de ouro. Ela havia sido previamente confeccionada via litografia por micro-feixe iônico, usando um padrão de matriz tipo 4x4 pixels e exposição com dose de 60Q.

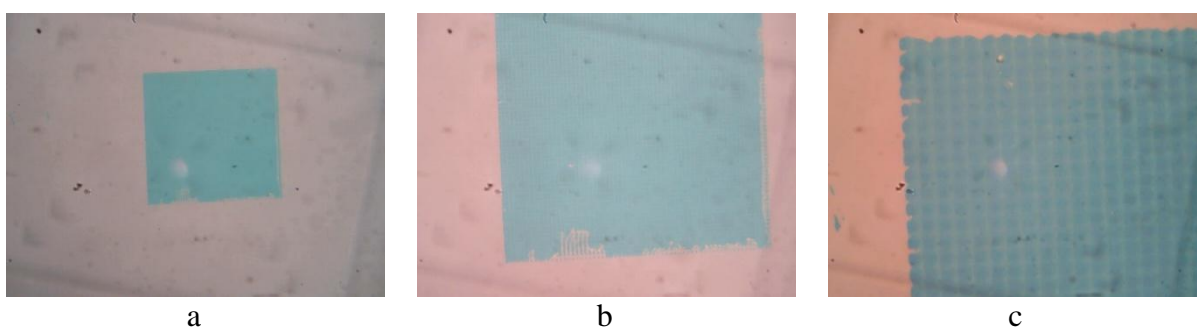


Figura 24.11: Amostra após deposição de filme de ouro. Nota-se uma pequena variação no contraste. Amostra 6, 4 x4 pixels, 60 Q.

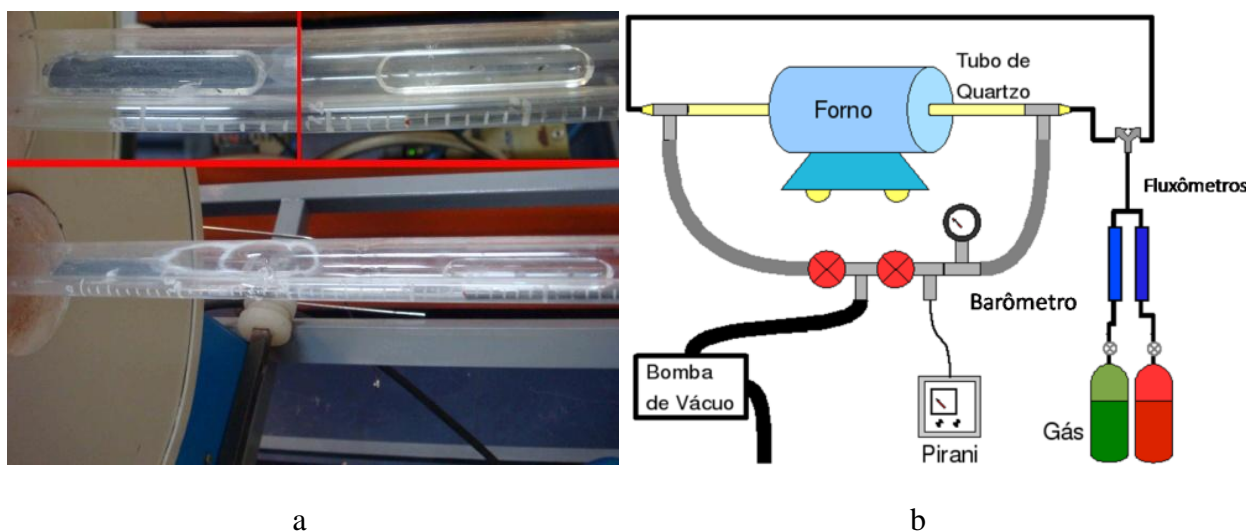
A espessura do filme de Au é confirmada com uma medida de RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). A largura do pico determina a espessura do filme. Outra técnica usada para a medida da espessura do metal catalisador foi o MEIS (Espalhamento de íons com energia média). A técnica de MEIS difere do RBS no uso de energias mais baixas, obtendo uma maior resolução superficial [MEIS, 2009].

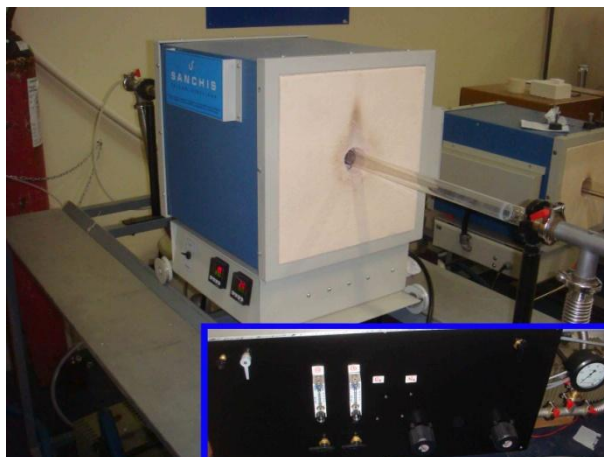
3.1.6 Sistema de Deposição de ZnO

O reator utilizado para a síntese dos nanofios de ZnO é constituído por um forno, um tubo de quartzo, cilindros de gases, bomba de vácuo, fluxômetros, barômetro e manguueiras e conexões necessárias para manter o sistema em funcionamento (ver figura 3.12).

Neste trabalho foram utilizados dois fornos, o primeiro contendo uma zona de controle de temperatura e o segundo, após uma reformulação e melhoramento do sistema, contendo duas zonas de controle. Ambos os fornos apresentam temperatura máxima de 1100 °C e possuem 60 cm de comprimento. O perfil de temperatura e a rampa de subida de temperatura dos fornos podem ser vistas na figura 3.13. No forno I, ao ajustarmos a temperatura central (posição 30 cm) em 1050 °C, obtemos um gradiente de temperatura até a borda do forno (posição 0 cm). O pó precursor é situado no centro do forno (onde é a maior temperatura, cerca de 980 °C) e as amostras em alguns pontos em uma faixa de temperatura de 500 até 900 °C. Utilizando o forno II, o mesmo sistema de gradiente é obtido, porém a variação de temperatura em função da distância é menor, aumentando a precisão da temperatura das amostras, que nos dá um ganho em reprodutibilidade.

O tubo de quartzo do sistema possui 2,10 m de comprimento, 4,5 cm de diâmetro e espessura de 2 mm. Todas as reações e o processo de crescimento das nanoestruturas são realizados dentro do tubo. O sistema de gases atual consiste em cilindros de argônio, nitrogênio, oxigênio e ar sintético (mistura de 21% de oxigênio e 79% de nitrogênio), todos em grau de alta pureza.

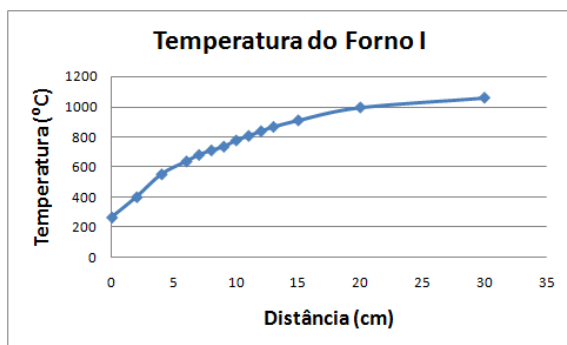




c

Figura 25.12: Sistema de deposição de ZnO. Em (a) temos o tubo de deposição, e no detalhe os cadinhos com o pó percurso e as amostras. Um infográfico pode ser visto em (b). Na figura (c), vemos o forno de deposição e no detalhe o controle de fluxo.

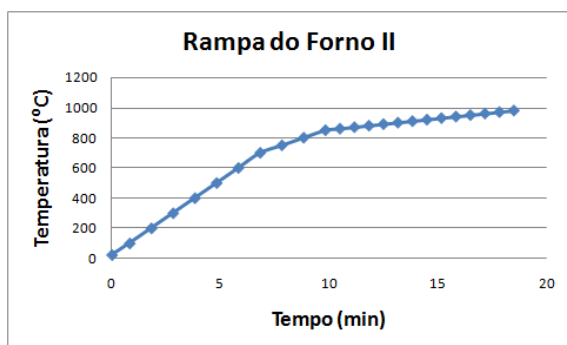
Utilizando uma bomba de vácuo mecânica rotatória atingimos uma pressão de base de $3,0 \times 10^{-2}$ mbar. O bombeamento do sistema (tubo de quartzo) pode ser feito por qualquer uma das extremidades do tubo, abrindo uma das válvulas disponíveis (válvula de membrana, Speedvalve). O fluxo de gás é introduzido, então, pela extremidade oposta a de bombeamento. A pressão de deposição é ajustada fechando ou abrindo a válvula de membrana (valores típicos estão na faixa de 1 a 20 mbar). A medida da pressão de base é realizada por um medidor do tipo pirani. Já a pressão durante a deposição é medida com o uso de um barômetro de membrana na faixa de 0 – 25 mbar, ver figura 3.12 – c (detalhe). O sistema de deposição possui dois fluxômetros (tipo Ki-Key Instruments – LPM Air ou MKS – Type 247 – 4 Channel Readout) na entrada de gás.



(a)



(b)



(c)

Em (a), está o perfil de temperatura para o forno I, onde há uma variação muito grande da temperatura deslocando 1 cm. O forno II (b) é mais estável para um pequeno deslocamento da amostra, pois, apresenta duas zonas de temperatura. Para ambos os fornos, a posição 30 cm é o centro do forno, em relação a sua borda de entrada. A rampa de subida da temperatura do forno I é linear (60°C/min). Mas, a subida de temperatura do forno II (c), apresenta uma rampa programada de 100°C/min na faixa de 23 – 700°C, 50°C/min na faixa de 701 – 850°C e 15°C/min na faixa de 851 – 980°C.

Figura 26.13: Perfil de temperatura dos fornos de crescimento.

3.1.7 Parâmetros de Crescimento

Dependendo dos parâmetros utilizados durante a deposição de ZnO, diferentes estruturas podem ser sintetizadas (nanofios, varetas, folhas, etc). Assim, buscamos as condições ideais para o crescimento de nanofios verticalmente alinhados ao substrato. Discutiremos as diferentes condições experimentais que foram utilizadas e o resultando em variações nas estruturas sintetizadas. Conforme será discutido no capítulo 4, as variáveis que mais influenciam na forma das estruturas crescidas são a pressão de deposição, o fluxo de gás e a temperatura. A composição do pó precursor também é extremamente importante, mas, embora investigada, não será mostrado os resultados neste trabalho, por não se tratar do foco da pesquisa. Ao todo foram aproximadamente 92 deposições de ZnO e em torno de 300

amostras preparadas para traçar o perfil de crescimento e otimizar os nanofios, para o crescimento alinhado. Na tabela 3.3, estão alguns dos parâmetros de crescimento obtidos para as diferentes condições de crescimento. As imagens referentes às estruturas da tabela serão vistas na seção 4.1. As amostras foram caracterizadas no MEV e classificada conforme a estrutura. Cada substrato teve uma condição diferente para o crescimento das estruturas, mas, elas se repetem em uma nova deposição alterando um de seus parâmetros de crescimento.

Tabela 4.3: Tabela de crescimento das estruturas de ZnO obtidas.

Deposição	Estrutura	Pressão de deposição (mbar)	Fluxo de gás (sccm)	Temperatura (°C)
T01	Folha	20	814	865
T02	Folha	1	50	882, 870
T03	Folha	3	369	919
T04	Samambaia	5	129	866
T05	Pêlos	5	369	806
T06	Pente	9	129	860, 805 e 735
T07	Gramma	2	30	870
T08	Gramma	4	30	890
T09	Gramma	5	129	806
T10	Dente de Serra	3	367	900
T11	Espaguete	20	129	865, 865
T12	Espaguete	4	30	868
T13	Paredes Estruturadas	9	814	888, 914, 914
T14	Paredes Estruturadas	3	814	859, 827, 888
T15	Varetas	20	129	735
T16	Fios Desalinhados	8	30	882, 870, 870
T17	Fios Alinhados	20	814	847
T18	Fios Alinhados	20	814	837

Na tabela 3.4, temos os valores de mínimo e máximos dos parâmetros de crescimento, para as deposições de ZnO. Os valores de espessura do metal catalisador depositado são confirmados pela técnica de MEIS. Na maioria das deposições a concentração do pó precursor foi de 1:1 (grafite:ZnO) em peso. O tamanho do grão de grafite também é levado em conta. A concentração de oxigênio foi mantida constante em 21%, utilizando-se ar sintético. A

temperatura do pó precursor e das amostras foi variada em uma faixa para o crescimento desejado dos nanofios de ZnO.

Tabela 5.4: Mínimos e máximos para as deposições de filme de ZnO.

	Mínimo	Máximo
Espessura do Metal Catalisador de Au	15 Å	137 Å
Fluxo de Gás	20 sccm	1862 sccm
Pressão de Deposição	1 mbar	20 mbar
Concentração do Pó de Grafite/ZnO	33%	66%
Concentração do Gás de Transporte O₂/N₂	21%	21%
Temperatura do Pó Percussor	950 °C	1000 °C
(C_(grafite)/ZnO)		
Temperatura dos Substratos	500 °C	900 °C

3.2 ESTRUTURA DOS NANOFIOS NO VLS

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi amplamente utilizada para a caracterização morfológica das estruturas de ZnO crescidas. Utilizou-se o microscópio JEOL JSM 6060 (MEV) do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS. Análises de difração de raios-X foram realizadas em algumas amostras a fim de se verificar a cristalinidade das estruturas crescidas, bem como a direção de crescimento. Além dessas técnicas, a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) em modo imagem e difração foi utilizada com o objetivo de analisar a qualidade cristalina dos nanofios, bem como confirmar a estrutura do cristal. Foi utilizado o microscópio FEI-TITAN 300kV do Lab. de Microscopia Eletrônica do INMETRO.

3.3 SISTEMA DE MEDIDA DE EMISSÃO DE CAMPO

O sistema de medida para emissão de campo, figura 3.14, é constituído por uma fonte de alta tensão, um gerador de funções, uma câmara de vácuo, um ânodo móvel e um osciloscópio. O cátodo do sistema é a própria amostra com os emissores. Este sistema de medida faz parte do Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer (CTI), na cidade de Campinas - SP.

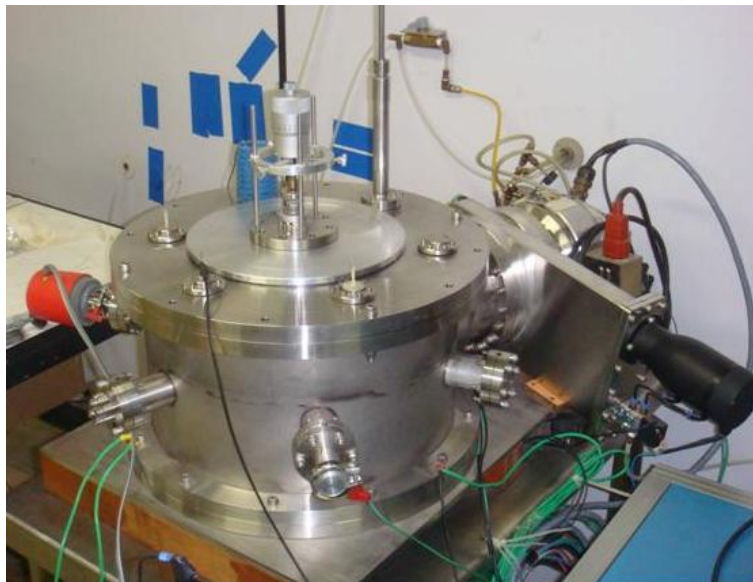


Figura 27.14: Sistema para medida de emissão de campo.

O esquema elétrico do sistema está descrito na figura 3.15 – a. Uma fonte de alta tensão, de até 40 kV, é controlada em modo remoto por um gerador de funções. O gerador de funções está conectado na entrada externa da fonte de alta tensão, com uma onda triangular e simétrica. A onda tem uma frequência de 500 mHz, para evitar efeitos de ripple, pequena oscilação no sinal amplificado, e cortes no sinal de saída da fonte de alta tensão. O gerador de onda tem o seu vale posicionado em 0 V, pois não é possível, com este modelo de fonte, amplificar tensões negativas, e a crista em 0,05 V. Conforme a variação da amplitude do sinal de entrada, temos um valor proporcional na saída de alta tensão. A amostra é fixada ao

suporte e uma diferença de potencial é aplicada, entre o ânodo e a amostra (cátodo), ver figuras 3.15 (b) e 3.16 [MAMMANA 2000; MAMMANA 2004].

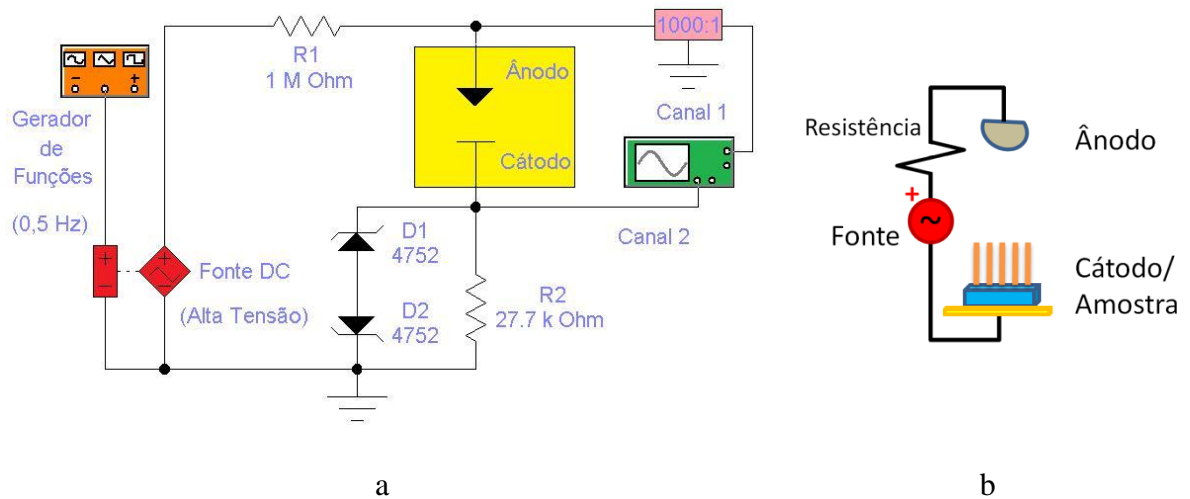


Figura 28.15: Esquema elétrico do sistema de medida de emissão de campo (a). Suporte para amostras e ânodo (b).

Uma ponta de prova especial, ligada ao canal 1 do osciloscópio (modelo Agilent 54624A), reduz de 1000:1 a tensão no ânodo. Essa tensão vem do polo positivo da fonte DC de alta tensão e passa por R1 (1 MΩ, 10W). O canal 2 do osciloscópio está ligado ao cátodo (amostra), onde se mede a queda de tensão em R2 (27,7 kΩ, 10W), para ser estimada a corrente elétrica da emissão. Um circuito com dois diodos zener invertidos (1N 4752, 33V, 1W) serve para proteger o sistema de medida contra curtos-circuitos.

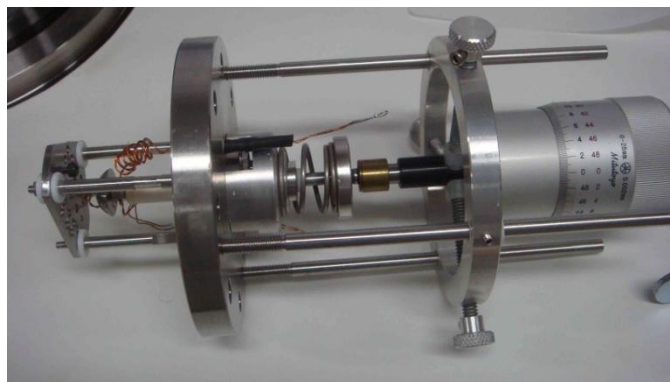


Figura 29.16: Ânodo e suporte para as amostras, medidas em modo diodo. Constitui o sistema de medida da distância.

