



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ, ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ ΚΑΙ
ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Θεωρητικός Υπολογισμός Ρεύματος Εκπομπής Πεδίου Από Ανοικτούς Νανοδομήνες Άνθρακα

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννης Κ. Σημαιοάκης

Επιβλέπων : Ιωάννης Π. Ξανθάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2006



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ ΜΕΤΑΔΟΣΗΣ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ
ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

Θεωρητικός Υπολογισμός Ρεύματος Εκπομπής Πεδίου Από Ανοικτούς Νανοσωλήνες Άνθρακα

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Ιωάννης Κ. Σημαιοάκης

Επιβλέπων : Ιωάννης Π. Ξανθάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 6^η Οκτωβρίου 2006 .

.....
Ιωάννης Ξανθάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Δημήτριος Τσαμάκης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

.....
Ηλίας Γλύτσης
Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2006

.....
Ιωάννης Κ. Σημαιιάκης

Copyright © Ιωάννης Σημαιιάκης, 2006.

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All rights reserved.

Απαγορεύεται η αντιγραφή, αποθήκευση και διανομή της παρούσας εργασίας, εξ ολοκλήρου ή τμήματος αυτής, για εμπορικό σκοπό. Επιτρέπεται η ανατύπωση, αποθήκευση και διανομή για σκοπό μη κερδοσκοπικό, εκπαιδευτικής ή ερευνητικής φύσης, υπό την προϋπόθεση να αναφέρεται η πηγή προέλευσης και να διατηρείται το παρόν μήνυμα. Ερωτήματα που αφορούν τη χρήση της εργασίας για κερδοσκοπικό σκοπό πρέπει να απευθύνονται προς τον συγγραφέα.

Οι απόψεις και τα συμπεράσματα που περιέχονται σε αυτό το έγγραφο εκφράζουν τον συγγραφέα και δεν πρέπει να ερμηνευθεί ότι αντιπροσωπεύουν τις επίσημες θέσεις του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου.

Περίληψη

Ο σκοπός της διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της εκπομπής πεδίου από ανοικτούς νανοσωλήνες άνθρακα. Για το σκοπό αυτό είναι σε πρώτη φάση αναγκαία η προσαρμογή της κλασικής θεωρίας εκπομπής πεδίου από μεταλλικές επιφάνειες σε μία διάταξη εκπομπής από χοντρό, πολυτοιχωματικό νανοσωλήνα άνθρακα. Η μεθοδολογία που χρησιμοποιείται είναι αυτή της επέκτασης της θεωρίας WKB στις 3 διαστάσεις μέσω μίας ημικλασσικής προσέγγισης. Χρησιμοποιούνται επίσης προσεγγιστικές εκφράσεις για το ηλεκτρικό πεδίο έξω από το νανοσωλήνα, ενώ διερευνείται η συνεισφορά του δυναμικού από καθρεπτισμό στη συγκεκριμένη διάταξη.

Στη συνέχεια αναπτύσσουμε τη θεωρία ενεργειακών ζωνών στους μονοτοιχωματικούς νανοσωλήνες, αγνοώντας τα φαινόμενα κυρτότητας. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιούμε το μοντέλο ισχυρού δεσμού. Από την ανάλυση προκύπτουν εκφράσεις για την πυκνότητα των ενεργειακών καταστάσεων κοντά στη στάθμη Fermi και την ταχύτητα των ηλεκτρονίων Bloch.

Μελετούμε την εκπομπή πεδίου για ένα ανοικτό πολυτοιχωματικό νανοσωλήνα συγκεκριμένων διαστάσεων υπολογίζοντας αρχικά το συντελεστή διέλευσης της διάταξης και στη συνέχεια το εκπεμπόμενο ρεύμα σε συνθήκες εκπομπής πεδίου. Από τους υπολογισμούς συμπεραίνουμε πως στο 97% του εκπεμπόμενου ρεύματος συνεισφέρουν 6 μόνο από τους 15 μονοτοιχωματικούς νανοσωλήνες που αποτελούν το νανοσωλήνα. Διαπιστώνουμε δε πως οι θεωρητικοί υπολογισμοί ικανοποιούν το νόμο Fowler-Nordheim και πως συμφωνούν με κάποια πειραματικά αποτελέσματα. Τέλος, διερευνούμε το διάγραμμα Fowler-Nordheim για εκπομπή πεδίου από έναν κυλινδρικό φλοιό γενικότερα.

Λέξεις Κλειδιά: νανοσωλήνες άνθρακα, εκπομπή πεδίου, μέθοδος WKB, καθρεπτισμός, πυκνότητα καταστάσεων, μοντέλο ισχυρού δεσμού, συντελεστής διέλευσης, Fowler-Nordheim

Abstract

The scope of this thesis is the theoretical calculation of the field emission current from open carbon nanotubes. For this, we firstly adapt the theory describing field emission from metallic surfaces to the setting of emission from a thick multi-walled carbon nanotube. The methodology which we apply treats tunneling in three dimensions by extending the WKB theory semiclassically. We use approximative expressions for the local field and investigate the form and the contribution of the image potential in this topology.

We go on to study the structure and the electronic properties of carbon nanotubes. We focus on obtaining approximative expressions for the density of states and the velocity of Bloch electrons near the Fermi level. To accomplish that, we use the tight-binding method neglecting effects of curvature.

As a next step, we calculate the current emitted from an open multi-walled carbon nanotube. In the first place, we calculate the transmission coefficient at different angles. We calculate then the total current emitted in field emission conditions for different applied voltages. In this calculation we take into account the electronic properties of nanotubes.

From the calculations we conclude that open carbon nanotubes emit mainly sideways and over 97% of the current emitted is contributed from 6 out of 15 single-walled carbon nanotubes comprising the multi-walled nanotube. We also observe that the theoretical calculations satisfy the Fowler-Nordheim law and there is agreement in some aspects with experimental results. As a last step, we investigate the Fowler-Nordheim plot for field emission from a cylindrical bark.

Keywords: carbon nanotube, transmission coefficient, field emission, WKB theory, image potential, density of states, tight-binding approximation, Fowler-Nordheim

Πίνακας περιεχομένων

Εισαγωγή.....	3
1 Η Μέθοδος WKB.....	4
1.1 Η Μέθοδος WKB σε μία διάσταση.....	4
1.1.1 Εισαγωγή.....	4
1.1.2 Η μέθοδος.....	4
1.1.3 Μια πιο διαισθητική προσέγγιση της μεθόδου WKB.....	10
1.2 WKB σε τρεις διαστάσεις-μία ημικλασική προσέγγιση.....	13
1.2.1 Εισαγωγή.....	13
1.2.2 Η ημικλασική μέθοδος.....	13
1.2.3 Υπολογισμός του ρεύματος σήραγγος.....	16
1.2.4 Χρήση της παραπάνω μεθόδου.....	17
2 Θεωρία Ηλεκτρικού Πεδίου.....	19
2.1 Ηλεκτροστατικό Πεδίο.....	19
2.2 Κατοπτρισμός στην εκπομπή πεδίου.....	22
3 Εκπομπή ηλεκτρονίων.....	23
3.1 Ηλεκτρικό πεδίο σε Μία Διάσταση.....	23
3.2 Υπολογισμός ρεύματος στη μονοδιάστατη περίπτωση χρησιμοποιώντας το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων.....	24
3.3 Εκπομπή πεδίου σε μία διάσταση.....	28
3.4 Εκπομπή πεδίου από νανοσωλήνες άνθρακα.....	30
4 Νανοσωλήνες άνθρακα.....	31
4.1 Εισαγωγή.....	31
4.1.1 Χαρακτηριστικά των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων.....	35
4.1.2 Χαρακτηριστικά των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων.....	37
4.2 Δομή.....	38
4.2.1 Δεσμοί σε ενώσεις του άνθρακα.....	38
4.2.2 Ο διανυσματικός συμβολισμός για τους νανοσωλήνες.....	40
4.2.3 Στοιχειώδεις κυψελίδες νανοσωλήνων.....	43
4.2.4 Πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες.....	46
5 Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	50
5.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες της γραφίνης.....	50
5.2 Ενεργειακές ζώνες στη γραφίνη.....	52
5.2.1 Μοντέλο ισχυρού δεσμού(TBM).....	52
5.2.2 Εφαρμογή του μοντέλου ισχυρού δεσμού στη γραφίνη.....	54
5.2.3 Ενέργεια Fermi στη γραφίνη.....	61
5.3 Ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα.....	64
5.3.1 Από τη γραφίνη στο νανοσωλήνα.....	64
5.3.2 Πυκνότητα καταστάσεων στους νανοσωλήνες άνθρακα.....	74
5.3.3 Ταχύτητα ηλεκτρονίων.....	95
5.3.4 Ηλεκτρονικές ιδιότητες πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα.....	96
6 Υπολογισμός συντελεστή διέλευσης.....	97
6.1 Εισαγωγή.....	97
6.2 Η αριθμητική έκφραση για το ηλεκτρικό πεδίο.....	97
6.3 Δυναμική ενέργεια από καθρεπτισμό.....	104
6.4 Υπολογισμός τροχιών ηλεκτρονίων.....	109
6.5 Υπολογισμός του συντελεστή διέλευσης.....	112
6.6 Συμπεράσματα.....	116
7 Υπολογισμός ρεύματος ηλεκτρονίων.....	118
7.1 Ηλεκτρόνια που μπορούν να συνεισφέρουν στο ρεύμα εκπομπής στη διεύθυνση του	

άξονα ενός νανοσωλήνα.....	118
7.2 Πυκνότητα εκπεμπόμενου ρεύματος στη διεύθυνση του άξονα ενός νανοσωλήνα...	119
7.2.1 Εισαγωγή.....	119
7.2.2 Υπολογισμός του $N(E_y, T)dE_y$	122
7.3 Υπολογισμός του συνολικού ρεύματος που εκπέμπεται από τον πολυτοιχωματικό νανοσωλήνα	127
7.4 Διαγράμματα Fowler-Nordheim και συμπεράσματα.....	138
8 Βιβλιογραφία.....	144
Παράρτημα.....	146
Προγράμματα αριθμητικών υπολογισμών και γραφικών παραστάσεων σε Matlab.....	146

Εισαγωγή

Οι νανοσωλήνες άνθρακα αποτέλεσαν μία από τις σπουδαιότερες επιστημονικές ανακαλύψεις της προηγούμενης δεκαετίας. Αναμένεται δε να αλλάξουν το τοπίο της τεχνολογίας των υλικών στα επόμενα χρόνια καθώς οι πιθανές εφαρμογές τους εκτείνονται σε ένα πολύ ευρύ φάσμα, όπως στις κατασκευές, σε είδη ρουχισμού, στην κατασκευή κινητήρων και χημικών φίλτρων, και φυσικά στην ηλεκτρονική, όπου μπορούν να αντικαταστήσουν μία σειρά συμβατικών διατάξεων, όπως πυκνωτές, διόδους και τρανζίστορ. Μία πολλά υποσχόμενη εφαρμογή τους είναι η χρησιμοποίησή τους ως κανόνια ηλεκτρονίων (*electron guns*) σε επίπεδες οθόνες χαμηλής κατανάλωσης και μικρού βάρους.

Σε αυτή την εργασία λοιπόν θα μελετήσουμε την εκπομπή πεδίου από ανοικτούς νανοσωλήνες άνθρακα. Για το σκοπό αυτό πρώτα αναπτύσσουμε τη θεωρία για όλα τα απαραίτητα εργαλεία της μελέτης της εκπομπής πεδίου από μία διάταξη, όπως αυτή των νανοσωλήνων, ξεκινώντας από τη θεωρία του tunneling σε μία διάσταση, την οποία στη συνέχεια επεκτείνουμε στις 3 διαστάσεις. Έχοντας μία προσεγγιστική έκφραση για το ηλεκτρικό πεδίο εκτός του νανοσωλήνα και διερευνώντας τη μορφή και τη βαρύτητα του δυναμικού από καθρεπτισμό μπορούμε να βρούμε το συντελεστή διέλευσης.

Στη συνέχεια μελετούμε τη δομή των νανοσωλήνων, αναπτύσσουμε τη θεωρία ενεργειακών ζωνών σε αυτούς και υπολογίζουμε την πυκνότητα καταστάσεων κοντά στη στάθμη Fermi και την ταχύτητα των ηλεκτρονίων Bloch.

Τελικά, συνδυάζοντας τα παραπάνω με τη θεωρία εκπομπής πεδίου, υπολογίζουμε το ρεύμα εκπομπής πεδίου από ανοικτό νανοσωλήνα πάχους 5nm, εξωτερικής ακτίνας 10nm και ύψους 0.8μm σε μία διάταξη ανόδου-καθόδου απόστασης 10μm και θα ελέγχουμε αν ικανοποιείται ο νόμος Fowler-Nordheim.

1 Η Μέθοδος WKB

1.1 Η Μέθοδος WKB σε μία διάσταση

1.1.1 Εισαγωγή

Ένα από τα κλασικά μονοδιάστατα προβλήματα στην κβαντομηχανική είναι αυτό του φράγματος δυναμικού. Αυτό επιλύεται αναλυτικά μόνο όταν το φράγμα είναι ορθογώνιο και η λύση του είναι το γνωστό φαινόμενο σήραγγας (tunneling). Το φαινόμενο σήραγγας πρακτικά σημαίνει ότι ένα ηλεκτρόνιο ενέργειας E έχει μη μηδενική πιθανότητα να διέλθει μέσω ενός πεπερασμένου εύρους φράγματος δυναμικής ενέργειας $V > E$. Το φαινόμενο είναι εξαιρετικής σπουδαιότητας σε πολλούς κλάδους της φυσικής και ένας από αυτούς είναι η εκπομπή ηλεκτρονίων από μέταλλα, που θα μας απασχολήσει σε αυτή την εργασία.

Το πρόβλημα φράγματος δυναμικού επιλύεται αναλυτικά μόνο για ορθογώνια φράγματα, ενώ τα φράγματα που συναντούμε στην φύση δεν είναι αυτής της μορφής. Για την επίλυση λοιπόν προβλημάτων φραγμάτων αυθαίρετης μορφής έχουν προταθεί διάφορες προσεγγίσεις. Μία από τις πιο παλαιότερες και αποδοτικές μεθόδους αναπτύχθηκε σχεδόν ταυτόχρονα από τους G. Wentzel, H. A. Kramers και L. Brillouin το 1926, γι' αυτό φέρει και το όνομα WKB. Αξίζει να σημειωθεί εκ των προτέρων πως η WKB αναπτύχθηκε για τη μονοδιάστατη εξίσωση του Schroedinger και η γενίκευσή της στις 3 διαστάσεις επιφέρει μεγάλες δυσκολίες που δεν έχουν ακόμη αρθεί πλήρως.