A emissão de campo é feita em modo diodo. Temos uma amostra, o cátodo, e o ânodo em forma de calota (figura 3.17 item c), por onde um fluxo de elétron flui em um único sentido, cátodo-ânodo. A forma de controlar a distância entre o cátodo e o ânodo é por meio de um micrometro, figura 3.17 (a). Este micrômetro tem uma faixa efetiva de 12,585 mm, até 25 mm, mas o tambor vai de 0 até 25 mm, com precisão de 0,002 mm. Esta limitação é devida à distância entre a tampa do suporte e o suporte da amostra. O ânodo em formato de calota está fixado em um eixo móvel e isolado, conforme a figura 3.17 (c) e (b), respectivamente. Ele tem o formato de calota para a medida ser de um único ponto, ou de uma pequena quantidade de emissores.

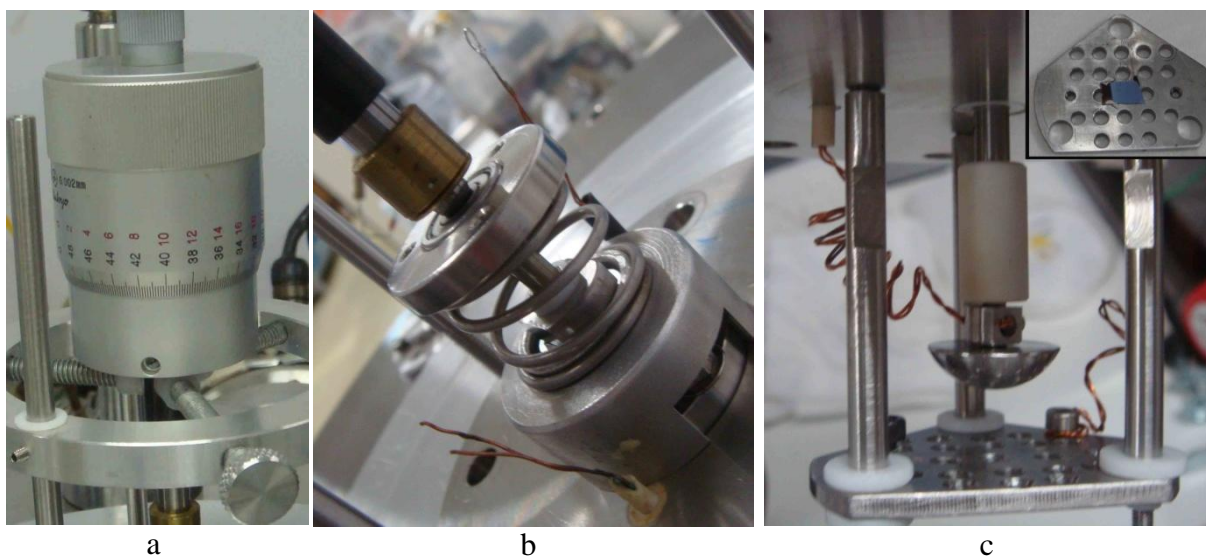


Figura 30.17: Micrometro para determinar a distância entre ânodo e cátodo (a). Eixo móvel que muda a distância no ânodo, isolado através de um sistema de mola (b). Ânodo em calota e suporte da amostra (c), porta amostras no detalhe.

A medida de emissão de campo é feita após o preparo da amostra, onde ela é fixada no porta amostras (figura 3.17 – c, detalhe) colada com cola prata. Um pouco da cola é passada na parte superior da amostra para o contato elétrico ser feito diretamente com as estruturas de ZnO ou com a superfície polida do substrato. Depois de seca na estufa por cinco minutos a 60 °C, o porta amostras é novamente fixado no suporte. A aproximação da calota é feita de forma

a ficar o mais próximo, sem que encoste uma parte com a outra, evitando a formação de um curto-circuito do ânodo com a amostra.

Colocada a amostra dentro da câmara de vácuo, o sistema é fechado e bombeado mecanicamente por uma bomba rotatória. Ao atingir uma pressão menor que 5×10^{-2} mbar a bomba turbo molecular é ligada. Atingindo uma pressão menor que 2×10^{-5} mbar, as medições de emissão de campo já podem ser realizadas.

O procedimento de medida é ligar e habilitar o gerador de funções (onda triangular, 0,5 Hz), ligar a fonte de alta tensão, configurar o osciloscópio para modo XY. A distância presente é considerada como à distância d_1 . Assim, é aumentando o valor de tensão do gerador de 0,01 V até a amostra começar a emitir, em uma curva de diodo. Convencionou-se que, quando a tensão do canal 2 (y_2 , onde o cátodo está ligado) passe de 600 mV, faz-se a gravação dos dados. Esse valor é correspondente a uma corrente de 21,66 μA , para garantir uma boa amostragem dos dados (dados salvo em um arquivo tipo CSV – separado por vírgulas – tabela de dados, com 2000 pares). A seguir, a distância é aumentada, afastando o ânodo do cátodo, em um passo de 40 ou 50 μm . Novamente é necessário aumentar a tensão da fonte, a fim de obter um valor razoável de emissão. Ao todo foram feitos, em média, cinco afastamentos para medir a emissão de cada amostra. Contudo, em algumas amostras este número foi menor, ou por estas não serem boas emissoras ou devido à distância inicial ter sido maior do que o normal, deixando o ânodo muito distante das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos para o crescimento das nanoestruturas, sua caracterização e as medições de emissão de campo.

4.1 CONDIÇÕES OBTIDAS NO CRESCIMENTO DOS NANOFIOS

Na otimização para o crescimento alinhado dos nanofios de ZnO, foram obtidas diferentes nanoestruturas. Utilizando o mecanismo VLS e variando os parâmetros de crescimento (temperatura, pressão, fluxo de gás), tal como apresentados na tabela 3.4 do capítulo anterior, pode-se obter a formação de diversas estruturas além de fios. Esta diversidade de estruturas é possível devido a alterações na cinética das reações de nucleação do ZnO. Nucleação secundária e processos de difusão de espécimes são observadas [DALAL, 2006]. No entanto, um conhecimento mais aprofundado dos mecanismos envolvidos no crescimento dessas estruturas e a influência dos parâmetros de deposição nesses mecanismos ainda não foram consolidados. Sabe-se que a alta concentração de vapor de Zn e gás O₂ em altas temperaturas (>880 °C) proporciona um crescimento rápido e pouco controlado de diferentes estruturas [DALAL, 2006]. Somente quando condições ideais de vapor de Zn e oxidação são atingidas é possível obter um crescimento controlado de nanofios verticalmente alinhados ao substrato.

Pode-se observar que o padrão das diferentes estruturas sintetizadas é constante por toda a superfície do substrato, demonstrando a uniformidade das amostras. Neste trabalho foram classificadas onze nanoestruturas diferentes e representativas, conforme análise morfológica realizada por MEV. Para estas estruturas classificadas pelo menos uma reprodução de crescimento foi obtida em uma nova deposição, mantendo condições de crescimento semelhante à anterior.

As diferentes morfologias caracterizadas estão apresentadas nas figuras 4.1 até 4.11. Os parâmetros de crescimento estão associados com as tabelas de crescimento 4.1 e 3.4.

Tabela 6.1: Parâmetros de crescimento para as diferentes estruturas obtidas, associados a tabela de crescimento.

Amostra	Deposição
Fig 4.1 - A, B e C	T01
Fig 4.1 - D, E	T02
Fig 4.1 - F	T03
Fig 4.2 – A, B e C	T04
Fig 4.3 – A, B e C	T05
Fig 4.4 – A, B e C	T06
Fig 4.5 – A	T07
Fig 4.5 – B	T08
Fig 4.5 – C	T09
Fig 4.6 – A, B e C	T10
Fig 4.7 – A, B e C	T11
Fig 4.7 – C	T12
Fig 4.8 – A, E e F	T13
Fig 4.8 – B, C e D	T14
Fig 4.9 – A, B e C	T15
Fig 4.10 – A, B e C	T16
Fig 4.11 – A - E	T17
Fig 4.11 – F	T18

Na figura 4.1, observamos imagens de MEV para estruturas classificadas como Folha. Elas apresentam uma base larga, ponta muito fina em relação à base, e pouca espessura, como se fossem uma folha. O perfil de folha se espalha por toda a amostra, mas outras estruturas podem ser encontradas misturadas às folhas, como se fossem folhas de base fina. Observa-se também a existência de algumas folhas largas que não crescem desde o substrato, mas crescem a partir de outras nanoestruturas. Tal estrutura é originada através de um crescimento rápido em diferentes direções e com alto nível de supersaturação de Zn. Na figura 4.2 observa-se uma estrutura muito similar à Folha, que chamamos de Samambaia, devido sua característica similar a uma folha de Samambaia. Elas possuem base larga, ponta fina e pouca espessura, como uma folha, mas apresentam falhas no seu corpo, desenhadas de forma similar a uma folha vazada. Algumas amostras apresentaram algum grau de orientação.

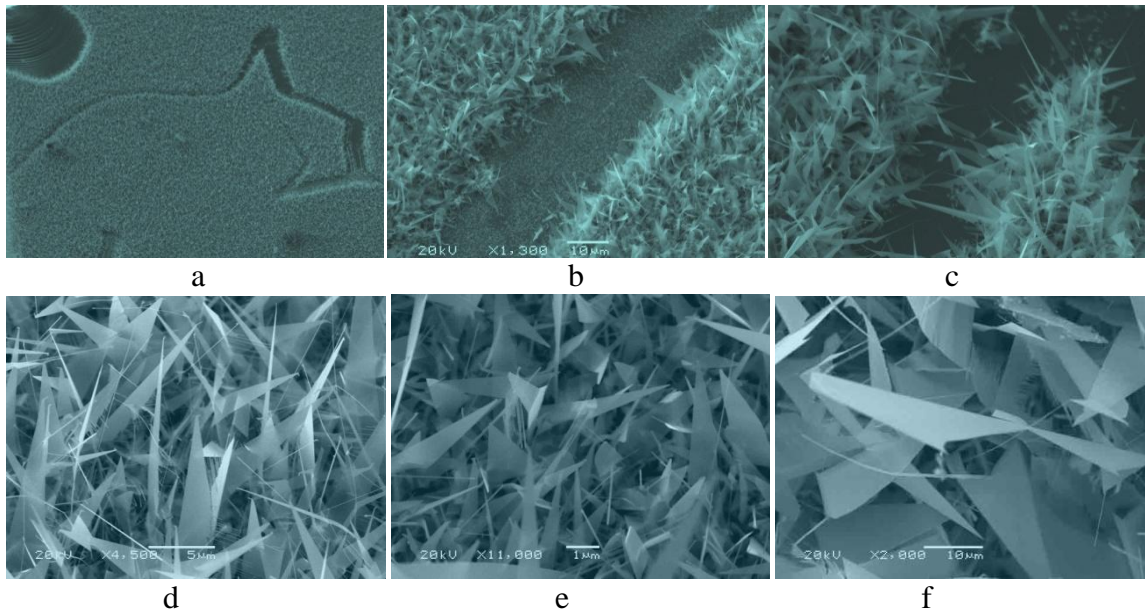


Figura 31.1: Estrutura Folha.

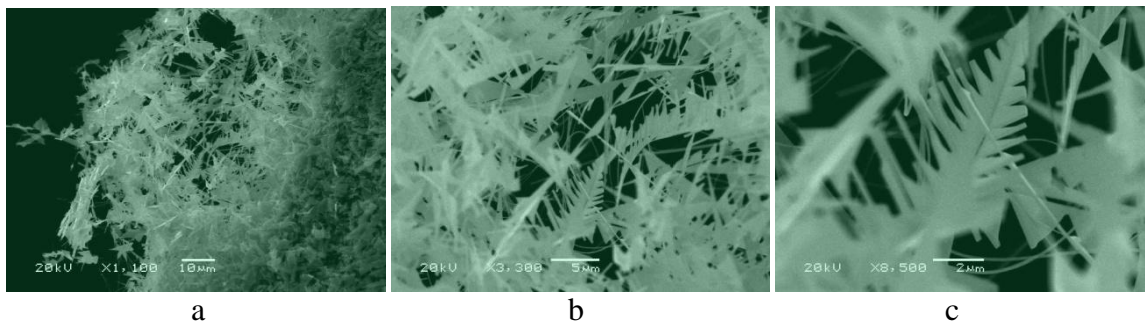


Figura 32.2: Estrutura Samambaia.

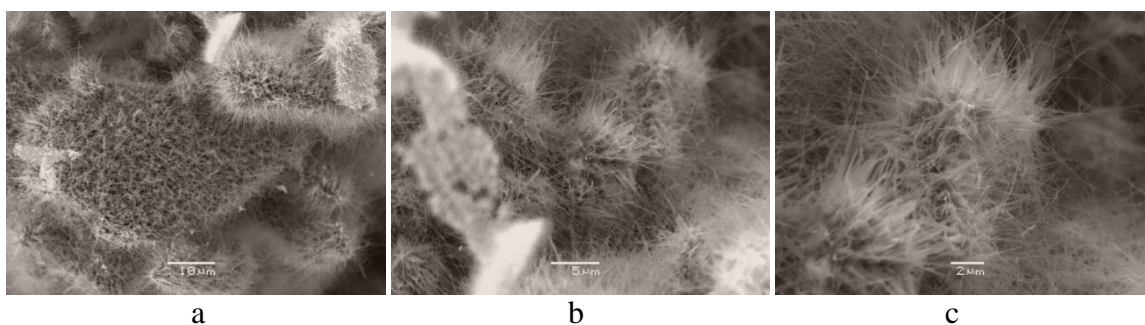


Figura 33.3: Estrutura Pêlos.

A estrutura Pêlos, da figura 4.3, apresenta nanofios delgados, desde a sua base até a extremidade superior. De forma agrupada aparenta com pêlos e sua ponta apresenta certa curvatura. Em geral, cresce sobre a superfície de estruturas maiores, tais como grãos de ZnO. Aparece em HSUEH (2007) e AHN (2009) com a denominação *nanowire*.

Na figura 4.4, pode-se observar uma estrutura composta por fios longos com fios menores crescidos perpendicularmente, aparentando um pente. A estrutura em forma de Pente apresenta diversas configurações, mas os nanofios em sua maioria apresentam “dentes”, que são outros fios em sua extremidade. Os pentes não são orientados e os dentes crescem em todas as direções, mas em um único sentido. Em algumas estruturas pode-se observar o crescimento de folhas de ZnO entre os “dentes”, podendo indicar ser esta estrutura uma etapa anterior a formação de estruturas tipo Folhas. Claramente, a estrutura tipo Folha é originada por processos de nucleação secundária.

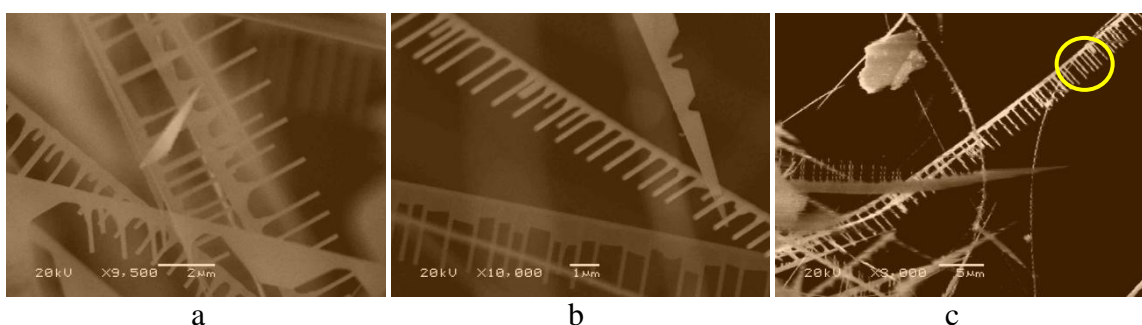


Figura 34.4: Estrutura Pente. No circulo em (c) estão destacados os “dentes” desta estrutura.

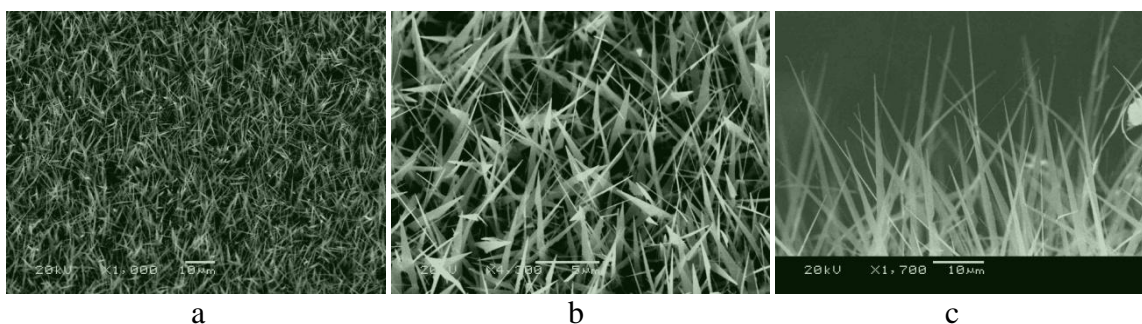


Figura 35.5: Estrutura Grama.

Na estrutura tipo Grama, figura 4.5, observa-se algo similar às estruturas observadas na figura 4.1, porém com base não muito larga, aparentando mais um fio do que uma folha. Uma das hipóteses para o crescimento de fio com diâmetro variável é a perda de metal catalisador durante o seu crescimento. À medida que o diâmetro da semente catalisadora diminui, o próprio diâmetro do fio crescido diminui. Na estrutura Grama, foram obtidas nanoestruturas orientadas, o que pode favorecer na emissão de campo.

Nas imagens da figura 4.6, temos a estrutura Dente de Serra, que são estruturas similares as da Figura 4.5, porém com seu corpo vazado, similar a um dente de uma serra.

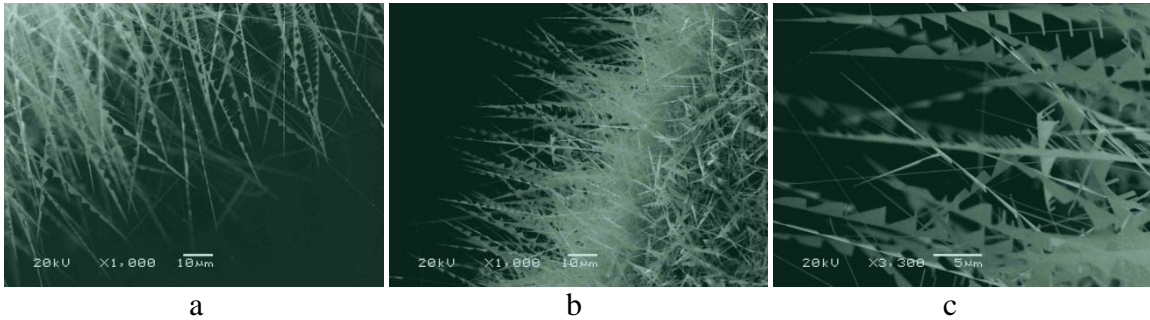


Figura 36.6: Estrutura Dente de Serra.

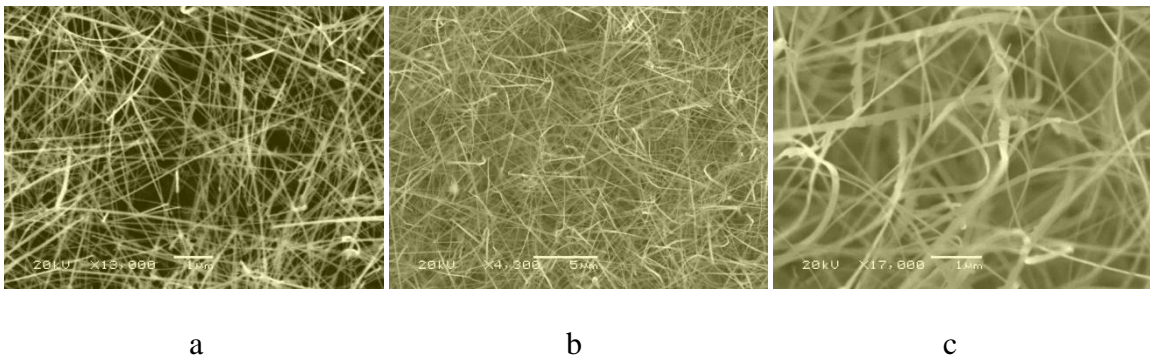


Figura 37.7: Estrutura Espaguete.