1.1.2 Η μέθοδος

Η μέθοδος WKB είναι αρκετά παλαιά, όπως είπαμε, και μπορεί να αναζητηθεί σε πολλά βιβλία φυσικής, όπως το [8]. Εδώ την παραθέτουμε εν συντομία.

Θέλουμε να επιλύσουμε την χρονοανεξάρτητη μονοδιάστατη εξίσωση του Schroedinger:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2 \psi}{dy^2} + u(y)\psi = E\psi \quad (1.1)$$

όπου το δυναμικό είναι της μορφής

$$u(y) = u_0 f\left(\frac{y}{a}\right) \quad (1.2)$$

Αρχικά πραγματοποιούμε αλλαγές μεταβλητών και συμβολισμού

$$\zeta^2 = \frac{\hbar^2}{2\mu_0 a^2} \quad (1.3)$$

$$n = \frac{E}{u_0} \quad (1.4)$$

$$x = \frac{y}{a} \quad (1.5)$$

Από την εξίσωση (1.5) παίρνουμε

$$\frac{d}{dx} = \frac{dy}{dx} \frac{d}{dy} = a \frac{d}{dy} \quad (1.6)$$

$$\frac{d^2}{dx^2} = \frac{d}{dx} \left(a \frac{d}{dy} \right) = \left(a \frac{d}{dx} \right) \left(a \frac{d}{dy} \right) = a^2 \frac{d^2}{dy^2} \quad (1.7)$$

και η εξίσωση του Schroedinger πλέον γράφεται

$$-\zeta^2 \frac{d^2 \psi}{dx^2} + f(x) \psi = \eta \psi \quad (1.8)$$

Πολλαπλασιάζοντας με $-1/\zeta^2$ και ορίζοντας $r(x) = \eta - f(x)$, είναι δυνατό να τη γράψουμε ως εξής:

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} + \frac{1}{\zeta^2} r(x) \psi = 0 \quad (1.9)$$

Για να επιλύσουμε την (9) υποθέτουμε λύση της μορφής

$$\psi(x) = \exp\left[\frac{i}{\zeta} \int_a^x q(x) dx\right] \quad (1.10)$$

Οπότε

$$\begin{aligned} \frac{d^2 \psi}{dx^2} &= \frac{d}{dx} \left(\frac{d\psi}{dx} \right) = \frac{d}{dx} \left\{ \frac{i}{\zeta} q(x) \exp\left[\frac{i}{\zeta} \int_a^x q(x) dx\right] \right\} \Rightarrow \\ \frac{d^2 \psi}{dx^2} &= \frac{i}{\zeta} \left\{ \frac{i}{\zeta} q^2(x) \exp\left[\frac{i}{\zeta} \int_a^x q(x) dx\right] + \frac{\partial q(x)}{\partial x} \exp\left[\frac{i}{\zeta} \int_a^x q(x) dx\right] \right\} \end{aligned}$$

Βγάζοντας το ψ κοινό παράγοντα, παίρνουμε

$$\frac{d^2 \psi}{dx^2} = \left[-\frac{1}{\zeta^2} q^2(x) + \frac{i}{\zeta} \frac{dq(x)}{dx} \right] \psi \quad (1.11)$$

Αγνοώντας για την ώρα την εξάρτηση από το x , η (1.11) γράφεται

$$\left[-\frac{1}{\xi^2}q^2 + \frac{i}{\xi}\frac{\partial q}{\partial x} + \frac{1}{\xi^2}r\right]\psi=0 \quad (1.12)$$

και επειδή γενικά $\psi \neq 0$ παίρνουμε

$$i\xi \frac{dq}{dx} + r - q^2 = 0 \quad (1.13)$$

που είναι μία μη γραμμική διαφορική εξίσωση Riccati της οποίας οι λύσεις αναζητούνται ως δυναμοσειρά του ξ , υποθέτοντας ότι το ξ είναι πολύ μικρό.

Πιο συγκεκριμένα, η σειρά είναι της μορφής

$$q(x) = \sum_{n=0}^{\infty} (-i\xi)^n q_n(x). \quad (1.14)$$

Αντικαθιστώντας στην εξίσωση Riccati, δηλαδή στην (13), παίρνουμε

$$i\xi \sum_{n=0}^{\infty} (-i\xi)^n \frac{dq_n}{dx} + r(x) - \sum_{\mu=0}^{\infty} (-i\xi)^\mu q_\mu \sum_{\nu=0}^{\infty} (-i\xi)^\nu q_\nu = 0 \quad (1.15)$$

Αναδιατάσσοντας τους όρους προκύπτει

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (i\xi)^{n+1} \frac{dq_n}{dx} + r(x) - \sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} (-i\xi)^{\mu+\nu} q_\mu q_\nu = 0 \quad (1.16)$$

Οι διπλές σειρές έχουν την ακόλουθη σημαντική ιδιότητα

$$\sum_{\mu=0}^{\infty} \sum_{\nu=0}^{\infty} a_{\mu\nu} = \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n a_{m, n-m},$$

όπου $\mu=n-m$, $\nu=m$.

Έτσι

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (i\xi)^{n+1} \frac{dq_n}{dx} + r(x) - \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n (-i\xi)^{n-m+m} q_m q_{n-m} = 0. \quad (1.17)$$

Ας γράψουμε αναλυτικά τους πρώτους όρους των δύο σειρών που εμφανίζονται στην (1.17):

$$\sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n (i\xi)^{n+1} \frac{dq_n}{dx} = i\xi \frac{dq_0}{dx} + \xi^2 \frac{dq_1}{dx} - i\xi^3 \frac{dq_2}{dx} + \dots \quad (1.18)$$

$$\sum_{n=0}^{\infty} \sum_{m=0}^n (-i\xi)^n q_m q_{n-m} = q_0^2 - i2\xi q_0 q_1 + \dots \quad (1.19)$$

Η (1.17) μπορεί να γραφεί

$$\sum_{n=1}^{\infty} (-1)^{n-1} (i\xi)^n \frac{dq_{n-1}}{dx} + r(x) - q_0^2 - \sum_{n=1}^{\infty} \sum_{m=0}^n (-i\xi)^n q_m q_{n-m} = 0 \quad \text{ή}$$

$$\sum_{n=1}^{\infty} [-(-i\xi)^n \frac{dq_{n-1}}{dx} - \sum_{m=0}^n (-i\xi)^n q_m q_{n-m}] + [r(x) - q_0^2] = 0 \quad (1.20)$$

Για να ισχύει αυτή η εξίσωση πρέπει να τηρούνται οι ακόλουθες συνθήκες:

$$r(x) - q_0^2 = 0 \Rightarrow q_0 = \pm \sqrt{r(x)} - (-i\xi)^n \frac{dq_{n-1}}{dx} - \sum_{m=0}^n (-i\xi)^n q_m q_{n-m} = 0 \quad (1.21)$$

$$\Rightarrow \frac{dq_{n-1}}{dx} = - \sum_{m=0}^n q_m q_{n-m} \quad n \geq 1 \quad (1.22)$$

Η τελευταία είναι μία αναδρομική σχέση που είναι σύμφυτη στη μέθοδο WKB.