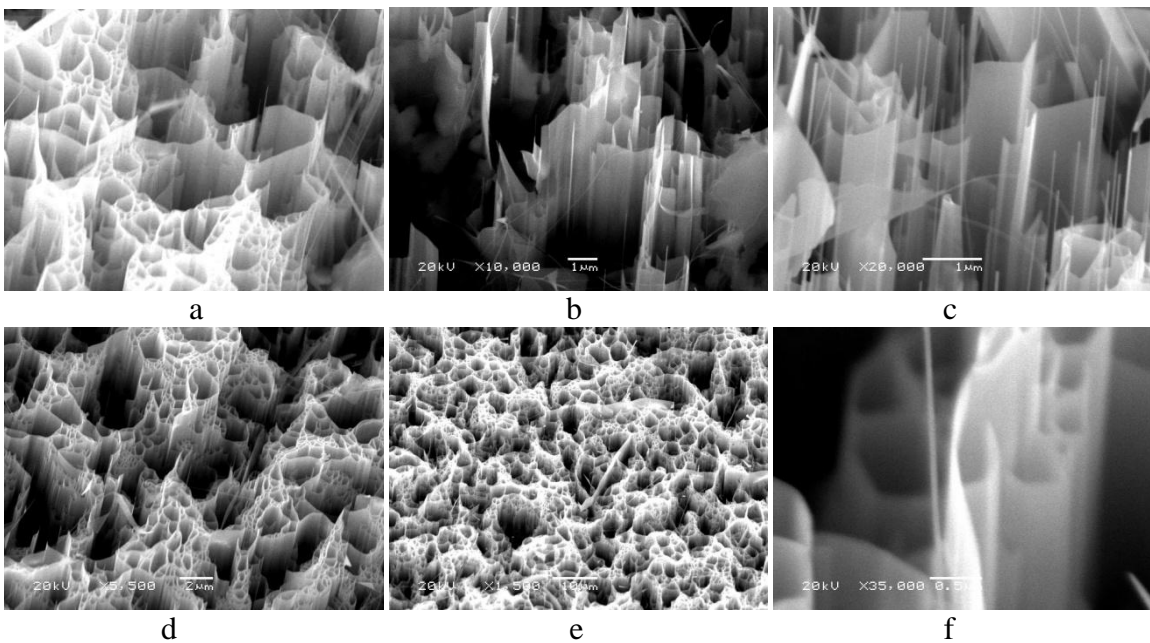


Figura 38.8: Estrutura Paredes Estruturadas.

A figura 4.7 apresenta nanofios longos e curvos, crescidos em diferentes orientações, principalmente paralelos ao substrato. Tal estrutura forma uma trama de fios e é comumente chamada de “espaguete”. Neste tipo de estrutura, os nanofios crescem uniformes desde a base, mas ao crescer, as pontas se enroscam formando horizontalmente uma trama desorientada. (MILNE, 2004).

As imagens da figura 4.8 mostram a formação de nanoestruturas em forma de paredes orientadas. Ao invés de termos nanofios orientados, temos estruturas bidimensionais entrelaçadas crescidas perpendicular ao substrato. Tais estruturas são crescidas epitaxialmente ao substrato de safira, tal como são crescidos nanofios verticalmente alinhados. Entretanto, o possível crescimento inicial em direção paralela ao substrato pode proporcionar o crescimento de paredes ao invés de fios.

A estrutura de Varetas, figura 4.9, apresenta fios curtos e espessos, sendo, em sua maioria, não orientados. Esta topografia é bastante densa, possuindo muitas varetas próximas as outras. Em geral, tais estruturas são crescidas em temperaturas mais baixas, nas quais a semente de Au é formada com diâmetro maior, proporcionando o crescimento de fios espessos (varetas). Além disso, regiões de menor temperatura apresentam menor concentração de vapor de Zn, tornando os fios mais curtos.

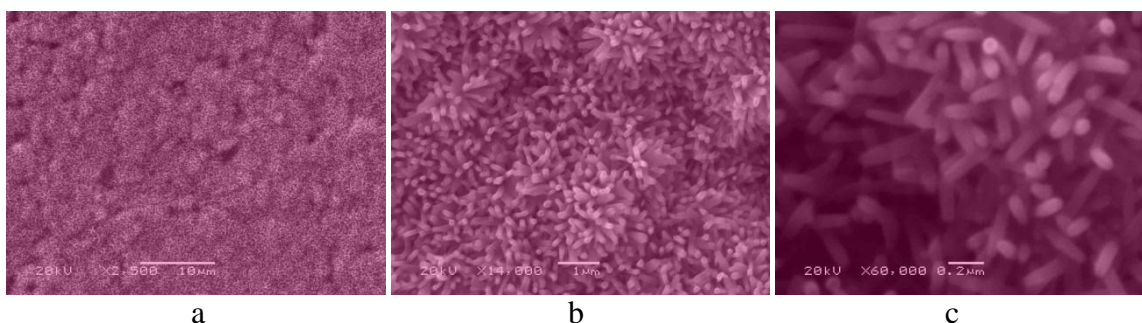
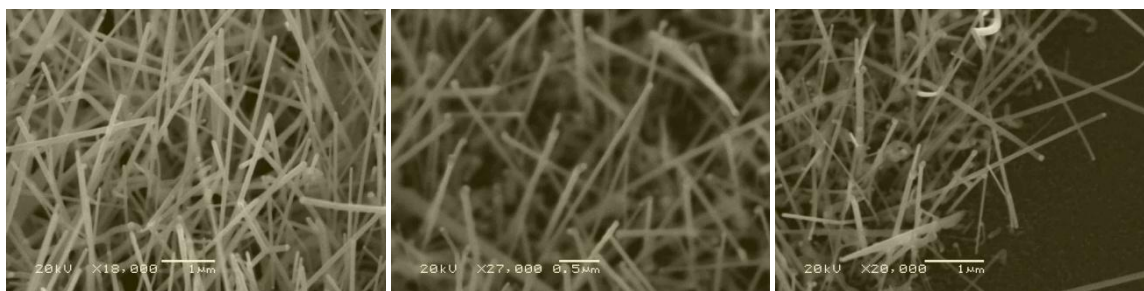


Figura 39.9: Estrutura Varetas.

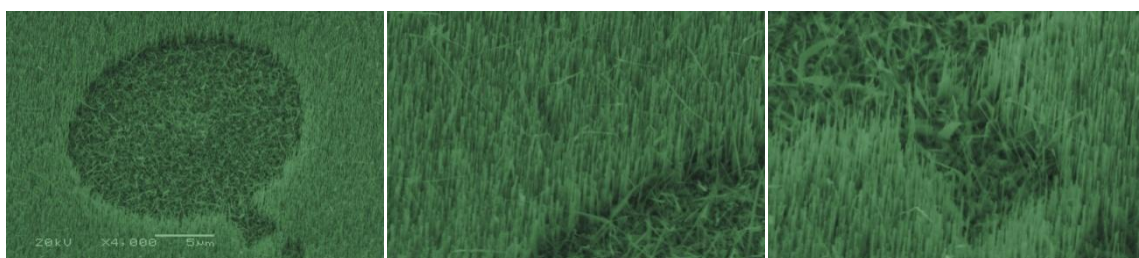


a

b

c

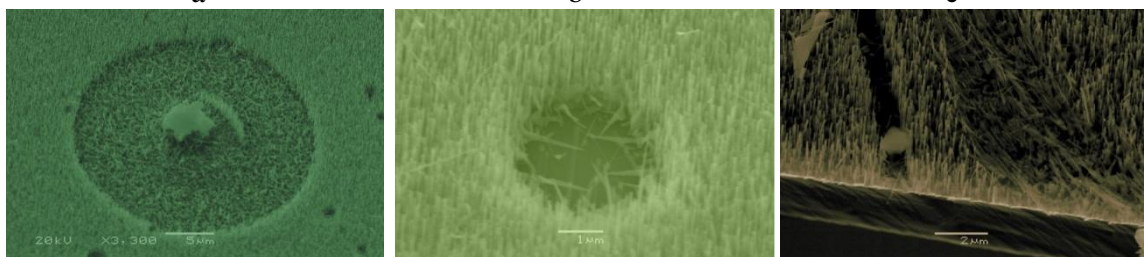
Figura 40.10: Estrutura Fios Desalinhados.



a

b

c



d

e

f

Figura 41.11: Estrutura Fios Alinhados.

Na figura 4.10 temos a estrutura tipo Fios Desalinhados. São nanofios com diâmetro homogêneo, crescidos perpendiculares ao substrato e parcialmente alinhados. Por outro lado, a figura 4.11 apresenta imagens de MEV de nanofios verticalmente alinhados (nanowire, LEE 2002) ao substrato. Os fios apresentam crescimento epitaxial ao substrato de safira, crescendo na orientação c da mesma [DALAL, 2006]. A estrutura de fios (alinhados ou parcialmente alinhados) é obtida em condições específicas, nas quais os níveis de supersaturação de Zn e oxidação são ideais. Alterações nas condições de temperatura, pressão e fluxo de gás podem conduzir a formação de outras estruturas, tais como já apresentadas. Sendo assim, cabe salientar os esforços realizados para obter controle e reprodutividade nos experimentos de síntese de nanoestruturas pelo método VLS. Tal fato é importante uma vez que grande parte

das aplicações tecnológicas propostas é vislumbrada considerando-se estruturas tipo nanofios. A própria emissão por campo apresenta como emissor ideal uma estrutura tipo fio, mas, levando em conta suas propriedades elétricas, função de trabalho e densidade de fios.

Outras estruturas de ZnO podem ser sintetizadas, tais como “nanobelts”, “nanorings”, “nanotubes”, “nanodonuts”, “nanopropellers”, etc. [MORKOÇ, 2009].

4.2 CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE ZNO UNIFORME

O crescimento uniforme das nanoestruturas de óxido de zinco na superfície do substrato é feito através da deposição de metal catalisador por todo o substrato. No presente trabalho, um filme fino de ouro foi depositado por meio de evaporação térmica. Nestes casos, as estruturas crescidas ficam bastantes homogenias em toda extensão do substrato. Este tipo de amostra é conhecida como floresta densa [ver TEO, 2003]. Na figura 4.12 podemos ver a uniformidade das amostras, onde temos uma floresta coberta com uma densa camada de nanofios de ZnO. Conforme a classificação da seção 4.1, esta é uma estrutura tipo Fios Desalinhados. Na figura 4.13 pode-se observar outras amostras com o mesmo tipo de espaçamento de nanofios.

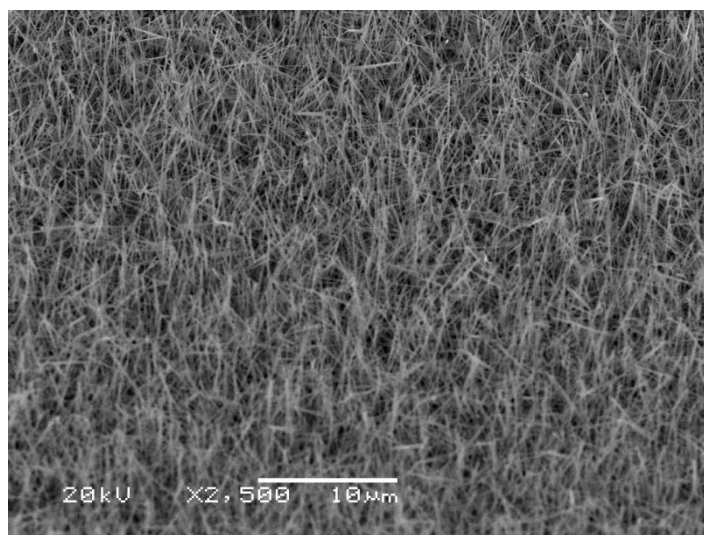
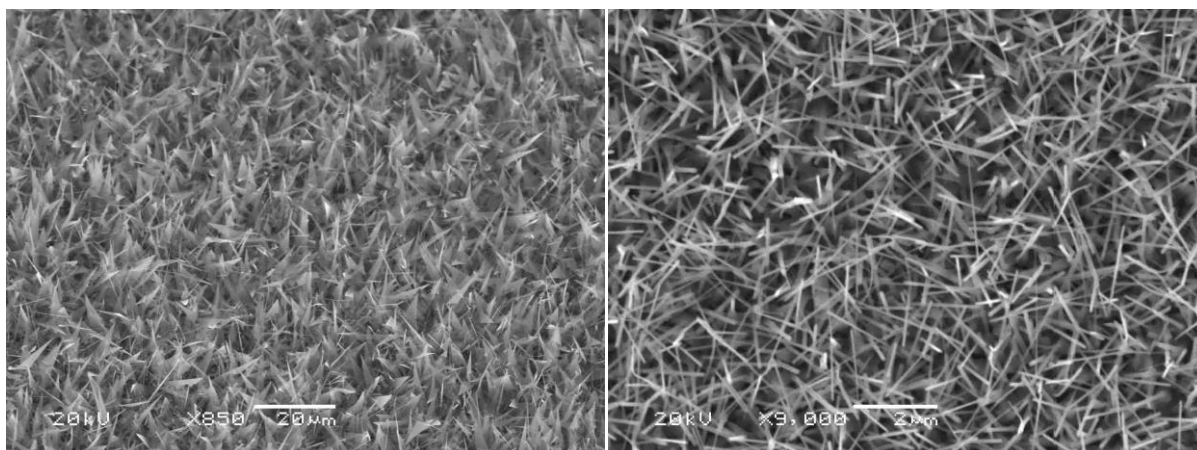


Figura 42.12: Crescimento de nanofios de ZnO uniforme, floresta densa.



a

b

Figura 43.13: Crescimento de nanofios uniforme com diferentes características.

Algumas amostras de floresta apresentaram mais de um tipo de emissor em sua superfície, devido a diferenças de temperaturas no posicionamento da amostra dentro do forno de deposição de ZnO, bem como a diferenças na rampa de aquecimento. Na confecção de um dispositivo de emissão por campo de grandes dimensões (telas de algumas dezenas de polegadas), amostras em espaçamento floresta densa tem vantagens sobre outras que necessitam litografia para o crescimento dos nanofios de ZnO. Porque o crescimento sem litografia é mais rápido. Processos de litografia podem limitar a dimensão do dispositivo, tanto pela questão do tempo de processo quanto pelo custo, dependendo do tipo de litografia utilizada. Já no caso de amostras com espaçamento tipo floresta, dimensões de 10x10 mm são facilmente obtidas pelo sistema de deposição do presente trabalho, porque, a litografia onera o tempo de confecção da amostra.

4.3 CRESCIMENTO DE NANOFIOS DE ZNO COM LITOGRAFIA

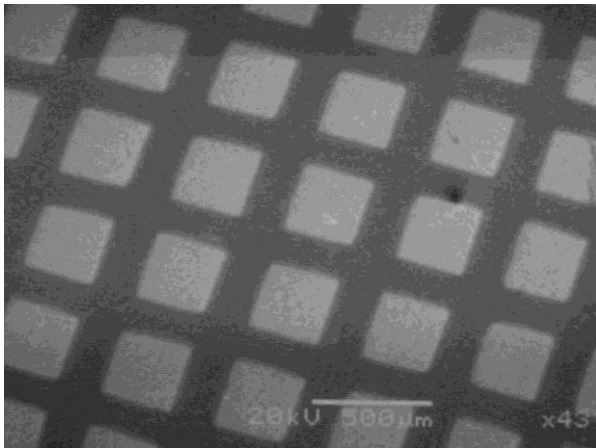
A confecção de amostras com regiões delimitadas e periódicas de crescimento de fios pode ser importante em aplicações de emissão por campo. Muitas vezes, em uma única região densa de emissores (floresta densa) pode haver fenômenos de blindagem de campo entre emissores vizinhos, diminuindo o campo na ponta do emissor e dificultando a emissão dos elétrons. Em MILNE, 2004, ele estabelece que esta distância para minimizar este efeito do campo do emissor vizinho é colocar o emissor vizinho a uma distância que seja duas vezes a sua altura. Sendo assim, neste trabalho foram confeccionadas amostras com dois tipos de espaçamentos: Ilhas Espaçadas e Matrizes. Nas amostras com Ilhas Espaçadas utilizou-se litografia por máscaras físicas. Já no caso das Matrizes, a técnica de litografia por micro-feixe iônico foi utilizada, necessitando o uso de PMMA como máscara, sendo o padrão desejado obtido através da sensibilização do polímero pelo o feixe de íons, tal como descrito no capítulo 3.

4.3.1 Crescimento de Nanofios de ZnO com Litografia para Ilhas Espaçadas

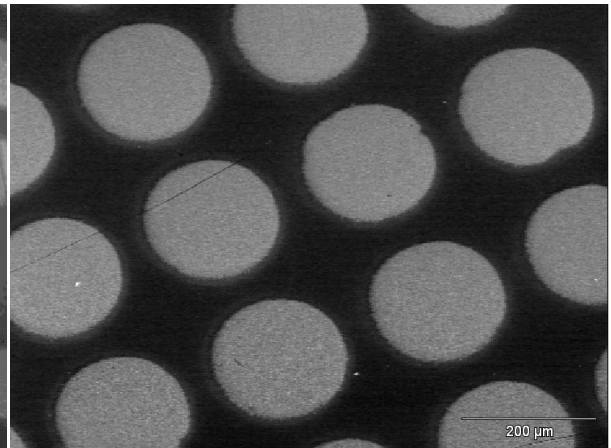
O uso de uma máscara metálica dispensa o uso de um polímero PMMA. O processo é direto, a partir da deposição do metal catalisador sobre o substrato obstruído pelas máscaras metálicas. A litografia de ilhas espaçadas criou regiões nos substratos com o metal catalisador, conforme o padrão da máscara. Nestas regiões foram crescidos os nanofios de ZnO, figura 4.14. O espaçamento entre cada nanofio individual é similar ao espaçamento da litografia por floresta densa. Assim, temos ilhas espaçadas, com o seu núcleo denso, repetindo essas ilhas densas por todo substrato.

As máscaras possuem espaçamento simétrico, mas, como a deposição do metal catalisador é feita por evaporação térmica, a distância da fonte de evaporação deformou

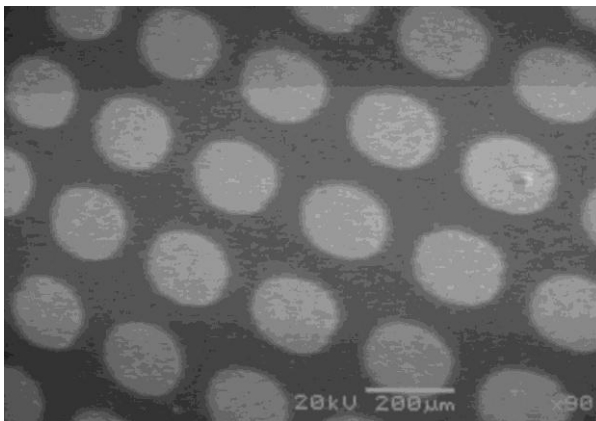
algumas ilhas, figura 4.14 MSG e MSH. Outro tipo de deformação foi verificado na amostras MSD, da mesma figura, onde a máscara, que é uma grade, apresenta um desvio natural em sua trama, ver figura 3.10 e 4.14.