Αν θυμηθούμε ότι έχουμε ορίσει: $r(x) = \eta - f(x)$, $\eta = \frac{E}{u_0}$ και $f(x) = \frac{u}{u_0}$

η εξίσωση (21) δίνει:

$$q_0 = \pm \sqrt{\eta - f(x)} = \pm \sqrt{\frac{E}{u_0} - \frac{u}{u_0}} = \pm \sqrt{\frac{2m(E-u)}{2mu_0}}. \quad (1.23)$$

Η (23) δείχνει καθαρά την κλασική φύση της ορμής WKB ενός σωματιδίου ενέργειας E σε δυναμικό u και σε μονάδες $\sqrt{2mu_0}$. Έτσι το

$$q_0 = p(x) = \sqrt{\eta - f(x)}$$

δεν είναι τελεστής.

Αν επιλύσουμε το πρόβλημα προσεγγιστικά κρατώντας όρους μέχρι και δεύτερης τάξης, παίρνουμε:

$$q(x) = q_0 - i\xi q_1 - \xi^2 q_2$$

και χρησιμοποιώντας την αναδρομική σχέση (1.22) υπολογίζουμε τα q_1 και q_2 :

$$\frac{dq_0}{dx} = -2q_0 q_1 \Rightarrow q_1 = -\frac{1}{2} \frac{dq_0}{dx} = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx} (\ln |q_0|) \Rightarrow q_1 = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx} (\ln |p(x)|) \quad (1.24)$$

$$\frac{dq_1}{dx} = -2q_0 q_2 - q_1^2 \Rightarrow q_2 = -\frac{\frac{dq_1}{dx} - q_1^2}{2q_0} \quad (1.25)$$

Στην εξίσωση (1.24) μπορούμε να αναγνωρίσουμε το q_1 ως την κλίση του $\ln |q_0|$ με μια αντιστροφή του προσήμου. Όταν το q_0 είναι πολύ μικρό, το $q_1 \ll 0 \Rightarrow -\xi q_1 \gg 0$ και η σειρά αποκλίνει. Για να αποφευχθεί αυτό επιβάλλεται η ακόλουθη συνθήκη (**συνθήκη WKB**):

$$|q_0| \gg |-\xi q_1| = \xi |q_1|$$

Είναι αξιοσημείωτο πως η συνθήκη WKB δεν ικανοποιείται στα σημεία x_k στα οποία :

$$q_0(x_k) = p(x_k) = 0$$

Εφόσον $q_0 = p = \sqrt{\frac{2m(e-u)}{2mu_0}}$ η προηγούμενη εξίσωση μάς οδηγεί στην

$$E = u(x_k) \quad (1.26)$$

Στην κλασική μηχανική, τα σημεία x_k τα οποία ικανοποιούν την εξίσωση (26) λέγονται σημεία καμπής (turning points) λόγω της αλλαγής στην κίνηση ενός μακροσκοπικού σωματίου που λαμβάνει χώρα εκεί.

Μπορούμε να πούμε πως το q_0 είναι η κλασική λύση στο πρόβλημα που εξετάζουμε ενώ τα q_1 και q_2 είναι η πρώτη και η δεύτερη κβαντική διόρθωση αντίστοιχα.

Για να πάρουμε τις κυματοσυναρτήσεις WKB πρέπει να θεωρήσουμε μόνο την κλασική λύση και την πρώτη κβαντική διόρθωση τις οποίες αντικαθιστούμε στην WKB μορφή του ψ :

$$\psi = \exp\left[\frac{i}{\zeta} \int_a^x q(x) dx\right] = \exp\left[\frac{i}{\zeta} \int_a^x (q_0 - i\zeta q_1) dx\right] \Rightarrow$$

$$\Rightarrow \psi = \exp\left(\frac{i}{\zeta} \int_a^x q_0 dx\right) \cdot \exp\left(\int_a^x q_1 dx\right)$$

Για τον δεύτερο παράγοντα παίρνουμε:

$$\exp\left(\int_a^x q_1 dx\right) = \exp\left[-\frac{1}{2} \int_a^x \frac{d}{dx} (\ln |p(x)|) dx\right] = \exp\left[-\frac{1}{2} (\ln |p(x)|) \frac{x}{a}\right] = \frac{A}{\sqrt{p(x)}}$$

όπου A είναι μια σταθερά, ενώ για τον πρώτο παράγοντα παίρνουμε

$$\exp\left(\frac{i}{\zeta} \int_a^x q_0 dx\right) = \exp\left[\pm \frac{i}{\zeta} \int_a^x p(x) dx\right]$$

Έτσι μπορούμε να γράψουμε το ψ στην ακόλουθη μορφή:

$$\psi^{\pm} = \frac{1}{\sqrt{p(x)}} \exp\left[\pm \frac{i}{\zeta} \int_a^x p(x) dx\right] \quad (1.27)$$

Η τελευταία είναι γνωστή ως η WKB λύση της μονοδιάστατης εξίσωσης του Schroedinger. Η γενική WKB λύση στην περιοχή στην οποία ικανοποιείται η συνθήκη WKB γράφεται ως

$$\psi = a_+ \cdot \psi^+ + a_- \cdot \psi^- \quad (1.28)$$

Αντικαθιστώντας, η λύση στην περιοχή που $E > u(x)$, μπορεί να γραφεί:

$$\Psi(x) \approx C \frac{e^{i \int dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))+\theta}}}{\sqrt[4]{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))}} \quad (1.29)$$

Ενώ στην κλασικά απαγορευμένη περιοχή γράφεται:

$$\Psi(x) \approx \frac{C_+ e^{+\int dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)}} + C_- e^{-\int dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)}}}{\sqrt[4]{\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)}} \quad (1.30)$$

ή $\Psi(x) \approx \frac{C \text{func } e^{i \int dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))+\theta}}}{\sqrt[4]{\frac{2m}{\hbar^2}(E-V(x))}}$

Όπως ήδη αναφέρθηκε, δεν υπάρχει WKB λύση στα σημεία καμπής. Αυτό θέτει το ερώτημα για τον τρόπο με τον οποίο γίνεται η μετάβαση από το $\psi(x < x_k)$ στο $\psi(x > x_k)$. Η άρση αυτής της δυσκολίας γίνεται με τις συνδετικές σχέσεις:

Έστω x_1 ένα κλασικό σημείο καμπής. Επειδή ενδιαφερόμαστε για τη λύση κοντά στο σημείο

x_1 όπου ισχύει $E = V(x_1)$, μπορούμε εύκολα να αναπτύξουμε το $\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E)$ σε

δυναμοσειρά:

$$\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E) = U_1(x-x_1) + U_2(x-x_1)^2 + \dots \quad (1.31)$$

Αν κρατήσουμε μόνο το γραμμικό όρο $\frac{2m}{\hbar^2}(V(x)-E) = U_1(x-x_1)$

η (1.31) γράφεται:

$$\frac{d^2}{dx^2} \Psi(x) = U_1(x-x_1) \Psi(x) \quad (1.32)$$

που είναι φαινομενικά απλή. Μπορεί να μετατραπεί σε εξίσωση Bessel. Η λύση έχει ως ακολούθως:

$$\Psi(x) = \sqrt{x-x_1} \left(C_{+\frac{1}{3}} J_{+\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \sqrt{U_1} (x-x_1)^{\frac{3}{2}} \right) + C_{-\frac{1}{3}} J_{-\frac{1}{3}} \left(\frac{2}{3} \sqrt{U_1} (x-x_1)^{\frac{3}{2}} \right) \right)$$

Αυτή η λύση θα μπορούσε να συνδέει τις λύσεις κοντά και μακριά από τα σημεία καμπής.

Έτσι, δοθέντων δύο συντελεστών από τη μία πλευρά του σημείου καμπής, θα μπορούσαμε να προσδιορίσουμε τους 2 συντελεστές στην άλλη πλευρά του σημείου καμπής, χρησιμοποιώντας τη συνδετική σχέση για να τους συνδέσουμε. Δηλαδή, θα μπορούσαμε να βρούμε μία σχέση μεταξύ των C_-, θ και C_+, C_- .

Οι συναρτήσεις Bessel τείνουν ασυμπτωτικά στα κατάλληλα όρια σε τριγωνομετρικές και εκθετικές συναρτήσεις και οι σχέσεις μεταξύ των συντελεστών προκύπτουν ως εξής:

$$C_+ = \frac{1}{2} C \cos\left(\theta - \frac{\pi}{4}\right) \quad (1.33)$$

$$C_- = -C \sin\left(\theta - \frac{\pi}{4}\right) \quad (1.34)$$

Πλέον μπορούμε εύκολα να δώσουμε γενικές λύσεις σε προβλήματα σήραγγας.

Ο συντελεστής διέλευσης $\left| \frac{C_{outgoing}}{C_{incoming}} \right|^2$ για ένα σωματίδιο που διαπερνά ένα φράγμα δυναμικού προκύπτει:

$$T = \frac{e^{-2 \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)}}}{\left(1 + \frac{1}{4} e^{-2 \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(x) - E)} \right)^2}$$

Όπως αναμένεται, $1 + \frac{1}{4} e^{-2 \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (u(x) - E)}} \approx 1$, και ο συντελεστής διάδοσης γράφεται

$$T \approx e^{-2 \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (u(x) - E)}} \quad (1.35)$$

1.1.3 Μια πιο δαισθητική προσέγγιση της μεθόδου WKB¹

Κατά τα γνωστά, στο πρόβλημα ορθογώνιου φράγματος δυναμικού ύψους V_0 εύρους a , για ένα σωματίδιο ενέργειας $0 < E < V_0$ (Σχήμα 1.1), ο συντελεστής διέλευσης μέσα από το φράγμα δίνεται από τη σχέση:

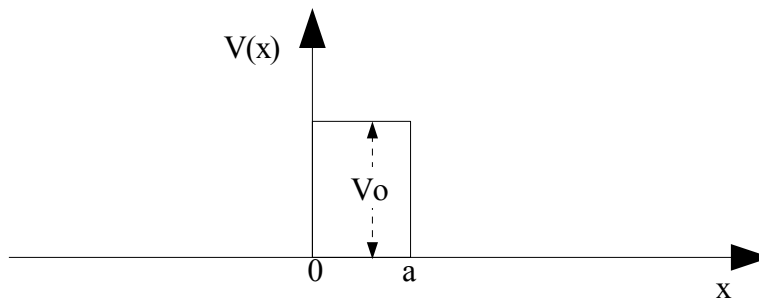
$$T = \frac{4E(V_0 - E)}{4E(V_0 - E) + V_0^2 \sinh^2 \alpha w} \quad (1.36)$$

¹ Και αυτή η προσέγγιση είναι αρκετά δημοφιλής σε εισαγωγικά βιβλία Κβαντομηχανικής. Μπορεί να αναζητηθεί πχ. στο [9].

$$\text{όπου } w = \sqrt{\frac{2m(V_0 - E)}{\hbar^2}} \quad (1.37)$$

Στη σχέση (1.36) έχουμε $\sinh(aw) = \frac{1}{2}(e^{aw} - e^{-aw}) \approx \frac{1}{2}e^{aw} = \frac{1}{2}e^{\frac{a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}}$, οπότε αυτή μπορεί να γραφεί:

$$T \approx 4 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) (\sinh aw)^{-2} \approx 16 \frac{E}{V_0} \left(1 - \frac{E}{V_0}\right) e^{-2\frac{a}{\hbar}\sqrt{2m(V_0 - E)}} \quad (1.38)$$



Σχήμα 1.1

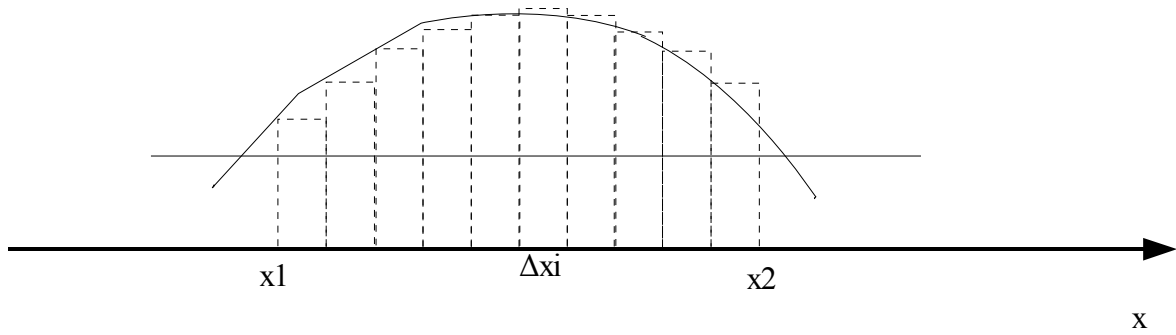
Ο συντελεστής διέλευσης T ορίζεται ως

$$T = \frac{|\text{κυματοσυνάρτηση στη θέση } x = a|^2}{|\text{προσπίπτον κύμα στη θέση } x = 0|^2}$$

ή αν αγνοήσουμε το ανακλώμενο κύμα-το οποίο είναι της τάξης μεγέθους του προσπίπτοντος και μπορεί να αγνοηθεί λόγω του ότι το διαδιδόμενο κύμα είναι πολύ μικρότερο από το προσπίπτον.

$$T = \frac{|\text{κυματοσυνάρτηση στη θέση } x = a|^2}{|\text{κυματοσυνάρτηση στη θέση } x = 0|^2}$$

Ας θεωρήσουμε τώρα ένα φράγμα τυχαίου σχήματος, το οποίο εκτείνεται από τη θέση x_1 ως τη θέση x_2 , όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 1.2

Αγνοώντας πάλι το ανακλώμενο κύμα παίρνουμε σύμφωνα με την παραπάνω σχέση:

$$T = \frac{|\psi(x_2)|^2}{|\psi(x_1)|^2} \quad (1.39)$$

Επίσης αν θεωρήσουμε ένα στοιχειώδες φράγμα, του οποίου το πλάτος εκτείνεται από x έως $x+\Delta x$ και το ύψος του είναι V , και αν υποθέσουμε πως ο παράγοντας $16 \frac{E}{V} (1 - \frac{E}{V})$ που εμφανίζεται στην έκφραση που δίνει το συντελεστή διέλευσης ΔT , σύμφωνα με τη σχέση (1.38), είναι της τάξης της μονάδας μπορούμε να τον παραλείψουμε. Τότε από τις σχέσεις (1.38) και (1.39) παίρνουμε

$$\Delta T = \left| \frac{\psi(x+\Delta x)}{\psi(x)} \right| \simeq e^{-2 \frac{\alpha}{\hbar} \sqrt{2m(V_0-E)}} \quad (1.40)$$