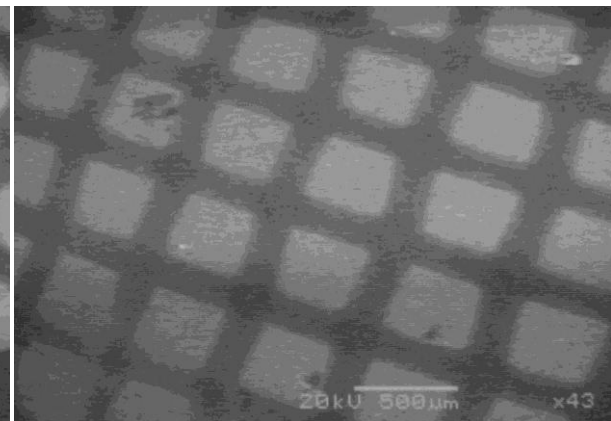
MSA



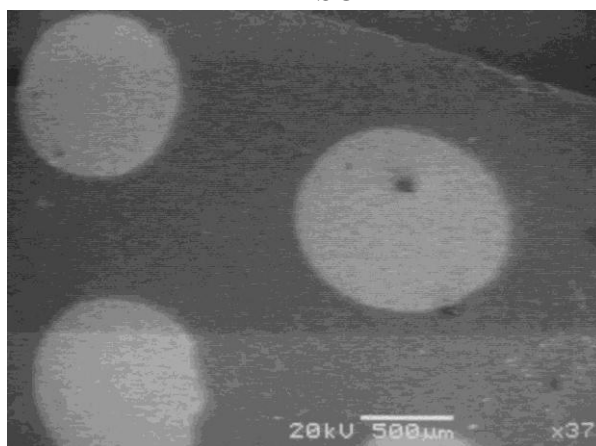
MSB



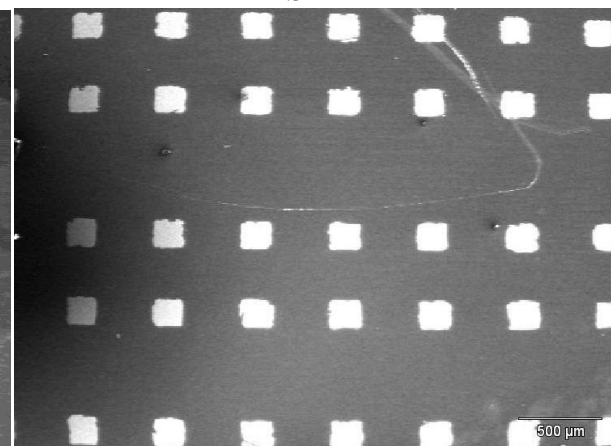
MSC



MSD



MSE



MSF

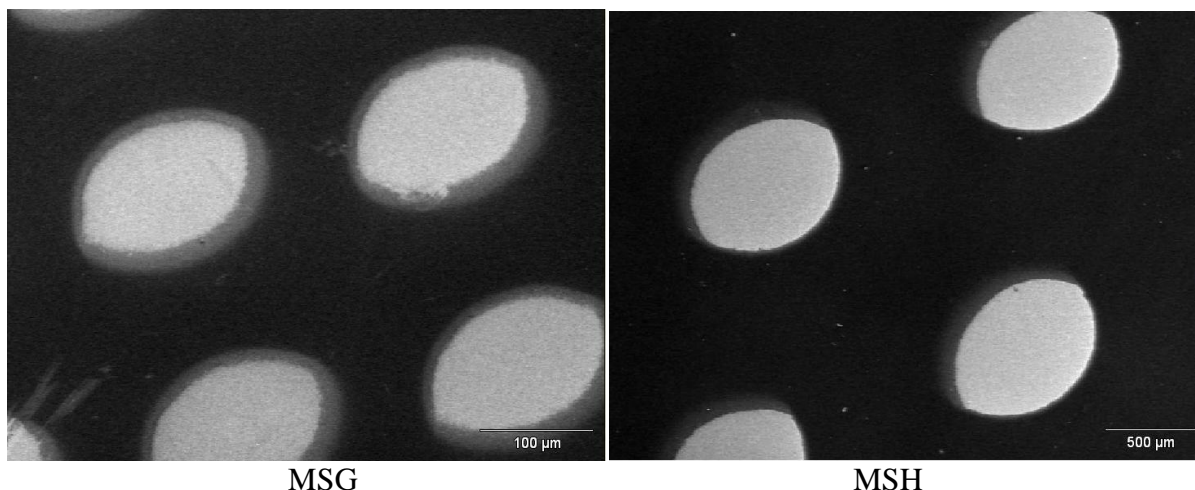


Figura 44.14: Ilhas Espaçadas para as máscaras físicas MSA, MSB, MSC, MSD, MSE, MSF, MSG e MSH. Os nanofios de ZnO foram crescidos com espaçamento denso dentro de cada ilha individual.

O uso de máscaras físicas nos substratos permitiu fazer a litografia para o crescimento dos nanofios de ZnO de forma eficiente. Os substratos ficaram com o mesmo padrão de ilhas por toda a amostra, padronizado pela litografia. Não houve situação em que se criaram emissores indesejados, pois as amostras não sofreram defeitos em sua manipulação, como por exemplo, arranhões, tal como freqüentemente acontecia nas amostras que usamos PMMA. O tamanho médio de cada ilha tem a mesma área que uma litografia ocupa, feita com micro-feixe, sobre algumas das amostras (ver secção 4.3.2). Assim, formando ilhas de emissores de ZnO por toda a superfície da amostra.

4.3.2 Crescimento de Nanofios de ZnO com Litografia de Matrizes

O crescimento localizado para os espaçamentos em matrizes, figura 4.15, usou uma máscara polimérica (PMMA). As espessuras da camada usada de PMMA foram de aproximadamente 25 nm e 80 nm. O polímero foi sensibilizado com o micro-feixe de íons, cujo tamanho médio utilizado foi de 2 µm x 2 µm. Com uso do feixe de íons foi possível fazer uma matriz com pequenas ilhas de 12 µm diâmetro, que também tem sua área densa de

emissores. Na figura 4.15, apresenta-se a amostra FED_07, feitas com o uso do MEV em diferentes magnificações e inclinação de 30°.

O uso do micro-feixe de íons é limitado pelo tamanho do diâmetro do seu feixe, assim, a menor ilha, no espaçamento por matrizes, é de 2 μm x 2 μm . Em média, a menor ilha apresenta o próprio tamanho do feixe, sem considerar os efeitos de sobreposição do feixe sobre a amostra (ver figura 3.3 – ‘d’, ‘e’ e ‘f’). Na figura 4.15 podemos ver uma amostra de nanofios crescida através do uso de litografia por micro-feixe iônico. Nesta amostra, foram expostas 9 áreas, cada uma constitui uma matriz 11x11. A dimensão de cada uma das 9 áreas expostas é similar à obtida para 1 quadrado pela técnica de litografia por máscara física, com a máscara MSF (figura 4.14). No caso da amostra FED_07 (figura 4.15), cada quadrado é dividido em pequenas partes proporcionais. Cada divisão é uma ilha, pertencente à matriz, que no caso da amostra FED_07 é uma matriz com 11x11 ilhas (121 ilhas).

A máscara, com referência ao arquivo em bitmaps, tem uma resolução da matriz de 256 x 256 pixels. Usamos sempre uma dose de 100 Q para sensibilizar o polímero e uma sobreposição do feixe de 50%. Portanto, ao ”desenhar” dois pixels com o feixe, sem sobreposição, é feito um pixel e se desloca a distância equivalente ao seu diâmetro (um pixel). Mas, usando a sobreposição, o feixe faz um pixel e desloca somente 50% do seu tamanho, sobrepondo os outros 50% no pixel anterior. A sobreposição do feixe é usada, pois, devido ao fato do feixe ser gaussiano, a intensidade no centro é maior do que na periferia. Assim, para cada 8 pixels sensibilizados, outros 16 pixels não são sensibilizados. Como as ilhas têm em média 12 μm de diâmetro e a distância entre as ilhas da matriz em média é a mesma, fica evidente que houve a sobreposição do feixe, após a litografia. As amostras que ficaram com as melhores exposições ao feixe, foram as com um espaçamento 2x maior do que a área marcada (pixel exposto X espaço; exemplo: 1x4, 2x8, 4x16).

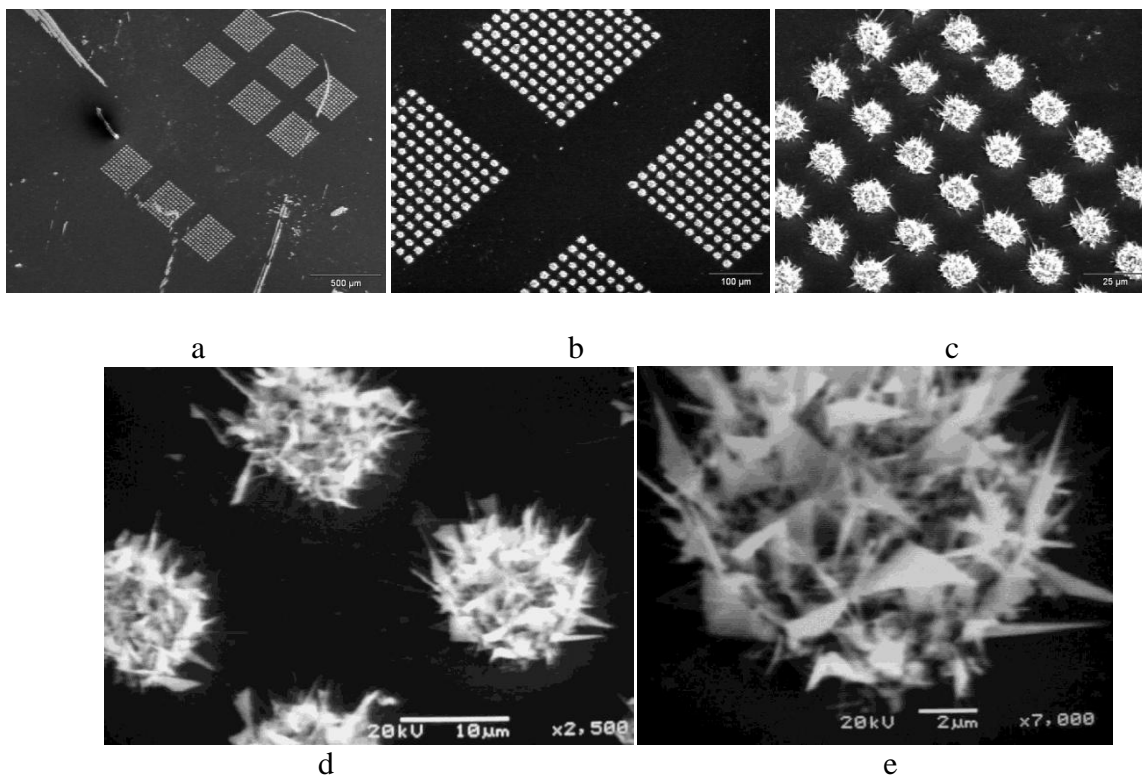


Figura 45.15: Litografia de matrizes feita com máscara polimérica, sendo sensibilizado com feixe de íons (amostra FED_07), nove litografias com espaçamento 8x16. Zoom em diferentes pontos da amostra.

4.3.3 Influência da Temperatura

A influência da temperatura no crescimento dos nanofios é complexa, ela afeta três parâmetros importantes: o tamanho da gotícula do metal catalisador (figura 2.9), a quantidade de vapor condensada (figura 2.10) e determina também o tamanho da superfície difundida pelo vapor do material absorvido [DALAL, 2006]. A comparação entre as deposições 62, 63, 64 e 65 (linha 1, 2, 3 e 4 respectivamente, da figura 4.16), foi usada para verificar a influência da temperatura no crescimento dos nanofios de ZnO, ver também a tabela 4.2 (todos os substratos são de silício/ITO).

Para os substratos crescidos na deposição número 65 (quadro vermelho da figura 4.16), com a pressão de deposição constante em 8 mbar e fluxo de gás constante em 30 sccm (tabela 4.2), verificamos a tendência em diminuir a densidade dos emissores, a medida que a

temperatura dos substratos diminui. A amostra 269 (figura 4.16) destaca outras características, a diminuição do comprimento e o aumento no diâmetro dos fios com a diminuição da temperatura da amostra. A amostra 267 tem um diâmetro médio de 110 nm, 268 possui 120 nm e a 269 tem 160 nm (apesar de mostrar alguns fios com diâmetro de 75 nm, bem como nas demais deposições). O comprimento médio dos fios ficou entre 4 – 6 μm , 1,7 – 3 μm e 0,5 – 1,8 μm , seguindo a respectiva ordem de deposição. Assim, constatamos que a variação da temperatura, para pressão e fluxo constante, influencia diretamente nas características de densidade, comprimento e diâmetro dos fios. Quando a temperatura é mais baixa, menor é a densidade das sementes catalisadoras de Au, e maior é o diâmetro das mesmas, tornando os fios crescidos mais espessos e menos densos. Por outro lado, as regiões de mais baixas temperaturas (700 a 500 $^{\circ}\text{C}$) apresentam menor quantidade de vapor de Zn e, por tanto, menor é o comprimento dos fios. Embora na figura 4.16 apresentemos apenas quatro amostras, o perfil criado nos substratos, com a mudança da temperatura, se segue pelas outras amostras.

Tabela 7.2: Parâmetros de crescimento para as deposições com fluxo de gás constante

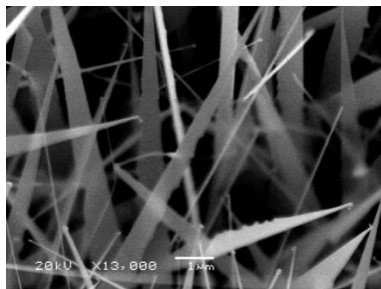
Deposição	Amostras	Pressão de deposição (mbar)	Fluxo de gás (sccm)	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
62	CTL_09	2	30	870
	262	2	30	854
63	263	4	30	882
	CTL_10	4	30	870
	264	4	30	854
64	265	6	30	881
	CTL_11	6	30	871
	266	6	30	858
65	267	8	30	882
	268	8	30	870
	269	8	30	854

— 30 sccm —

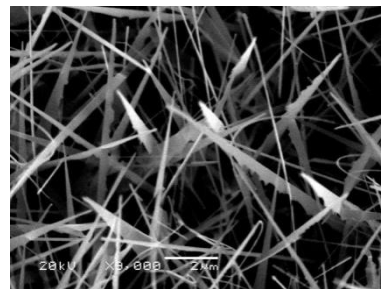
6



2 mbar

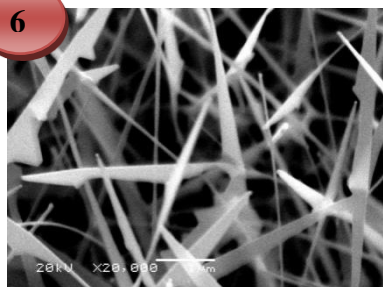


CTI_09

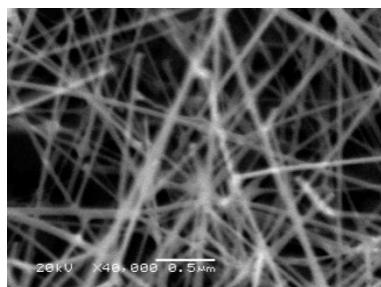


262

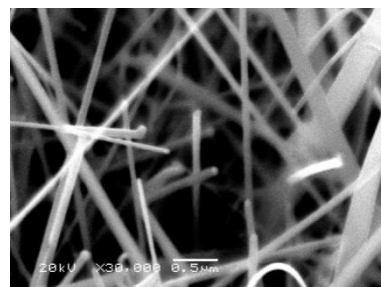
6



263 - 4 mbar

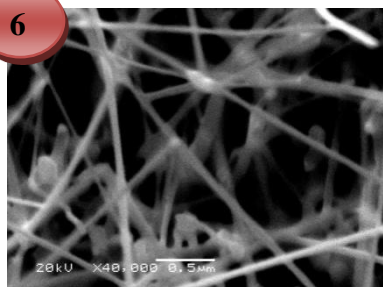


CTI_10

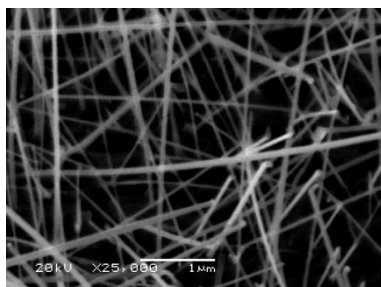


264

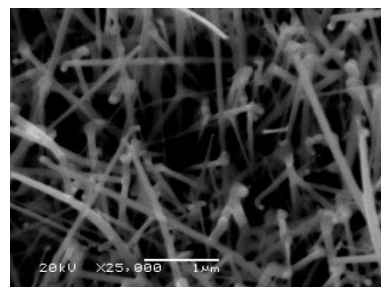
6



265 - 6 mbar

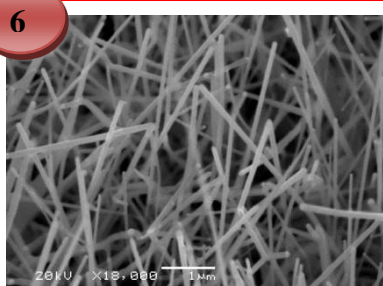


CTI_11

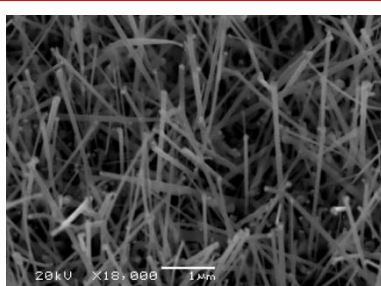


266

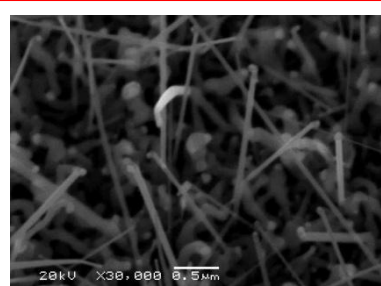
6



267 - 8 mbar - 882 °C



268 - 870 °C



269 - 854 °C



Figura 46.16: Imagens de diferentes tipos de deposição com fluxo constante de 30 sccm. A pressão de deposição é crescente de cima para baixo (quadro verde). A temperatura de deposição é crescente da direita para esquerda (quadro vermelho).

4.3.4 Influência da Pressão de Deposição

A influência da pressão de deposição é um dos parâmetros mais críticos, pois ele altera as características de comprimento, diâmetro, densidade e morfologia dos fios, tal como observado na figura 4.16 (quadro verde), para as amostras 263, 265 e 267 (pressão crescente, de cima para baixo). Esta série de amostras foi crescida a temperatura constante de 881 °C e com fluxo de gás de 30 sccm. Ao aumentar a pressão de deposição de 4 para 6 mbar, é possível observar que a morfologia dos nanofios de ZnO se altera de tipo Grama para uma estrutura Espaguete. E, aumentando a pressão de deposição para 8 mbar, a morfologia dos nanofios é alterada para a estrutura Fios Desalinados, amostra 267.

Analisando as amostras da figura 4.16, observa-se a tendência de modificação das morfologias com a variação da pressão, para as diferentes faixas de temperatura e fluxo de gás. A amostra 262 tem um perfil da amostra 263. A amostra 265 segue o perfil das amostras CTI_10 e 264. A amostra 267 apresenta a estrutura de interesse deste trabalho, pois possui o perfil de cátodo com melhor emissão de elétrons.

Segundo YE, 2005, em baixas pressões, temos uma supersaturação do vapor para ligações secundárias e a diferenciação nas morfologias de crescimento. Para DALAL, 2006, zonas de baixa pressão proporcionam alto nível de vapor de Zn e processos de supersaturação. Tais alterações nos níveis de vapor podem ser causados pela evaporação de mais pó precursor de ZnO/C_(grafite) a baixa pressão, determinada após o término da deposição pela medida de peso do pó que restou no cadinho. Uma grande quantidade de vapor, a baixa pressão, favorece o crescimento de nanoestruturas maiores, ou seja, com maior área e sob efeitos de nucleações secundárias, como no caso das estruturas tipo Folha. Se, além da baixa pressão, tivermos alta temperatura, os processos de difusão de espécies energéticas serão favorecidos, tornando o crescimento rápido e, em diferentes direções, favorecido.

4.3.5 Influência do Fluxo de Gás

O gás que passa no tubo, no momento da deposição, é um ar sintético, com 21% de oxigênio. O reator de deposição é constituído por um sistema aberto de fluxo controlado. Uma bomba mecânica rotatória é conectada a uma das extremidades do tubo e o gás entra através da outra (figura 3.12). Sendo mantidas a pressão de deposição e a temperatura constantes, o fluxo de gás se torna importante, pois o oxigênio participa diretamente da reação de formação das estruturas de ZnO (ver equações de 2.13 até 2.16). Variações nas concentrações de oxigênio provocam mudanças na reoxidação do Zn, no momento de formar o nanofio, tendo um papel importante na morfologia [SONG, 2005]. Foram feitas comparações (figura 4.17) entre as deposições 54, 67 e 70 – linha 1, 2 e 3 respectivamente da figura 4.17 – (ver a tabela 4.3), para verificar a influência do fluxo de gás no crescimento dos nanofios de ZnO. Também foram usadas amostras com substratos de silício/ITO.

Foi utilizada uma pressão de deposição de 3 mbar para as três deposições. A temperatura ficou na faixa de 882 – 851 °C, dispostas em colunas, na figura 4.17. Variamos o fluxo de 20 a 70 sccm. Ao compararmos não apenas as deposições da figura 4.17, mas as deposições da figura 4.16, fica evidente que a mudança do fluxo de gás tem maior semelhança a mudança na temperatura. Mas, a região onde cresceram os nanofios com o melhor alinhamento, também é deslocada com a mudança no fluxo. Passando de uma morfologia de nanoestruturas largas para finas (amostra 242), mas desalinhadas; chegando aos nanofios com o melhor alinhamento (amostra 273) e finalizando com a diminuição completa da deposição dos nanofios (amostra CTI_20), como visto no quadro azul da figura 4.17.