Ας υποθέσουμε τώρα πως αντικαθιστούμε το φράγμα $V(x)$ με n στοιχειώδη ορθογώνια φράγματα που έχουν πλάτος Δx_i και ότι ο συντελεστής ΔT_i καθενός από αυτά δίνεται από τη σχέση (1.40). Τότε ο συντελεστής T του φράγματος $V(x)$ γράφεται

$$T = \left| \frac{\psi(x_2)}{\psi(x_1)} \right|^2 = \left| \frac{\psi(x_1 + \Delta x_1)}{\psi(x_1)} \right|^2 \left| \frac{\psi(x_1 + \Delta x_1 + \Delta x_2)}{\psi(x_1 + \Delta x_1)} \right|^2 \dots \left| \frac{\psi(x_2)}{\psi(x_2 - \Delta x_n)} \right|^2 \simeq e^{-\frac{2}{\hbar} \sum_{i=1}^n \sqrt{2m(V-E)} \Delta x_i}$$

Για μικρά Δx_i για τα οποία ισχύει η σχέση $w \Delta x_i = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(V-E)} \Delta x_i \gg 1$ παίρνουμε από την παραπάνω σχέση τη (1.35) δηλαδή

$$T \approx e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{2m(V(x)-E)}}$$

Στην παραπάνω θεώρηση έχουμε αγνοήσει τα ανακλώμενα κύματα στα στοιχειώδη φράγματα.

1.2 WKB σε τρεις διαστάσεις-μία ημικλασική προσέγγιση

1.2.1 Εισαγωγή

Υπάρχει μία εκτεταμένη βιβλιογραφία σχετικά με τη χρήση της ημικλασικής μεθόδου σε πολυδιάστατα προβλήματα σήραγγος που συναντά κανείς στην πυρηνική και μοριακή φυσική. Η ευθύτητα της ημικλασικής μεθόδου όταν εφαρμόζεται σε τέτοια προβλήματα αποτελεί ένα πλεονέκτημα έναντι της πιο ακριβούς κβαντομηχανικής επίλυσης. Η έλλειψη στην ακρίβεια των αποτελεσμάτων αντισταθμίζεται από την φυσική διαίσθηση που δίνει και τα αποτελέσματα που δίνει είναι σωστά ημιποσοτικά².

1.2.2 Η ημικλασική μέθοδος³

Η βάση της ημικλασικής μεθόδου είναι η WKB μέθοδος σε μία διάσταση.

Αναπαριστούμε την κυματοσυνάρτηση ψ του σωματιδίου μάζας m , το οποίο διαπερνά το φράγμα, στη μορφή:

$$\psi = \exp\left[\frac{i}{\hbar}[\sigma(\vec{r}) - E(t)]\right] \quad (1.41)$$

όπου το $\sigma(\vec{r})$ ικανοποιεί την χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schroedinger:

$$(\nabla \sigma)^2 - i\hbar \nabla^2 \sigma = 2m[E - V(\vec{r})] \quad (1.42)$$

Όπου E και V είναι η συνολική και δυναμική ενέργεια του σωματιδίου αντίστοιχα. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, η μέθοδος WKB συνίσταται στο να γράψουμε το σ σε δυναμοσειρά του \hbar :

$$\sigma = \sigma_0 + \left[\frac{\hbar}{i}\right] \sigma_1 + \left[\frac{\hbar}{i}\right]^2 \sigma_2 + \dots, \quad (1.43)$$

και να υπολογίσουμε το σ στην επιθυμητή τάξη του \hbar . Οι εξισώσεις που πρέπει να ικανοποιούν τα σ_0 και σ_1 είναι-ακριβώς αντίστοιχα με τη μονοδιάστατη περίπτωση:

$$(\nabla \sigma_0)^2 = 2m[E - V(\vec{r})] \quad (1.44)$$

$$(\nabla \sigma_1 \cdot \nabla \sigma_0) = \frac{1}{2} \nabla^2 \sigma_0 \quad (1.45)$$

Το σ_0 ικανοποιεί την ίδια εξίσωση όπως η χαρακτηριστική εξίσωση W στη θεωρία Hamilton-

2 (με τον όρο ημικλασική εννοούμε μια προσέγγιση που συνδυάζει κλασσικά και κβαντικά στοιχεία προκειμένου να λύσει ένα πρόβλημα προσεγγιστικά)

3 Περιγράφεται αναλυτικά στο [10]

Jacobi στην κλασική μηχανική. Βέβαια, η εξίσωση Hamilton-Jacobi δεν έχει φυσική σημασία στην απαγορευμένη περιοχή, όπου $E < V(\vec{r})$, αλλά στην κβαντομηχανική, η κυματοσυνάρτηση ψ μπορεί να κατασκευαστεί από τη μιγαδική λύση της (1.44) στην απαγορευμένη περιοχή, οδηγώντας κατά τα γνωστά σε μη μηδενική πιθανότητα του να βρεθεί το σωματίδιο σε αυτή την περιοχή. Η λύση της (1.44) είναι

$$\sigma_0(\vec{r}) = \sigma_0(\vec{r}_0) + \int_{s_0}^s ds \sqrt{2m[E - V(\vec{r})]} \quad (1.46)$$

όπου η μεταβλητή ολοκλήρωσης s είναι το μήκος τόξου κατά μήκος μίας τροχιάς, δηλαδή της γραμμής με την πιο απότομη μεταβολή του σ_0 πάνω στην οποία βρίσκονται τα

$\vec{r}_0 \equiv \vec{r}(s_0)$ και $\vec{r} \equiv \vec{r}(s)$. Με άλλα λόγια είναι η τροχιά που προκύπτει από την αρχή της ελάχιστης δράσης, δηλαδή η τροχιά για την οποία το ολοκλήρωμα γίνεται ελάχιστο. Σε αυτή την περιοχή το \vec{r} μπορεί να γραφεί παραμετρικά με τον χρόνο ως:

$$\vec{r} \equiv \vec{r}(t) \quad (1.47)$$

Όπως είναι γνωστό, η αρχή της ελάχιστης δράσης είναι ισοδύναμη με το δεύτερο νόμο του Νεύτωνα, κι έτσι η τροχιά προκύπτει από τη σχέση:

$$\left[\frac{d\vec{r}}{dt} \right]^2 = \frac{2}{m} [E - V(\vec{r})] \quad (1.48)$$

Χρειαζόμαστε λοιπόν μία μέθοδο που θα μας επιτρέψει να συνεχίσουμε την κλασική τροχιά στην επιτρεπτή περιοχή σε μία τροχιά στην κλασικά απαγορευμένη περιοχή, έτσι ώστε το σ_0 να υπολογιστεί σε αυτή την περιοχή από την (1.46).

Έστω D η περιοχή στην οποία $V \geq E$. Για να απλοποιήσουμε την ανάλυση υποθέτουμε πως $V > E$ στο εσωτερικό της D και $V = E$ στο όριο. Επιπλέον υποθέτουμε πως το όριο είναι ομαλό. Προφανώς, κανένα σημείο στο εσωτερικό της D δεν είναι κλασικά προσβάσιμο από τα σημεία στο εξωτερικό του D . Η συνοριακή καμπύλη της D πάνω στην οποία $E = V$ είναι προσβάσιμη μόνο από σημεία στο εξωτερικό της D των οποίων οι τροχιές το συναντούν κάθετα. Αυτό συμβαίνει διότι η συνολική κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου που διανύει μία τέτοια τροχιά γίνεται μηδέν στο όριο και η κατεύθυνση της κίνησης του, που είναι συγγραμμική με την κλίση του V , είναι κάθετη στο όριο.

Μέσα στην περιοχή D δεν είναι επιτρεπτή καμία κλασική τροχιά για σωματίδια που έχουν συνολική ενέργεια E . Όμως, είναι δυνατόν να κατασκευαστεί μία τροχιά μεταφέροντας την χρονική παράμετρο t της σχέσης (1.48) στον φανταστικό άξονα στο μιγαδικό επίπεδο. Με απλά λόγια ένα σωματίδιο συνολικής ενέργειας $E < V(\vec{r})$ θα ακολουθήσει εντός της απαγορευμένης περιοχής D την τροχιά που δίνεται από την επίλυση της εξίσωσης:

$$\left[\frac{d\vec{r}}{dt}\right]^2 = \frac{2}{m}[V(\vec{r}) - E] \quad (1.49)$$

που παίρνουμε από την (1.48) αντικαθιστώντας $t=i\tau$. Και αυτή η τροχιά συναντά το όριο της D κάθετα. Μπορούμε να δούμε πως αυτή η τροχιά, που αντιστοιχεί στην κίνηση ενός σωματιδίου $[-V(\vec{r})]$ και συνολικής ενέργειας $(-E)$ σε πραγματικό χρόνο θα ελαχιστοποιεί τη δράση στην απαγορευμένη περιοχή, όπως περιέγραψαν ο Karim και ο Peierls[25]. Πρέπει να τονίσουμε εδώ πως η κλασική τροχιά εκτός της D καθώς και η συνέχισή της μέσα στη D, όπως προκύπτει από την επίλυση της (1.49) μας δίνει την καμπύλη πάνω στην οποία θα υπολογιστεί το ολοκλήρωμα που εμφανίζεται στη σχέση (1.46) και μας επιτρέπει να υπολογίσουμε το $\sigma_0(\vec{r})$ όταν το $\vec{r}=\vec{r}(s)$ είναι μέσα στην περιοχή D.

Ας εξετάσουμε μία τροχιά από ένα σημείο \vec{r}_0 στο εξωτερικό της περιοχής D. Αυτή η τροχιά υπακούει στην εξίσωση (1.48) και έστω συναντά την οριακή επιφάνεια στο \vec{r}_1 . Σε αυτή την περίπτωση, αν η αύξηση του χρόνου από τη στιγμή που το σωματίδιο προσεγγίζει το σημείο \vec{r}_1 μείνει πραγματική, η τροχιά από το \vec{r}_1 θα διαγραφεί εκ νέου στην κλασικά επιτρεπτή περιοχή. Αν όμως, ο χρόνος αυξηθεί στον φανταστικό άξονα, η τροχιά από το \vec{r}_1 θα εισχωρήσει στην απαγορευμένη περιοχή D και ενδέχεται να ξαναφτάσει στην οριακή επιφάνεια σε ένα άλλο σημείο, έστω το \vec{r}_2 . Η τροχιά θα είναι κάθετη στη συνοριακή καμπύλη στο σημείο εισόδου και εξόδου. Για περαιτέρω αύξηση του «φανταστικού χρόνου» η τροχιά από το \vec{r}_2 διαγράφεται πάλι μέσα στην περιοχή D. Όμως αν στο σημείο \vec{r}_2 η αύξηση του χρόνου γίνει πάλι πραγματική, η τροχιά από το \vec{r}_2 θα ξαναπεράσει στην επιτρεπτή περιοχή ως λύση της (1.48).

Οι παραπάνω εναλλακτικές έχουν σαν αποτέλεσμα η χαρακτηριστική συνάρτηση σ_0 να μπορεί να παίρνει διαφορετικές τιμές σε κάθε σημείο της τροχιάς. Για παράδειγμα, σε ένα σημείο \vec{r}_a ανάμεσα στα \vec{r}_0 και \vec{r}_1 η χαρακτηριστική συνάρτηση, όταν υπολογίζεται πάνω στην τροχιά από το \vec{r}_0 στο \vec{r}_a είναι:

$$\sigma_0(\vec{r}_a) = \sigma_0(\vec{r}_0) + \int_{s_0}^{s_a} ds \sqrt{2m[E - V(\vec{r})]} \quad (1.50)$$

Μπορούμε όμως να εξετάσουμε την τροχιά που ξεκινά από το \vec{r}_0 και φτάνει στο \vec{r}_a μετά από ανακλάσεις στο \vec{r}_1 , στο \vec{r}_2 ή και στα δύο σημεία. Αντίστοιχα, για ένα σημείο \vec{r}_β πέρα από το \vec{r}_2 , δηλαδή για ένα σημείο που το σωματίδιο πρέπει να διαπεράσει την απαγορευμένη περιοχή για να το φτάσει, η χαρακτηριστική συνάρτηση μπορεί να είναι:

$$\sigma_0(\vec{r}_\alpha) = \sigma_0(\vec{r}_0) + \int_{s_0}^{s_1} ds \sqrt{2m[E - V(\vec{r})]} + i \int_{s_1}^{s_2} ds \sqrt{2m[E - V(\vec{r})]} + \int_{s_2}^{s_\beta} ds \sqrt{2m[E - V(\vec{r})]} \quad (1.51)$$

ή να φτάσει στο \vec{r}_β μετά από ανακλάσεις μέσα στην απαγορευμένη περιοχή.

Λόγω όμως της μορφής της κυματοσυνάρτησης (πρβλ. Εξίσωση (1.30)), οι τροχιές που προέρχονται από ανάκλαση έχουν αμελητέα συνεισφορά στον υπολογισμό της κυματοσυνάρτησης. Γιαυτό θεωρούμε μόνο τροχιές που περιγράφονται από τις εξισώσεις (1.50) και (1.51) για να βρούμε τις κυματοσυναρτήσεις σε σημεία εκατέρωθεν της απαγορευμένης περιοχής, οι οποίες προκύπτουν ως εξής:

$$\Psi(\vec{r}_\alpha) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left[\sigma_0(\vec{r}_0) + \int_{s_0}^{s_\alpha} ds \sqrt{2m(E - V)} \right]\right] \quad (1.52.a)$$

$$\Psi(\vec{r}_\beta) = \exp\left[\frac{i}{\hbar} \left[\sigma_0(\vec{r}_0) + \int_{s_0}^{s_1} ds \sqrt{2m(E - V)} + i \int_{s_1}^{s_2} ds \sqrt{2m(E - V)} + \int_{s_2}^{s_\beta} ds \sqrt{2m(E - V)} \right]\right] \quad (1.52.b)$$

Όπως είπαμε, η προσέγγισή μας είναι ημικλασική, γιαυτό και αντικαταστήσαμε το σ με σ_0 .