Vemos que, quando o fluxo é aumentado, a relação O_2/Zn é aumentada também, favorecendo o crescimento de estruturas nas regiões de mais altas temperaturas. Isso deve-se ao fato de existir grande quantidade de vapor de Zn para ser reoxidado nessas regiões [DALAL, 2006]. Sendo assim, as outras regiões de temperatura mais baixas são afetadas,

podendo-se criar zonas com ótica relação Zn/O₂ e ideais para o crescimento de fios alinhados. Podemos atribuir o aumento do fluxo de O₂ à criação de um ambiente favorável para a oxidação do vapor de Zn. O carbono supersaturado também não pode ser desprezado, pois, ele tem uma influência nas reações, afetando a morfologia de crescimento dos fios.

Tabela 8.3: Parâmetros de crescimento para as deposições com pressão constante, aumentando a temperatura e o fluxo de gás (para diferentes deposições).

Deposição	Amostras	Pressão de deposição (mbar)	Fluxo de gás (sccm)	Temperatura (°C)
54	242	3	20	880
	243	3	20	867
	245	3	20	851
67	273	3	50	881
	274	3	50	869
	275	3	50	853
70	CTI_20	3	70	882
	CTI_22	3	70	854

— 3 mbar —

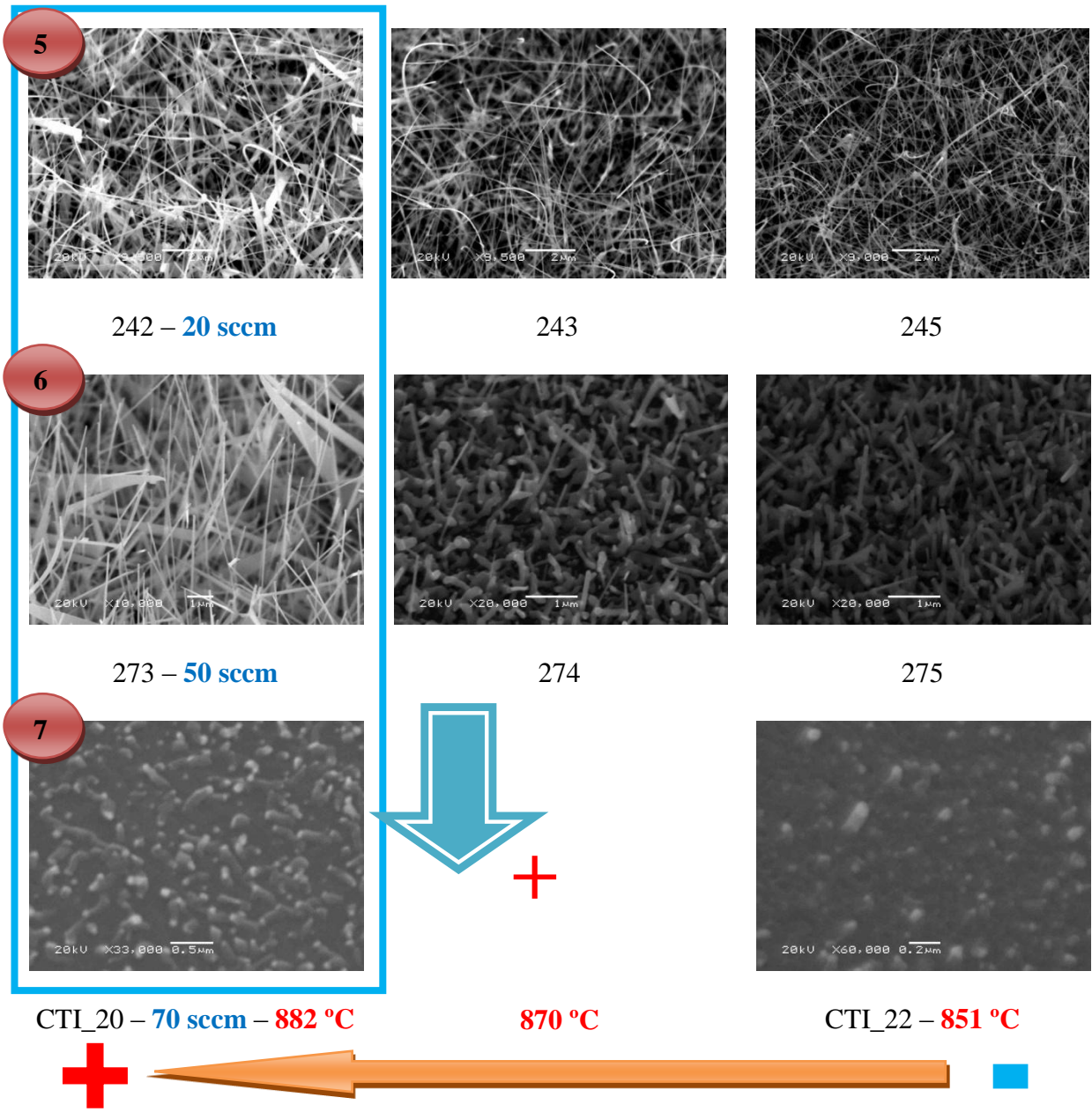


Figura 47.17: Imagens de diferentes tipos de deposição com pressão constante de 3 mbar. O aumentando da temperatura é da direita para a esquerda, e o fluxo de gás é de cima para baixo – quadro azul – para diferentes deposições.

4.3.6 Caracterização das Amostras por Difração de Raios-X e TEM

A difração de raios-X, visto na figura 4.18 (a), demonstra a produção de nanofios de ZnO com alta qualidade cristalina. O espectro apresenta dois picos intensos relativos ao ZnO orientado na direção 0001, bem como outros dois picos relacionados com o substrato de

safira. O crescimento dos nanofios verticalmente alinhados é epitaxial à safira. Na figura 4.18 (b), pode-se observar a estrutura atômica de um nanofio de ZnO através do uso da técnica de microscopia eletrônica de transmissão em alta resolução. A partir da análise dos planos do cristal, é possível observar uma configuração tipo zig-zag, típica de uma rede hexagonal. Tal observação é confirmada através da figura de difração inserida no canto direito superior da imagem. A estrutura cristalina apresenta poucos defeitos, tal como indicado pelos *spots* de difração arredondados.

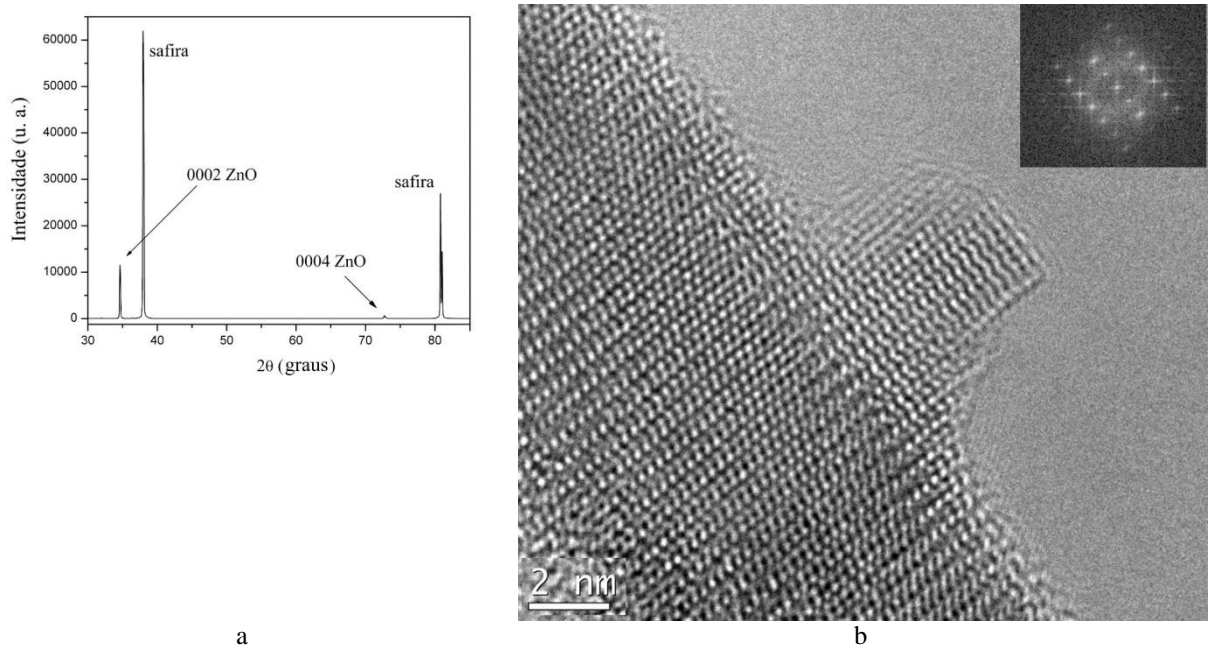


Figura 48.18: Difração de raios-X (a) de nanofios verticalmente alinhados e imagem de alta resolução da borda de um nanofio por MET (b), figura de difração no detalhe.

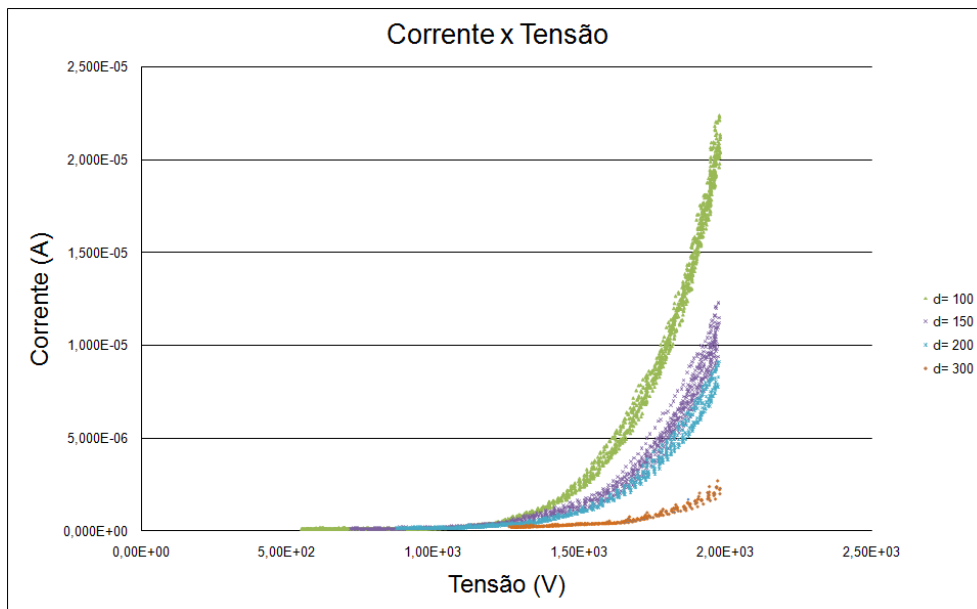
4.4 EMISSÃO DE CAMPO

4.4.1 CORRENTE ELÉTRICA PELA TENSÃO

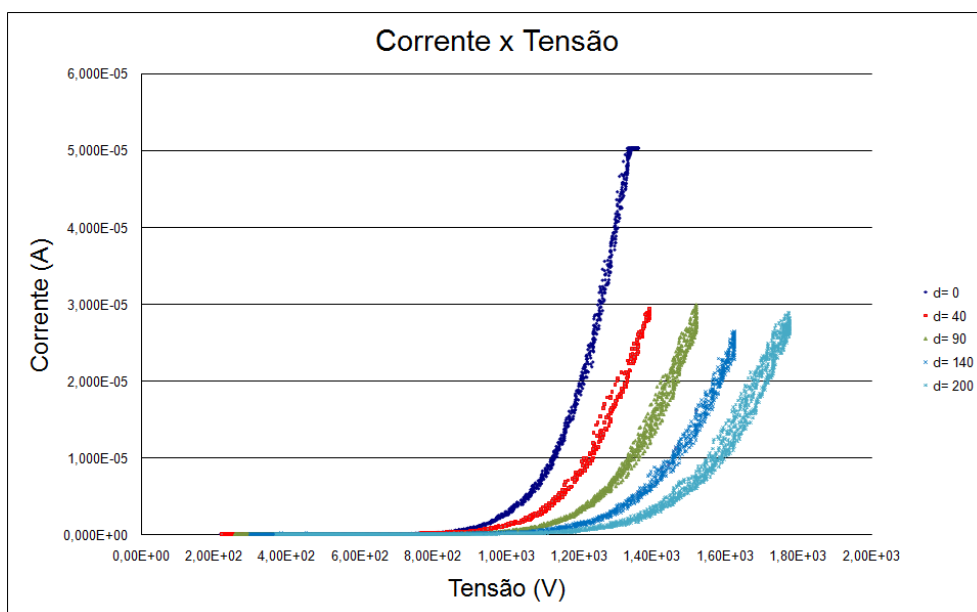
Pelo circuito elétrico da figura 3.15 – a, em dois pontos do circuito são medidos valores de tensão. O resistor R1 (1 MΩ) é ligado ao canal um, ponteira 1:1000. Assim, os dados coletados do osciloscópio para o canal um são multiplicado por 10^3 . A tensão efetiva é composta pela tensão do canal 1, multiplicada por 10^3 e subtraída pelo valor de tensão do canal dois. O resistor ligado ao canal dois, R2 (27,7 kΩ), tem a função de provocar uma queda de tensão no circuito de medida, para ser calculado o valor de corrente de emissão de campo. A corrente do circuito é então estimada, dividindo o valor de tensão do canal dois, pelo valor de resistência de R2 ($i = V2/R2$).

Os gráficos da figura 4.19 mostram os valores de corrente de emissão para as cinco primeiras amostras da tabela 4.4, considerando diferentes distâncias entre ânodo e cátodo. No gráfico (a), da figura 4.19, observa-se um “corte” no valor de tensão, devido à limitação do osciloscópio (Agilent 54624A) utilizado. O equipamento não armazena valores superiores a 2000 V, gravando um valor constante neste ponto. Esta limitação do osciloscópio não afeta os valores de corrente, nem mesmo os valores de tensão usados na seção 4.4.2, utilizadas no processo de linearização.

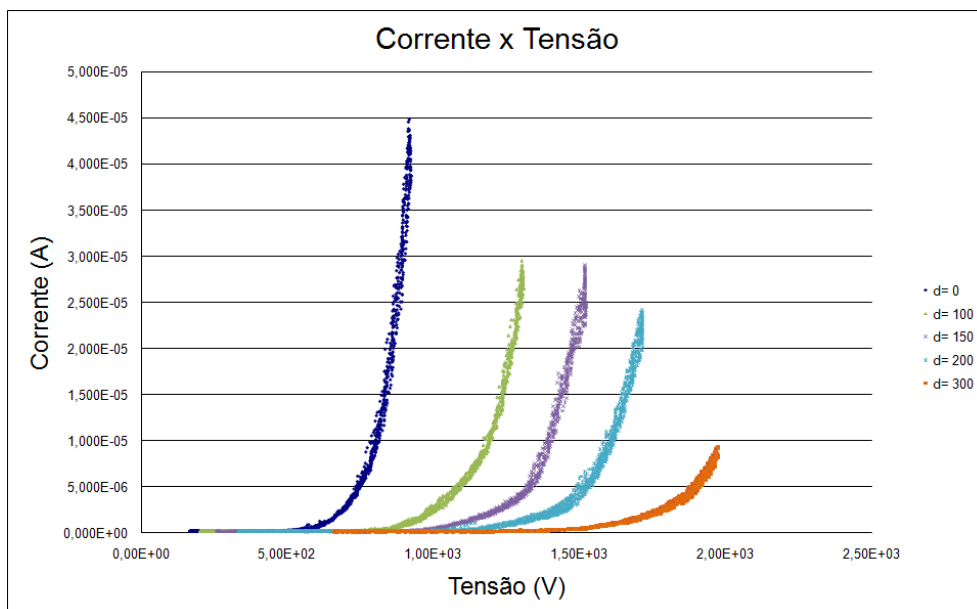
Pode-se observar, tal como na figura 4.21, que para maiores distâncias necessita-se de maior tensão para obter os mesmos valores de corrente de emissão. Em algumas amostras, tal como a CTI_38 (figura 4.19 - e), com substrato de safira, efeitos de histerese (ver figura 4.26) são observados. Nestes casos, o valor de corrente percorre um caminho diferente para os diversos ciclos de emissão. A curva da série d=200 apresenta este efeito, que pode ser um retardo na resposta da emissão por alteração no valor do sinal. Entretanto, o estudo deste fenômeno não é o foco deste trabalho e investigações mais detalhadas são necessárias.



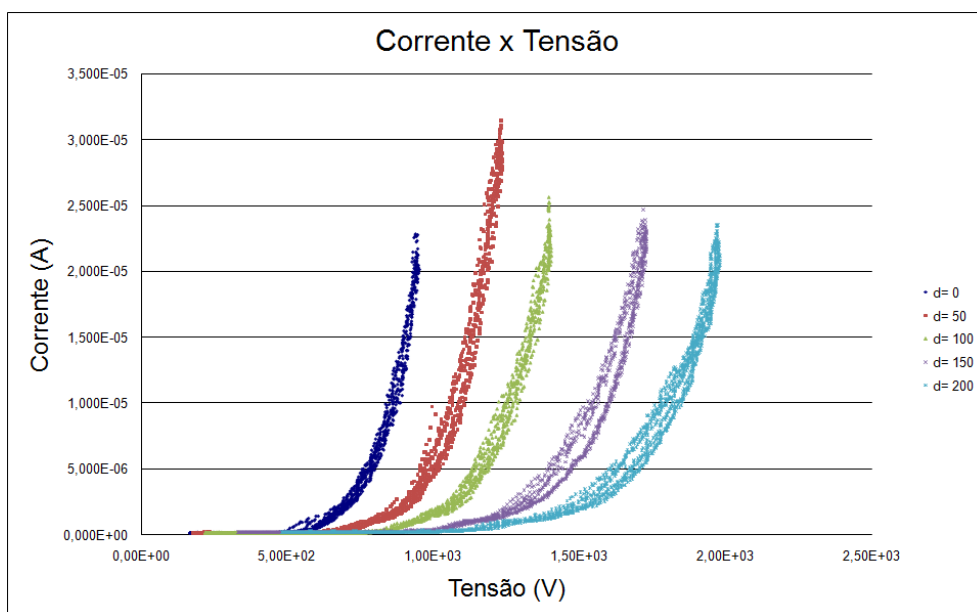
(a) Amostra CTI_31 - ITO



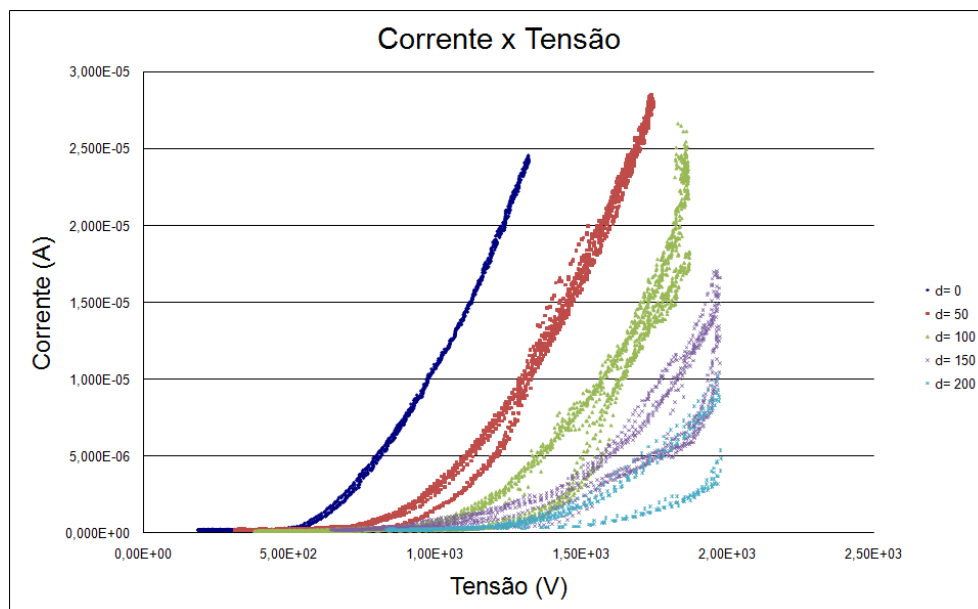
(b) Amostra CTI_16 - ITO



(c) Amostra MSH_02 – Si <1,0,0>



(d) Amostra MSG_04 – I – Si <1,0,0>



(e) Amostra CTI_38 - Safira

Figura 49.19: Gráfico da corrente de emissão pela tensão, para as cinco amostras com menor tensão aplicada pela menor distância entre ânodo e cátodo.

4.4.2 LINEARIZAÇÃO DA TENSÃO APLICADA PELA DISTÂNCIA

No processo de medida, a distância d_0 é a distância entre o ânodo e o cátodo, ver figura 4.20 – a. Tal distância é arbitrariamente ajustada no início do experimento, tornando-a menor possível. Esse ajuste é realizado manualmente, evitando-se o contato, e, por conseguinte, um possível curto-circuito. Dessa forma, o experimento de emissão de elétrons por campo é iniciado e sucessivas curvas de corrente versus tensão são obtidas (figura 4.20 – d), variando-se a distância entre o ânodo e o cátodo por um incremento conhecido, no caso 40 e 50 μm (figura 4.20 – b e c). Portanto, tal distância, chamada de d_1 , será a distância d_0 mais os deslocamentos efetuados. Então, para se encontrar o valor real de d_0 , foram realizados processos de linearização dos dados coletados.

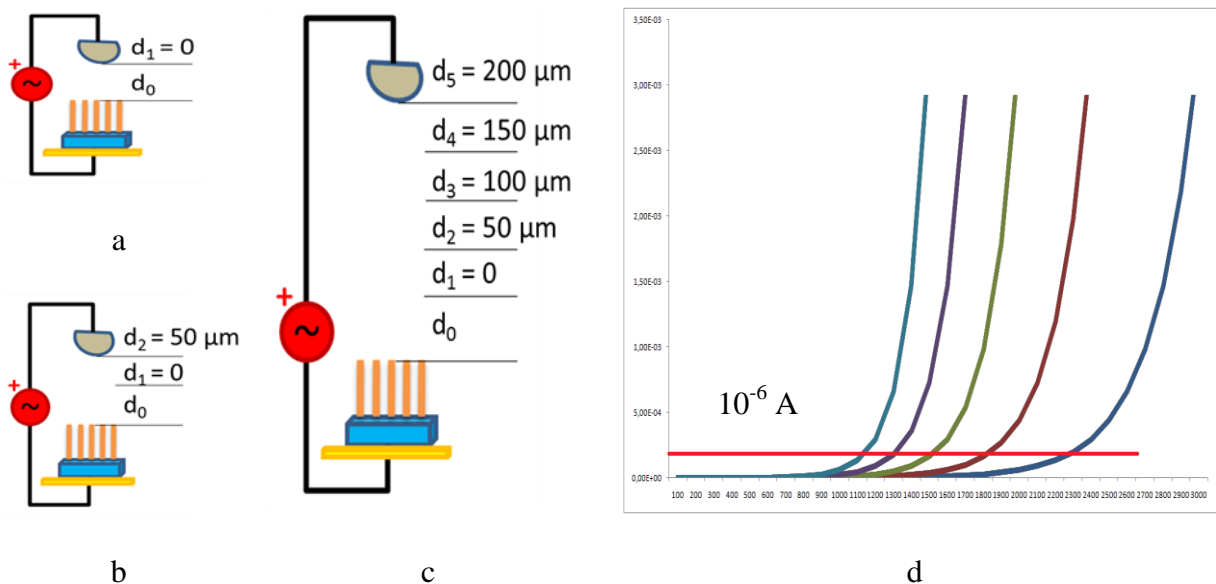


Figura 50.20: Sistemática de medidas para se determinar a distância d_0 e o valor de campo das amostras analisadas. Distância d_0 e d_1 (a), espaçamento de 40 e 50 μm (b e c) para cada ponto e determinação do campo elétrico ($\text{V}/\mu\text{m} - \text{d}$), conforme cada ponto medido.

A linearização foi obtida com uma amostragem de valores de tensões no ponto em que a corrente é $10^{-6} \text{ A} \pm 0,06$ (figura 4.20 – d). Sendo assim, definimos um valor de “threshold” para a corrente de emissão e verificamos a tensão necessária para a amostra emitir tal intensidade de corrente. Esses valores de tensão são obtidos para diferentes distâncias estimadas (d_1) ânodo-cátodo. Com os valores médios de tensão, e as distâncias estimadas para d_1 , traça-se o gráfico de V versus d (figura 4.21). A partir da equação obtida por um ajuste linear dos dados, obtêm-se o valor verdadeiro de d_0 (μm). Ele é importante para saber a distância real entre a os emissores e o ponto onde se inicio as medidas de emissão. Já a inclinação da reta fornece o valor de campo elétrico de “threshold” E_{th} (V/d), o campo necessário para que o material emita uma corrente de 10^{-6} A . Na tabela 4.4 são mostrados os valores obtidos para as amostras analisadas neste trabalho. Amostras com diferentes topografias (Densa, Ilha e Matriz) foram analisadas, tal como descritas na tabela 4.4. Em média cinco distâncias diferentes foram utilizadas para a coleta de dados. Utilizou-se

incrementos de 40 μm ou 50 μm . Para algumas amostras, um número menor de pontos (distâncias) foi utilizado, tal como explicitado no rodapé da tabela 4.4.

Tabela 9.4: Linearização da tensão aplicada pela distância para diferentes amostras, mostrando os coeficientes do ajuste linear (campo de threshold E_{th} , d_0 , coeficiente de correlação R^2 ou erro da medida) e a topografia e substrato das amostras.

Amostra	E_{th} (V/μm)	d_0 (μm)	R^2	Topografia	Substrato
CTI 31⁴	1,627	1171	0,998	Densa	ITO
CTI 16	1,786	907,1	0,998	Densa	ITO
MSH 02	3,328	599,8	0,996	Ilha	Si <1,0,0>
MSG 04 - I	3,371	608,9	0,997	Ilha	Si <1,0,0>
CTI 38	3,947	655,2	0,919	Densa	Safira
CTI 19	4,1	1100	0,992	Densa	ITO
CTI 41	4,252	1046	0,995	Densa	Safira
CTI 32³	4,326	1620	0,772	Densa	Si <1,1,1>
MSH 01	5,316	74,38	0,979	Ilha	Si <1,0,0>
CTI 13	5,362	391,8	0,976	Densa	Si <1,1,1>
MSG 03¹	5,624	735,7	0,998	Ilha	Si <1,0,0>
MSG 04 - II	5,689	263	0,999	Ilha	Si <1,0,0>
CTI 17⁴	5,717	1189	0,941	Densa	Si <1,1,1>
MSF	5,852	757,1	0,998	Ilha	Si <1,0,0>
MSA 04⁵	6,384	551,4	0,979	Ilha	Si <1,1,1>
MSG 06 - II	6,448	543,7	0,999	Ilha	Si <1,0,0>
MSB 01	6,5221	229,14	0,997	Ilha	Si <1,1,1>
MSG 06 - I²	6,5221	229,14	1	Ilha	Si <1,0,0>
CTI 14³	6,609	1228	0,997	Densa	Si <1,1,1>
MSA 01	7,107	654	0,994	Ilha	Si <1,1,1>
MSG 01	8,135	399,1	0,994	Ilha	Si <1,1,1>
FED 08	9,709	540,1	0,977	Matriz	Si <1,1,1>
MSC 01⁴	10,45	845,3	0,938	Ilha	Si <1,1,1>
FED 19³	11,64	767,8	0,997	Matriz	Si <1,1,1>
CTI 11	12,09	304,8	0,998	Densa	ITO
FED 16³	15,69	322,7	0,999	Matriz	Si <1,1,1>
FED 09³	16,54	996,2	0,999	Matriz	Si <1,1,1>

¹Amostra utilizada para o dispositivo FED. ²Apenas dois pontos medidos, ³três pontos, ⁴quatro pontos,

⁵Amostra com histerese.

A figura 4.21 mostra uma curva de linearização $V \times d$ para algumas amostras apresentadas na tabela 4.4.

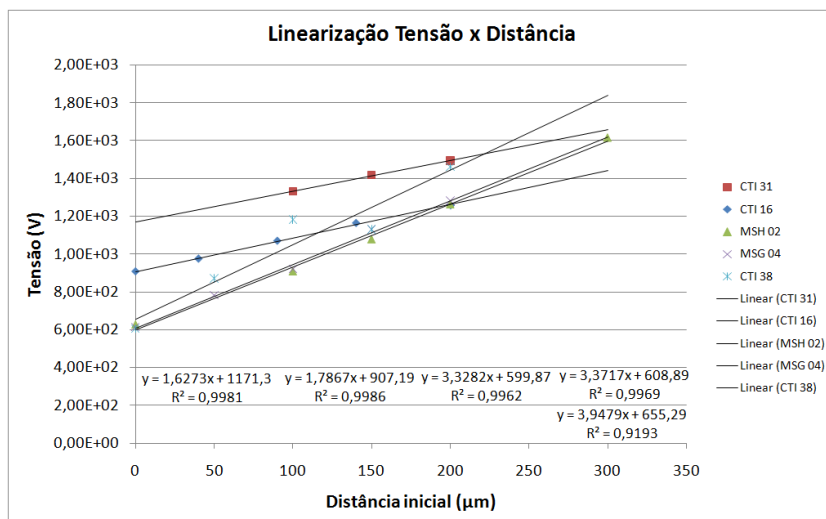


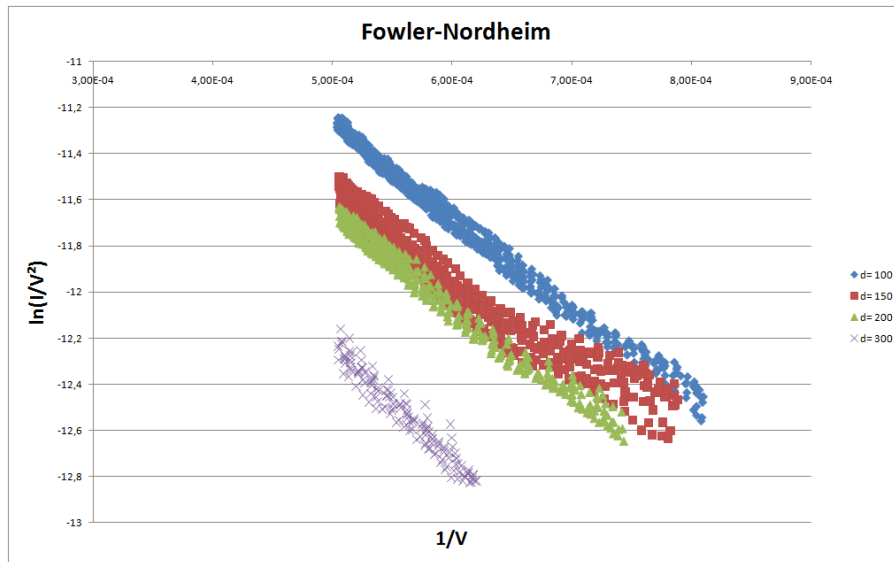
Figura 51.21: Linearização da tensão pela distância entre ânodo e cátodo.

Os valores de campo elétrico de threshold (V/d), expressos na tabela, são bastante importantes, uma vez que possibilitam a comparação da emissão de diferentes amostras. Observa-se que os substratos com ITO apresentaram o menor valor de V/d , o que é esperado, devido a maior condutividade elétrica do ITO, em relação aos demais substratos utilizados. As amostras de floresta, crescidas em substrato de safira, obtiveram um valor de campo de threshold relativamente baixo. Tal fato não seria esperado, uma vez que tais substratos são isolantes. Porém, os contatos elétricos foram feitos diretamente na superfície de crescimento do ZnO. Sendo assim, pode-se concluir que existe uma ligação elétrica não isolada entre os nanofios por toda a superfície. Tal conexão pode ser uma camada de ZnO formada na base dos fios, promovendo uma melhor condução elétrica e, sendo assim, atingindo valores relativamente baixos de campo elétrico de threshold. O espaçamento em matriz ficou com os maiores valores de V/d , contrariando as expectativas, porque esperávamos menores valores para o campo. Porém, a área ativa dessas amostras pode ser inferior do que a das demais amostras, mesmo se localmente o valor de E_{th} seja menor.

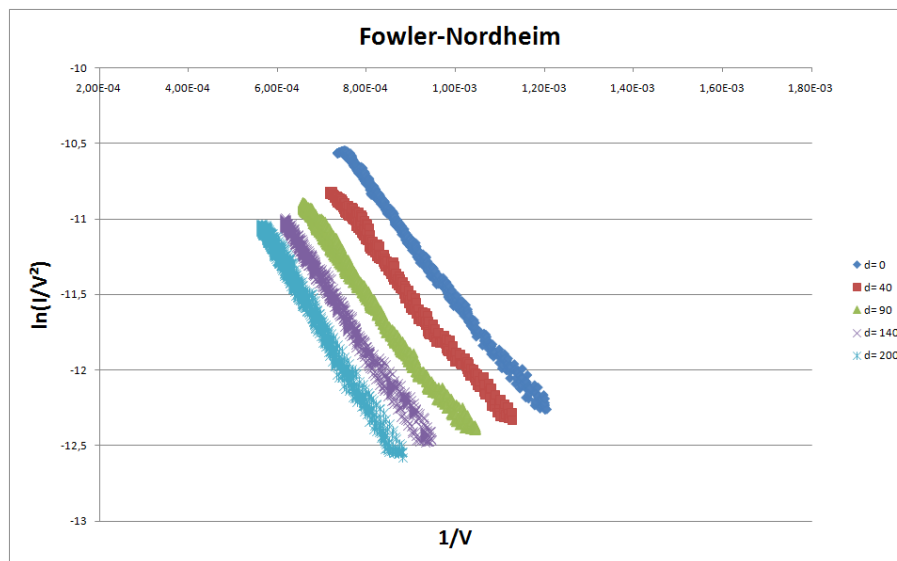
4.4.3 DIAGRAMA FOWLER-NORDHEIM

O diagrama de Fowler-Nordheim (FN) é a forma mais fácil de visualizar a emissão de elétrons. A relação $I \times V$ dos dados obtidos para a emissão se apresentará em forma de uma reta. A construção do diagrama de FN é importante para a verificação do comportamento da emissão, sendo uma maneira de verificar se tal comportamento segue a teoria Fowler-Nordheim.

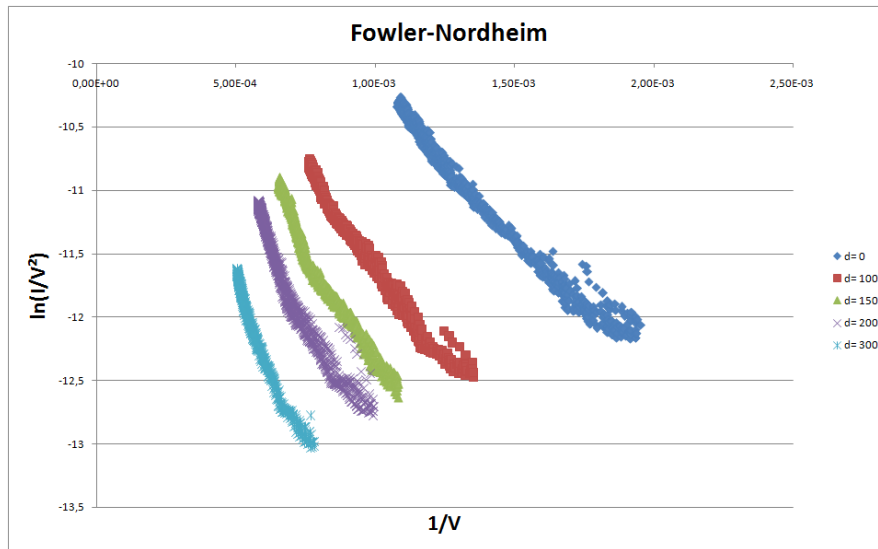
O diagrama de FN para as cinco primeiras amostras da tabela 4.4 pode ser visualizado na figura 4.22. O mesmo problema discutido na seção anterior, 4.4.1, acerca da limitação do osciloscópio, pode ser visto nos gráficos para as amostras nos gráficos (a), (c) e (e). Pode-se observar que a maioria das curvas apresenta um comportamento linear, tal como previsto pela teoria de FN. Contudo, o comportamento para mais baixas tensões, correspondendo a uma zona de maior $1/V$, pode apresentar uma diferença de inclinação da curva. Tal fato poderia ser explicado por um comportamento ôhmico antes da emissão FE, no caso de emissores metálicos. Porém, no caso de semicondutores, emissões provenientes de diferentes níveis de defeitos podem explicar tais variações. Zang, 2007 observou comportamento semelhante em amostras de nanovaretas de nitrato de boro submetidas a experimentos de emissão de campo [ZANG, 2007]. Para o gráfico da figura 4.22 – e, as curvas apresentam ruídos, nos sinais capturados. Isso pode ser devido a efeitos de carregamento na amostra, visto que o substrato de safira é isolante, um efeito capacitivo entre o ânodo e cátodo (amostra).



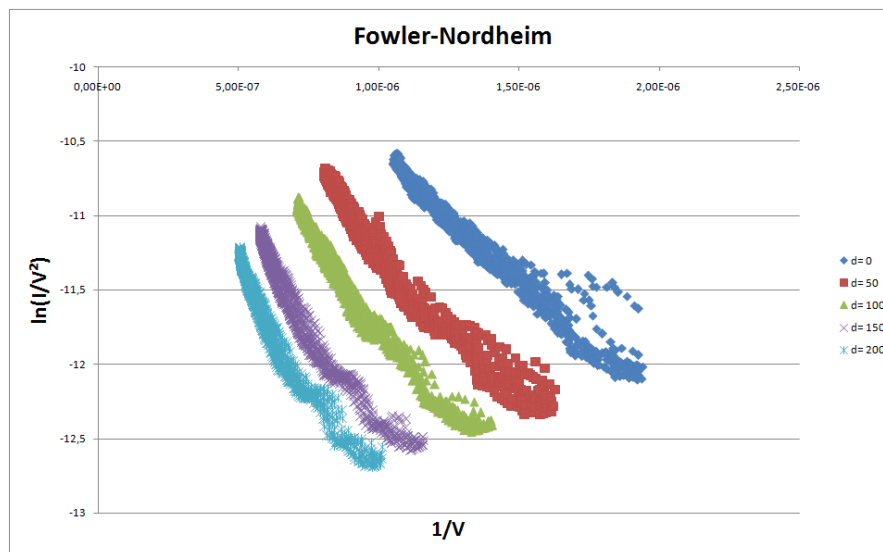
(a) Amostra CTI_31 - ITO



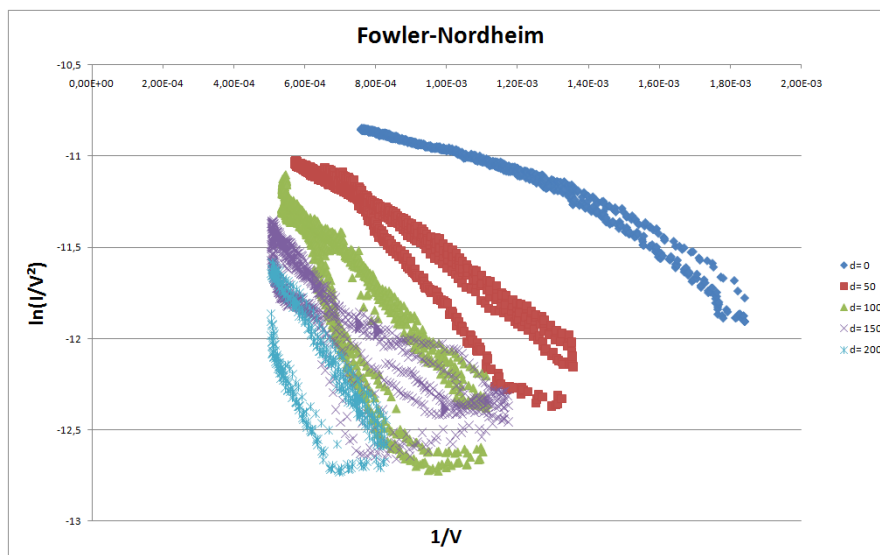
(b) Amostra CTI_16 - ITO



(c) Amostra MSH_02 – Si $\langle 1,0,0 \rangle$



(d) Amostra MSG_04 – I – Si $\langle 1,0,0 \rangle$



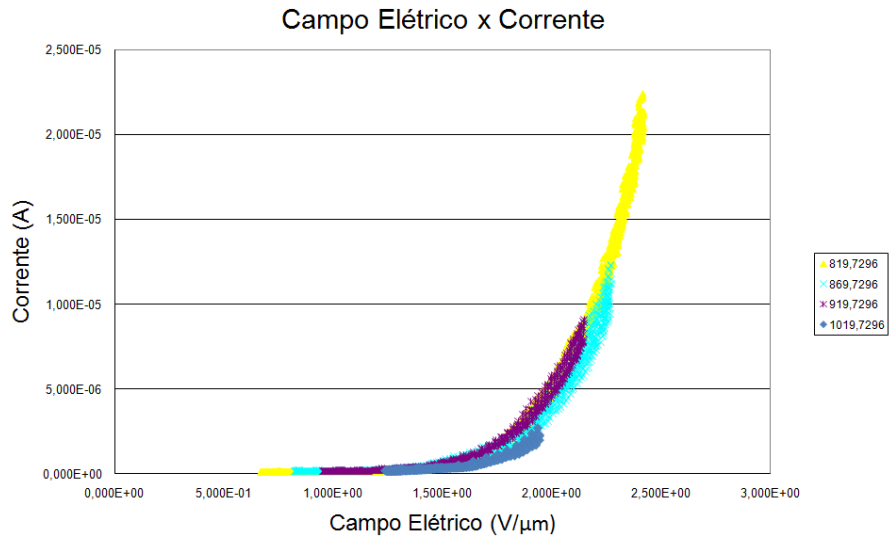
(e) Amostra CTI_38 - Safira

Figura 52.22: Gráfico de Fowler-Nordheim, para as cinco amostras com menor E_{th} .

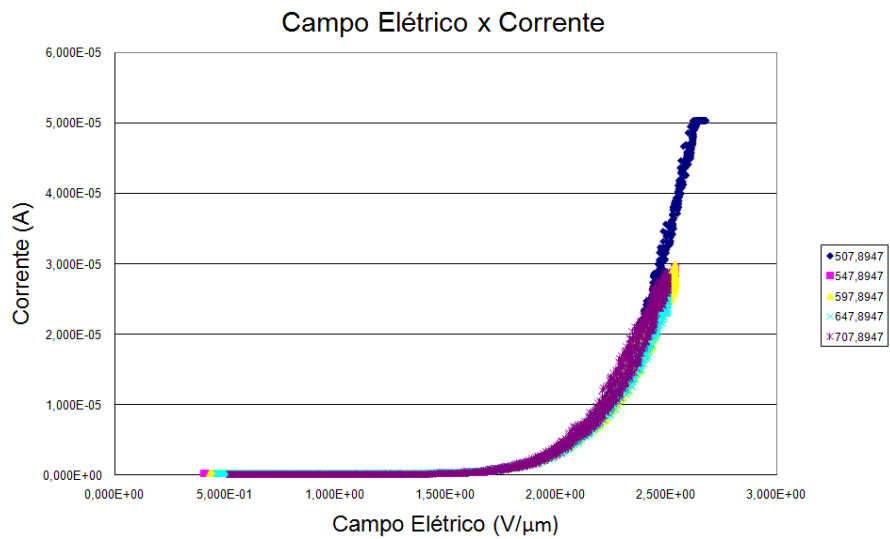
4.4.4 CORRENTE ELÉTRICA PELO CAMPO ELÉTRICO

Curvas de corrente de emissão versus campo elétrico podem ser construídas com base as distâncias ânodo-cátodo utilizadas. A figura 4.23 apresenta os gráficos de corrente de emissão por campo elétrico de algumas amostras analisadas. Comparados com os dados apresentados pela figura 4.22, as curvas da figura 4.23 apresentam superposição, tal como deveria ser ao se considerar o comportamento da emissão em função do campo elétrico, ao invés da tensão. Embora a amostra CTI_16, substrato de ITO, tenha apresentado melhor superposição dos valores de campo, observa-se, em geral, tal comportamento em todas as amostras. A não superposição pode ser devido a erro nas medições, nos cálculos ou emissores não homogêneos. Em relação a intensidade de emissão, pode-se concluir que as amostras em substratos com ITO apresentaram a maior corrente de emissão, alcançando cerca de 50 μA em um campo de $\sim 2.6 \text{ V}/\mu\text{m}$.

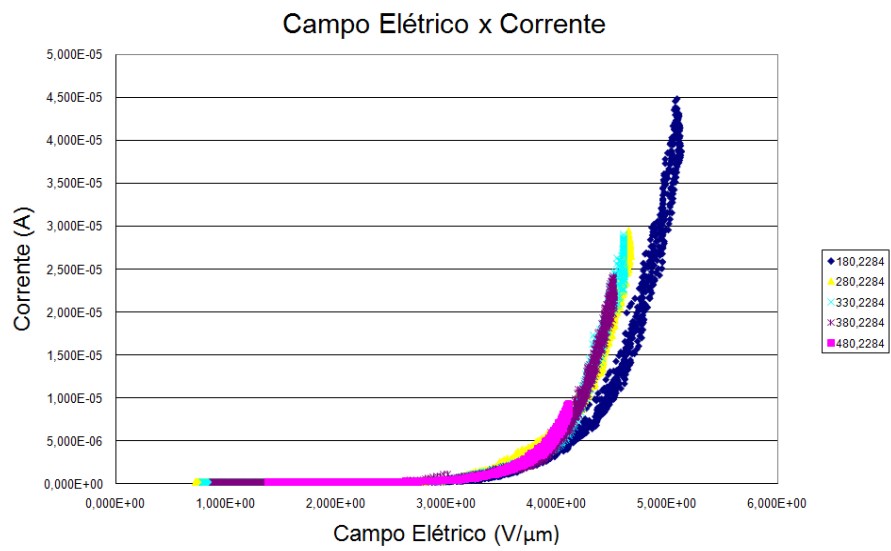
Cabe salientar que nem todas as curvas da figura 4.22 estão com o valor completo dos dados para o campo elétrico, devido a limitação do equipamento já mencionada anteriormente.



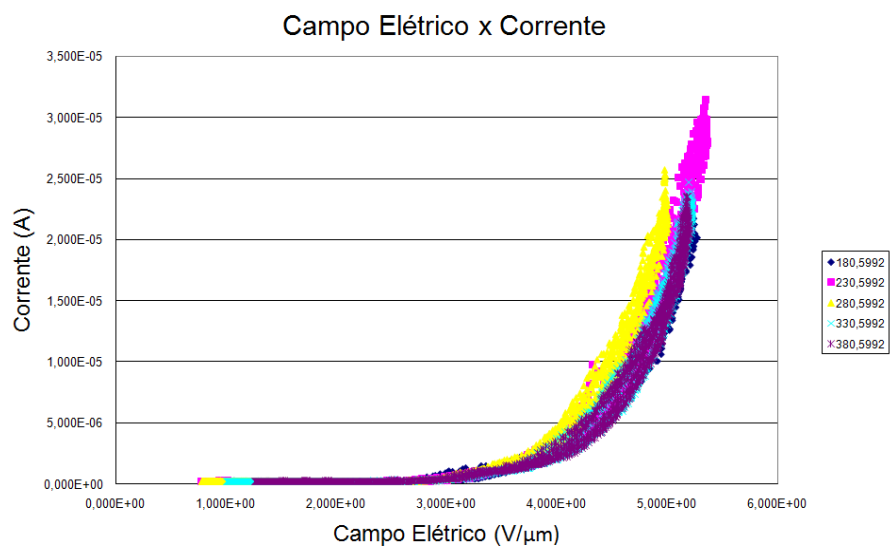
(a) Amostra CTI_31 - ITO



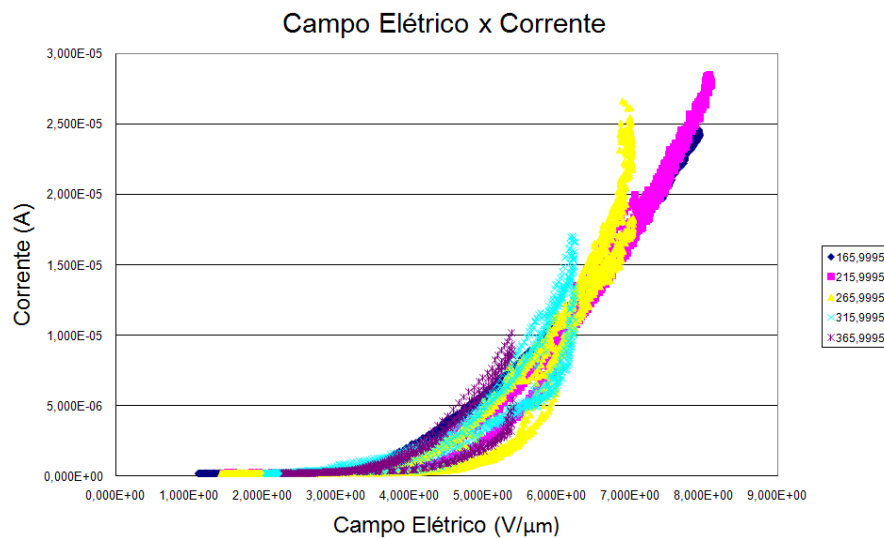
(b) Amostra CTI_16 - ITO



(c) Amostra MSH_02 – Si <1,0,0>



(d) Amostra MSG_04 – I – Si <1,0,0>



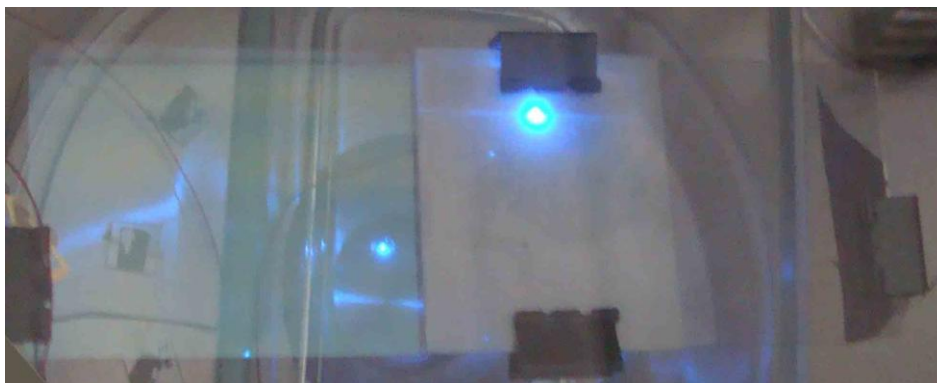
(e) Amostra CTI_38 - Safira

Figura 53.23: Gráfico da corrente de emissão pelo campo elétrico, para as cinco amostras com menor valor de E_{th} .

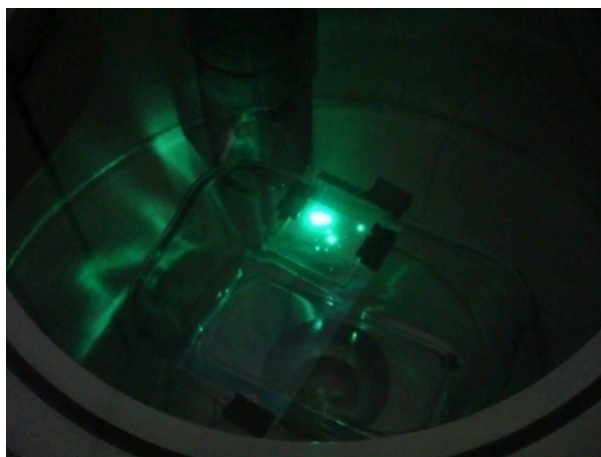
4.4.5 CARACTERÍSTICAS DOS NANOFIOS DE ZNO DURANTE A EMISSÃO DE CAMPO

Um dispositivo de emissão de campo tipo display (FED) foi montado com a amostra MSG_03. A amostra foi crescida em substrato de Si $\langle 1,0,0 \rangle$ com um padrão tipo ilha e com emissores com estrutura tipo grama. O campo elétrico de threshold é de 5,624 V/ μm . O substrato foi colado com cola prata em uma lâmina de vidro com um filme de ITO depositado. São colocados espaçadores de vidro nas extremidades para fazer o isolamento elétrico da tela de fósforo, através do qual se pode observar a formação de pontos luminosos.

Na figura 4.24 (a) temos um dispositivo FED, preso como um sanduíche (vidro/ITO/amostra/espaçadores/fósforo/ITO/vidro), onde a emissão é feita em modo diodo, assim o contato elétrico é feita na base de ITO e na tela de ITO/fósforo azul. A figura 4.24 (b) mostra o dispositivo com uma tela verde, emitindo no centro da amostra. Embora a emissão não seja uniforme, uma boa emissão na parte central é observada.



a



b

Figura 54.24: Dispositivo montado com a amostra MSG_03 em modo diodo em tela de fósforo azul (a) e em uma tela de fósforo verde (b).

Em alguns substratos ocorreu pico de corrente (spikes); a emissão não ocorre e por um curto período de tempo passa a emitir como se um arco elétrico ocorresse na amostra, entre o cátodo e o ânodo. Na figura 4.25, pode ser vista uma seqüência dos picos de corrente; em (a) não há emissão, mas ao aumentar a tensão do gerador de função, a fonte de alta tensão aumenta o potencial, e a amostra passa a emitir. Na seqüência, ocorre uma emissão descontrolada e verificam-se muitos picos de corrente, em (c). O fenômeno também ocorre sempre quando a fonte de alta tensão é ligada pela primeira vez, mas também pode está associado a um pico de tensão (glitches) da fonte de alta tensão [SEDRA, 2004]. Esses picos são nocivos para a amostra, pois danifica os emissores e pode queimar o substrato (figura 4.26 – a).

Na amostra FED_09, figura 4.26, os nanofios chegaram a emitir, mas devido aos picos de corrente a amostra ficou muito danificada. Os emissores foram vaporizados (conforme a figura 4.26 – b, c, d) e um fenômeno muito interessante ocorreu, criaram-se defeitos no substrato (figura 4.26 – c, d, e, f, i). Não se sabe ao certo os mecanismos de formação desses defeitos no Si e investigações mais detalhadas devem ser realizadas. Entretanto, cabe observar que a forma do defeito se assemelha a um emissor e sugere a passagem de corrente elétrica através dessa estrutura.

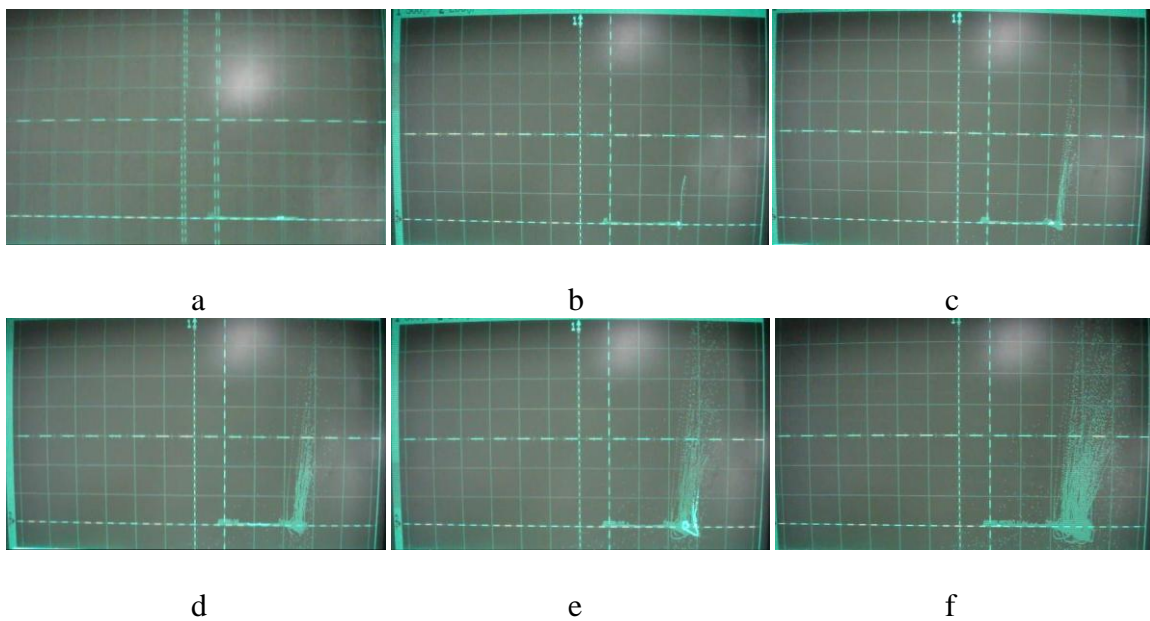
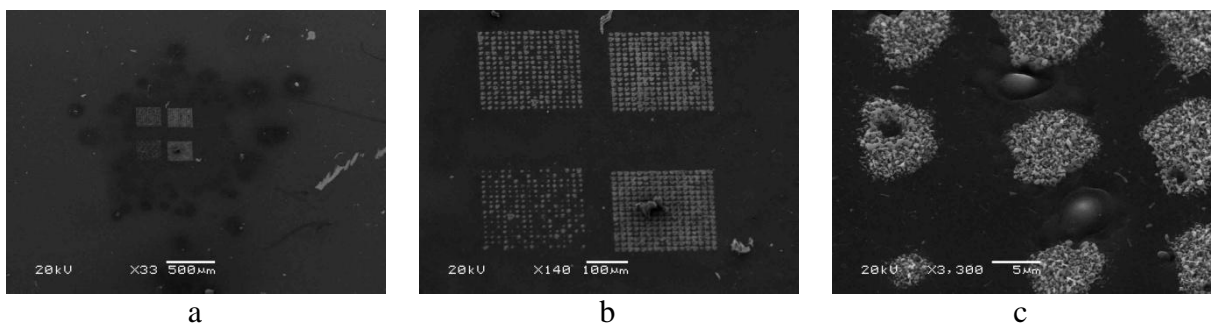


Figura 55.25: Curvas de corrente versus tensão mostrando a formação de pico de corrente (spikes) na amostra durante uma tentativa de emissão.



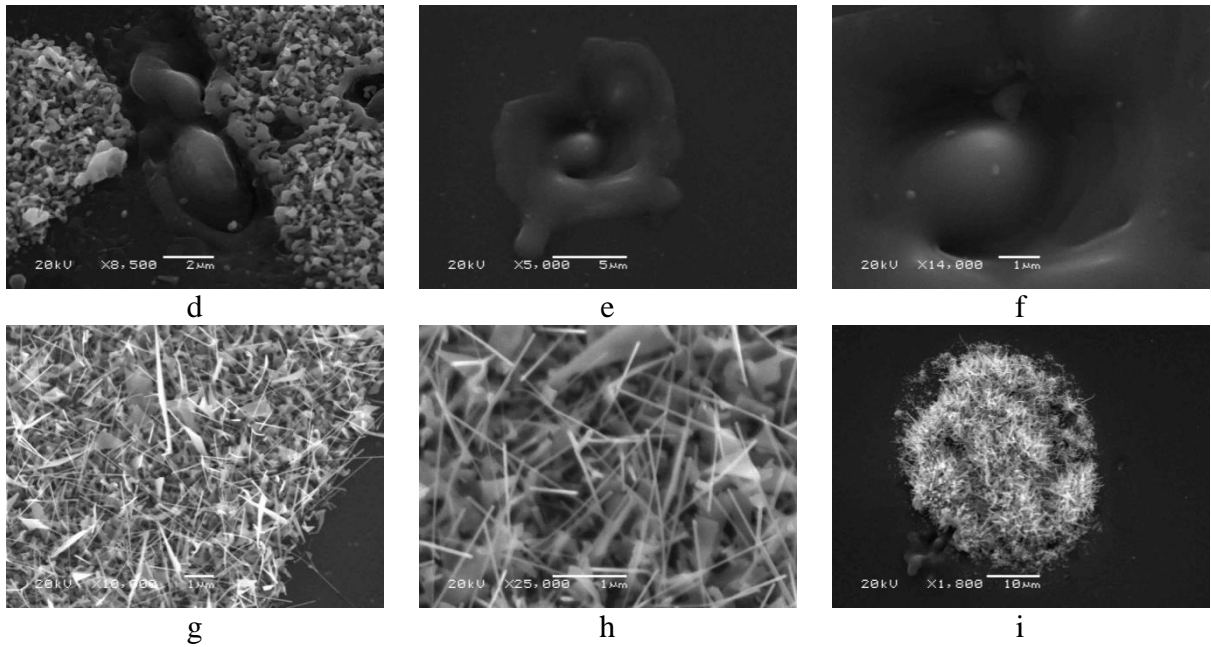


Figura 56.26: Defeitos criados (c, d, e, f, i) na amostra FED_09, depois da tentativa de medida de emissão de campo. Os emissores sofreram vaporização (b, c, d) com a corrente que passou por eles. O substrato ficou com aspecto de queimado (a). Em outro ponto, onde ocorreram defeitos na litografia, os nanofios permaneceram (g, h).

Algumas amostras apresentaram efeito de histerese, ver figura 4.27, como a amostra MSA_04. Análises mais detalhadas devem ser realizadas para melhor compreensão do fenômeno e de sua causa. Pode haver efeito de capacitância, pois o substrato é isolante.

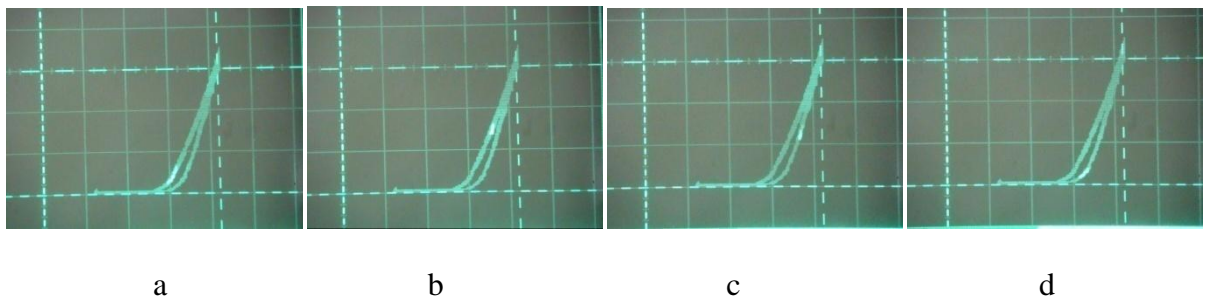


Figura 57.27: Efeito de histerese na amostra MSA_04 durante a emissão.

5 CONCLUSÕES

Neste capítulo serão abordadas as principais conclusões do trabalho, levando em consideração as contribuições do mesmo para a área em questão. No final serão apresentadas as perspectivas futuras.

5.1 EMISSÃO POR NANOFIOS DE ZNO

As principais conclusões são descritas a seguir:

i) Na otimização do crescimento dos nanofios de ZnO, foram encontradas diversas estruturas distintas, apenas variando um ou dois dos parâmetros de estudo. Ao todo, onze estruturas foram crescidas e classificadas. Foi observado que algumas amostras apresentaram misturas entre tipos de estrutura. As condições para o crescimento de nanofios, alinhados ou não, são bastante específicas.

ii) A estrutura mais adequada para a emissão de campo é a do tipo Fios Alinhados. Porém tal estrutura não foi reproduzida nos substratos de Si e ITO/Si e a estrutura tipo Fios Desalinhados (com emissores ligeiramente inclinados) foi utilizada para as análises de emissão. O alinhamento vertical dos nanofios é obtido através do crescimento epitaxial do ZnO com a safira, fazendo com que a direção de crescimento dos fios seja a (0001), tal como mostra a análise de difração de raios-X.

iii) Os processos de litografia por máscara física e por litografia por micro-feixe iônico foram bem sucedidos, possibilitando a síntese de nanofios em regiões pré-definidas das amostras. A otimização do processo de litografia por micro-feixe foi realizado com sucesso, a partir do ajuste de dose e sobreposição do feixe durante a varredura. O FIB (feixe de íons focalizados) poderia ser usado para fazer litografias em área menores e com ilhas mais

precisas, mas, não foi o foco deste trabalho. O processo de preparação da amostra é muito semelhante ao do micro-feixe iônico usado neste trabalho.

iv) As amostras de fios na configuração de matrizes não apresentaram boa emissão, conforme o esperado. Entretanto, verificou-se que a corrente foi muito intensa, vaporizando parte dos emissores. Dessa forma, a amostra apresentou emissão, mas com os emissores danificados. Picos de corrente foram visualizados. A maior parte das amostras possui quatro padrões de litografia; em média uma litografia possui $200 \mu\text{m}^2$ de área, espaçada em uma distância de $50 - 100 \mu\text{m}$. Analisando os substratos após a emissão, ficou evidente que a área danificada no substrato foi maior que a das quatro litografias, $1000 \mu\text{m}^2$. Assim, se o número de exposições for aumentado para nove ou dezesseis, poderíamos ter melhorado a emissão ou a vida útil dos emissores.

v) A emissão de campo foi melhor para amostras com ITO na configuração tipo Floresta Densa. Elas apresentaram emissão de $50 \mu\text{A}$ em um campo aplicado de $\sim 2,6 \text{ V}/\mu\text{m}$. Podemos detectar a emissão nos fios em $1,6 \text{ V}/\mu\text{m}$, considerando uma corrente de threshold 10^{-6} A . As emissões de elétrons por campo foram caracterizadas e seguem, em média, as previsões da teoria de Fowler-Nordheim. Diferenças na inclinação das curvas podem ser resultantes de emissões em diferentes níveis de defeitos do semicondutor, tal como proposto por [ZHANG, 2007]. Também pode haver variação no comprimento do emissor ou corrente de fuga.

vi) As amostras em substrato de safira tiveram bom desempenho, mesmo sendo o substrato isolante. Acredita-se que os nanofios estejam conectados em suas bases, possibilitando o contato elétrico necessário para a emissão.

vii) Variações nas emissões de amostras com mesmo substratos se devem, provavelmente, a diferenças nas estruturas dos emissores.

viii) Algumas amostras apresentaram efeitos de histerese, sugerindo possíveis alterações na característica do material. Esse efeito persistiu por mais de um ciclo ficando indefinidamente neste estado. Uma investigação mais aprofundada é necessária para a melhor compreensão deste efeito.

ix) O aumento da corrente de emissão pode ser prejudicial, diminuindo o tempo de vida do emissor. Foi verificado que, ao aumentar a corrente de emissão, vários emissores são “queimados” e outros emissores começam a emitir e assim sucessivamente, até a deterioração da amostra. Nesses casos, é necessário limitar a corrente de emissão para valores de até $50\mu\text{A}$.

x) Os gráficos da corrente emitida versus campo aplicado são muito importantes, pois eles levam em conta a menor tensão pela a menor distância na emissão. Pode-se observar que a maioria das curvas de emissão em distâncias diferentes tem o mesmo comportamento quando comparadas em função do campo, demonstrando a viabilidade do processo de linearização do campo com a distância.

xi) A comparação direta dos dados de emissão deste trabalho com dados da literatura não é trivial. Tal comparação envolve valores de densidade de corrente e uma análise mais ampla das configurações usadas nos diversos trabalhos publicados. Contudo, podemos estimar um limite inferior para a maior densidade de corrente obtida usando o cálculo da área total do ânodo ($\sim 86\text{ cm}^2$). Neste caso, teríamos uma densidade de corrente de $0,58\ \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para um campo aplicado de $\sim 2,6\ \text{V}/\mu\text{m}$. Entretanto, o ânodo utilizado é do tipo esférico e a região ativa deve estar concentrada no centro, resultando em uma área efetiva menor e, por tanto, obteríamos um valor de densidade de corrente mais elevado. Porém, mesmo o limite inferior calculado já representa um resultado relevante.

5.2 TRABALHOS FUTUROS

A otimização do sistema de crescimento dos nanofios para emissão foi bastante explorada, mas, ainda não o suficiente. Poderíamos realizar um detalhamento sistemático e utilizar outros metais catalisadores, tais como o cobre, visando otimizar o crescimento alinhado em Si e em outros substratos. O aprimoramento das técnicas de litografia para a confecção de amostras tipo Matrizes também é um ponto importante para o desenvolvimento do projeto. Todos esses pontos são importantes para obtermos processos mais reprodutíveis, visando um melhor entendimento das características da emissão de elétrons por campo. Fenômenos relativos ao comportamento do material, tais como os de histerese e de emissão via diferentes níveis de defeitos ainda devem ser explorados com mais profundidade.

5.2.1 Displays de Emissão de campo

Com a experiência adquirida poderíamos em cooperação com outros grupos, realizar análises do comportamento de emissão em dispositivos do tipo displays, visando futuras aplicações tecnológicas. Investigar as dificuldades de integração do trabalho desenvolvido com dispositivo comercial.

REFERÊNCIAS

AOKI, T.; HATANAKA, Y. e LOOK, D. C. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. **Applied Physics Letters**. 2000, V 76, n 22.

BRODIE, I. e SPINDT, C.A.. Vacuum Microelectronics. **Advances in Electronics and Electron Physics**. 1992, V 83, 1-106.

COLLI, A.; FASOLI, A.; HOFMANN, S.; DUCATI, C.; FERRARI, A. C. E ROBERTSON, J. Deterministic shape-selective synthesis of nanowires, nanoribbons and nanosaws by steady-state vapour-transport. **Nanotechnology**. 2006, V 17, 1046.

DALAL, S. H.; BAPTISTA, D. L.; TEO, K. B. K.; LACERDA, R. G.; JEFFERSON, D. A.; e MILNE, W. I. Controllable growth of vertically aligned zinc oxide nanowires using vapour deposition. **Institute of Physics Publishing, Nanotechnology**, 17, 2006, 4811–4818.

DAMIANI, F.; TATSCH, P. J. **RBS - Rutherford Backscattering Spectroscopy**. IE 607A - Medidas para Caracterização e Análise de Materiais. FEEC / UNICAMP. 2000. 27 p. Disponível em: <www.dsif.fee.unicamp.br/~furio/IE607A/RBS.pdf>. Acesso em: 30 jul. 2009.

DREXLER, Eric; Peterson, Chris; Pergamit, Gayle. **Unbounding the Future: The Nanotechnology Revolution**. 1991. New York.

FAN, Z.; CHANG, P-C.; LU, J. G.; WALTER, E. C.; PENNER, R. M.; LIN, C-H. e LEE, H. P. Photoluminescence and polarized photodetection of single ZnO nanowires. **Applied Physics Letters**. 2004, V 85, n 25.

FED Overview. [S.l.:s.n]. Disponível em: <<http://www.samsungsdi.com/contents/en/product/fed/fed.html>>. Acesso em: abr. 2009.

FOWLER, R. H. E NORDHEIM, L. Electron Emission in Intense Electric Fields. **Proceedings of the Royal Society of London**. 1928, 119 (781): 173–181.

FORBES, R.G.. **Theory of Field Electron Emission from Free-Electron Conductors**. Modern Condensed Matter Physics: Experimental Methods and Devices, and Related Topics. Proceedings of 4th Moscow International ITEP School of Physics. Academprint, Moscou, 2001, 62-83.

GASPAR, A. **Eletromagnetismo, Física Moderna**. São Paulo: Editora Ática, 1º edição, 2000. ISBN 85-080-7529-4.

GANGLOFF, L.; MINOUX, E.; TEO, K. B. K.; VINCENT, P.; SEMET, V.; BINH, V.T.; YANG, M.H.; BU, I.Y.Y.; LACERDA, R.G.; PIRIO, G.; SCHNELL, J.P., PRIBAT, D.;

HASKO, D.G.; AMARATUNGA, G. A. J.; MILNE, W.I. e LEGAGNEUX, P.. Self-aligned, gated arrays of individual nanotube and nanowire emitters. **Nanoletters**. 2004, V. 4, n° 9, 1575-1579.

HAM, H.; SHEN, GUOZHEN; C., JUNG H.; LEE T. J.; SEO S. H.; LEE C. J. Vertically aligned ZnO nanowires produced by a catalyst-free thermal evaporation method and their field emission properties. **Chemical Physics Letters**, 404, 2005, 69–73.

INSISTS on Confusing Consumers With Yet Another Display Technology. 2007. Disponível em: <<http://gizmodo.com/250626/sony-to-debut-fed-in-2009-insists-on-confusing-consumers-with-yet-another-display-technology>>. Acesso em: set. 2009.

ITO, D.; JESPERSEN, M. L. e HUTCHISON, J. E. Selective Growth of Vertical ZnO Nanowire Arrays Using Chemically Anchored Gold Nanoparticles. **ACS Nano**. V. 2, n° 10, p.: 2001-2006. Out. 2008. DOI: 10.1021/nn800438m.

ITOH, T. e SUGA, T. Force sensing microcantilever using sputtered zinc oxide thin film. **Applied Physics Letters**. 1994, V 64, n 1.

JIAO, S. J.; ZHANG, Z. Z.; LU, Y. M.; SHEN, D. Z.; YAO, B.; ZHANG, J. Y.; LI, B. H.; ZHAO, D. X.; FAN, X. W. e TANG, Z. K. ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates. **Applied Physics Letters**. 2006, V 88, 031911.

JONGE, N.; ALLIOUX, M.; DOYTCHIEVA, M.; KAISER, M.; TEO, K. B. K.; LACERDA; R.G. e MILNE, W.I. Characterization of the field emission properties of individual thin carbon nanotubes. **Applied Physics Letters**. 2004, V 85, n 9.

LAW, M.; GREENE, L. E.; JOHNSON, J. C.; SAYKALLY, R. e YANG, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. **Nature Materials**. 2005, V 4, p. 455-459.

LEE, C. J.; LEE, T. J.; LYU, S. C.; ZHANG, Y.; RUH, H. E LEE, H. J. Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature. **Applied Physics Letters**. 2002, V 81, n 19.

LEE, J. D. Grupo 12 – O Grupo do Zinco. **Química Inorgânica Não Tão Concisa**. 5° Ed. São Paulo, SP : Edgard, 1999. p. 425 – 436.

LI, S. Y.; LEE, C. Y. e TSENG, T. Y. Copper-catalyzed ZnO nanowires on silicon (1 0 0) grown by vapor–liquid–solid process. **Journal of Crystal Growth**. V. 247, p.: 357 – 362, Sep 2002.

LI, S. Y.; LIN, P.; LEE, C. Y. e TSENG, T. Y. Field emission and photofluorescent characteristics of zinc oxide nanowires synthesized by a metal catalyzed vapor-liquid-solid process. **Applied Physics Letters**. 2004, V 95, n 7.

LIAO, L.; LI, J. C.; LIU, D. H.; LIU, C.; WANG, D. F., SONG, W. Z. e FU, Q. Self-assembly of aligned ZnO nanoscrews: Growth, configuration, and field emission. **Applied Physics Letters**. 2005, V 86, N 083106-3.

LIU, X.; WU, W. H.; CAO, H. E CHANG, R. P. H. Growth mechanism and properties of ZnO nanorods synthesized by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Journal of Applied Physics**. 2004, V 95, p. 3141-3147.

MACMANUS, C.; **Sony Delays Acquisition of FED Factory**. 2008. Disponível em: <<http://www.sonyinsider.com/2008/11/05/sony-delays-acquisition-of-fed-factory>>. Acesso em: set. 2009.

MAMMANA, V. P. **Novos Processos e Configuração para Mostradores Planos de Informação**. 2000. 146 p. Tese (Doutorado em física) – Programa de Pós-Graduação em Física, Universidade de São Paulo, São Paulo.

MAMMANA, V. P. ; MONTEIRO, O. R.; FONSECA, L. R. C. Approach curve method for large anode cathode distances. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, v. 22, n. 2, p. 715-720, 2004.

MANO 1, E. B.; DIAS, M. L.; OLIVEIRA, C. M. F. Síntese de Polímeros, Iniciação Química. **Química Experimental de Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 1º edição, 2004. 190 p. ISBN 85-212-0347-0.

MANO 2, E. B.; MENDES, L. C. **Introdução a Polímeros**. São Paulo: Editora Edgard Blücher LTDA, 2º edição, 2004. 63 p. ISBN 85-212-0247-4.

MEIS - **The Medium Energy Ion Scattering Facility**. 2009. Disponível em: <<http://www.dl.ac.uk/MEIS/>>. Acesso em: set. 2009.

MILLER, John C.; Serrato, Ruben; Cardenas, Jose; Kundahl, Griffith. **The Handbook Of Nanotechnology**. 2004. EUA.

MILNE, W. I.; TEO, K. B. K.; AMARATUNGA, G. A. J.; LEGAGNEUX, P.; GANGLOFF, L.; SCHNELL, J.-P.; SEMET, V.; THIEN BINHC, V.; GROENINGD, O. Carbon nanotubes as field emission sources. **Journal of Materials Chemistry**, 14, 2004, 933 – 943.

MICROCHEM. **NANO PMMA and Copolymer**. 2001. 8 p. Disponível em: <http://www.microchem.com/products/pdf/PMMA_Data_Sheet.pdf>. Acesso em: 26 jul. 2009.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide, Fundamentals, Materials and Device Technology**. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Alemanha. P.: 1 – 70, 2009. ISBN: 978-3-527-40813-9.

MOSTRADORES por Emissão de Campo - FED. [S.l.:s.n]. Disponível em: <http://www.cti.gov.br/tecnologias/projetos/a2/PRJ02_16.htm>. Acesso em: set. 2009.

NILSSON, L.; GROENING, O.; GROENING, P.; KUETTEL O. e SCHLAPBACH, L.. **Journal of Applied Phys**. 2001, 90, 768.

PAINKILLER. **Sony exhibe uma tela FED de 19' rodando Gran Turismo a 240fps**. 2008. Disponível em: <www.planeta-informatica.com/sony-exibe-uma-tela-fed-de-19-rodando-gran-turismo-a-240fps>. Acesso em: set. 2009.

PAN, Z.W.; Dai, Z.R. e Wang, Z.L. Nanobelts of semiconducting oxides. **Science**, v. 291, p. 1947-49, Mar. 2001.

PARK, W. I.; KIM, D. H.; JUNG, S-W. e YI G-C. Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods. **Applied Physics Letters**. 2002, V 80, n 22.

PUREUR, P. Ligações Cristalinas e Geometria Cristalina. **Estado Sólido**. 1.ed. Porto Alegre: Instituto de Física da UFRGS, 2001. p. 1-32.

WEI, A.; XU, C.; SUN, X. W. HUANG, W. E LO, G.-Q. Field Emission From Hydrothermally Grown ZnO Nanoinjectors. **Journal of Display Technology**. 2008, V 4, n 1.

SEDRA, A. S.; SMITH, K. C. **Microeletrônica**. Pearson, Makron Books. 4º edição. P.: 919-926, 1095. São Paulo-SP, 2004. ISBN: 85-346-1044-4.

SONG, J. H; Wang, X. D; Riedo, E. e Wang, Z. L. Systematic Study on Experimental Conditions for Large-Scale Growth of Aligned ZnO Nanowires on Nitrides. **The Journal of Physical Chemistry B Letters**. 2005, 109, 9869.

TEO, K. B. K. **Aligned Carbon Nanotube Technology for Field Emission Applications**. 1 – 10 p, 87 - 118 p. Tese 2003, University of Cambridge, Cambridge.

TIPLER, P. A.; MOSCA, G. **Física para cientistas e engenheiros, v2: Eletricidade e Magnetismo; Ótica**. 5º ed. p. 243 – 249. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of single Crystal Growth. **Applied Physics Letters**, 4. New Jersey: Murray Hill, 1964. p. 89-90. DOI:10.1063/1.1753975.

WANG, Z.L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, 7, 26, 2004, doi:10.1016/S1369-7021(04)00286-X.

XING, X.; ZHENG, K.; XU, H.; FANG, F.; SHEN, H.; ZHANG, J.; ZHU, J.; YE, C.; CAO, G.; SUN, D. E CHEN G. Synthesis and electrical properties of ZnO nanowires. **Applied Physics Letters**. 2002, V 81, n 19.

YE, C.; FANG, X.; HAO, Y.; TENG X.; e ZHANG L. Zinc Oxide Nanostructures: Morphology Derivation and Evolution. **The Journal of Physical Chemistry B**, 42, 2005, 19758.

ZHANG, H. Z.; ZHAO, Q.; YU, J.; YU, D. P. E CHEN, Y. Field emission characteristics of conical boron nitride nanorods. **Journal of Physics D: Applied Physics**. 2007, V 40, p. 144-147.