1.2.3 Υπολογισμός του ρεύματος σήραγγος

Ενδιαφερόμαστε να υπολογίσουμε το συντελεστή διέλευσης για ρεύματα πιθανότητας που διαπερνούν μια απαγορευμένη περιοχή D. Έτσι κάθε τροχιά θα έχει τρία μέρη. Το πρώτο μέρος (I) θα είναι η τροχιά στην κλασικά επιτρεπτή περιοχή, πριν το σωματίδιο μπει στην απαγορευμένη περιοχή, το δεύτερο μέρος (II) θα είναι η τροχιά εντός της απαγορευμένης περιοχής και το τρίτο μέρος (III) θα είναι η τροχιά αφού βγει από την απαγορευμένη περιοχή. Κατά τα γνωστά, η πυκνότητα ρεύματος πιθανότητας δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{J}(\vec{r}) = \left(\frac{\hbar}{m}\right) \Im(\Psi^* \nabla \Psi) \quad (1.53)$$

Από τις σχέσεις (1.52) και (1.53) μπορούμε να βρούμε το ρεύμα πυκνότητας πιθανότητας σε κάθε περιοχή.

Στο μέρος (I) το ρεύμα πυκνότητας πιθανότητας προκύπτει κάνοντας απλή αντικατάσταση:

$$J_I(\vec{r}) = \left(\frac{2}{m} [E - V(\vec{r})]\right)^{1/2} \hat{t}(\vec{r}) \quad (1.54.a)$$

και η αντίστοιχη έκφραση στο τρίτο μέρος της τροχιάς είναι:

$$J_{III}(\vec{r}) = \left(\frac{2}{m} [E - V(\vec{r})] \right)^{1/2} \exp(-T_{12}) \hat{i}(\vec{r}), \quad (1.54.\beta)$$

όπου $\hat{i}(\vec{r})$ είναι το μοναδιαίο διάνυσμα συγγραμμικό με την εφαπτομένη της τροχιάς στο \vec{r} και

$$T_{12} = \frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} ds \sqrt{2m[V(\vec{r}) - E]} \quad (1.55)$$

Η ολοκλήρωση γίνεται κατά μήκος του δεύτερου μέρους (II) της τροχιάς-μέσα στην απαγορευμένη περιοχή, και $(s_1 - s_2)$ είναι το αντίστοιχο μήκος της τροχιάς. Έτσι, για κάθε τροχιά που διεισδύει και εξέρχεται της απαγορευμένης περιοχής D, ο συντελεστής διέλευσης δίνεται από τη σχέση:

$$T = \left[\frac{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_2}}{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_1}} \right]^{1/2} \exp(-T_{12}) \quad (1.56)$$

Αυτός ο συντελεστής καθορίζει τη συνεισφορά μίας τροχιάς στο συνολικό ρεύμα σήραγγας μέσω της απαγορευμένης περιοχής D. Είναι φανερό πως έχει την ίδια μορφή του συντελεστή διέλευσης σε μονοδιάστατα προβλήματα όπως αυτός δίνεται από τη μέθοδο WKB-σχέση (1.35). Έτσι, αυτό που πρακτικά πετυχαίνει αυτή η προσέγγιση είναι να αναγάγει το τρισδιάστατο πρόβλημα σήραγγας σε μονοδιάστατα προβλήματα κατά μήκος κάθε τροχιάς.

Τροχιές που είναι κοντά η μία στην άλλη έχουν τη μορφή σωληνοειδούς μέσα στην περιοχή D κατά τον ίδιο τρόπο που προκύπτει ένα σωληνοειδές ροής σε ένα ρευστό από τις γραμμές ροής. Το ρεύμα σήραγγας μέσω ενός κάθε τέτοιου σωληνοειδούς-μικρής διατομής προφανώς-μεγαλώνει με την πυκνότητα τροχιών και μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της μέσης τιμής του ολοκληρώματος T_{12} μέσα στην απαγορευμένη περιοχή. Έτσι μπορεί να έχουμε μια σημαντική τοπικότητα του ρεύματος σήραγγας μέσω μιας απαγορευμένης περιοχής D.

1.2.4 Χρήση της παραπάνω μεθόδου

Είναι φανερό πως η παραπάνω θεωρία είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό του ρεύματος ηλεκτρονίων που εκπέμπεται από νανοσωλήνες άνθρακα, όπου φυσικά σε αντίθεση με την κλασική μελέτη της εκπομπής ηλεκτρονίων από μέταλλα δεν υπάρχουν οι απαραίτητες συμμετρίες που να αναγάγουν τη μελέτη σε αυτή του μονοδιάστατου προβλήματος σήραγγας. Έτσι η παραπάνω μέθοδος είναι απαραίτητη για τον υπολογισμό του ρεύματος των ηλεκτρονίων από τις κορυφές των νανοσωλήνων άνθρακα σε έντονα ανομοιογενές ηλεκτρικό πεδίο. Όμως η παραπάνω μέθοδος προσφέρει κάτι παραπάνω από τον υπολογισμό

του συντελεστή διέλευσης σε τρισδιάστατα φράγματα δυναμικού:

Μέσα στην ίδια την ανάπτυξή της «κρύβει» τον υπολογισμό των τροχιών των σωματιδίων στην απαγορευμένη περιοχή, οι οποίες είναι απαραίτητες για τον υπολογισμό του συντελεστή διέλευσης, αφού πάνω σε αυτές γίνεται η ολοκλήρωση της σχέσης (1.55).

Όπως είπαμε, η αρχή της ελάχιστης δράσης-στην οποία βασίζεται ο υπολογισμός των τροχιών-είναι ισοδύναμη με το νόμο του Νεύτωνα. Έτσι, για ένα δισδιάστατο πρόβλημα, όπως είναι αυτό που θα μας απασχολήσει(στη διάταξή μας έχουμε κυλινδρική συμμετρία) δεν έχουμε παρά να γράψουμε τις εξισώσεις του Νεύτωνα για τις δύο διαστάσεις(έστω x,y):

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{\partial V}{\partial x}, m \frac{d^2 y}{dt^2} = \frac{\partial V}{\partial y} \quad (1.57)$$

Απαλείφοντας τον «φανταστικό χρόνο» τ από τις παραπάνω εξισώσεις και χρησιμοποιώντας την αρχή διατήρησης της ενέργειας παίρνουμε:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{-1 + \left(\frac{dy}{dx}\right)^2}{2(-E + V)} \left(\frac{dy}{dx} \frac{\partial V}{\partial x} - \frac{\partial V}{\partial y} \right) \quad (1.58)$$

Η παραπάνω εξίσωση δίνει τις τροχιές μέσα στην απαγορευμένη περιοχή. Οι αρχικές συνθήκες είναι γνωστές διότι το αρχικό σημείο είναι ένα σημείο της συνοριακής καμπύλης της απαγορευμένης περιοχής D (οπότε ξέρουμε το (x,y)) και όπως έχουμε τονίσει παραπάνω οι τροχιές συναντούν τη συνοριακή καμπύλη κάθετα, οπότε η τιμή του dy/dx είναι γνωστή σε κάθε σημείο. Έτσι δεν έχουμε παρά να επιλύσουμε αριθμητικά την παραπάνω εξίσωση μέχρι η τροχιά να ξανασυναντήσει τη συνοριακή επιφάνεια, δηλαδή να βγει από την απαγορευμένη περιοχή. Με αυτόν τον τρόπο παίρνουμε την τροχιά του σωματιδίου μέσα στην απαγορευμένη περιοχή. Το ολοκλήρωμα (1.55) μπορεί να γραφεί και ως εξής:

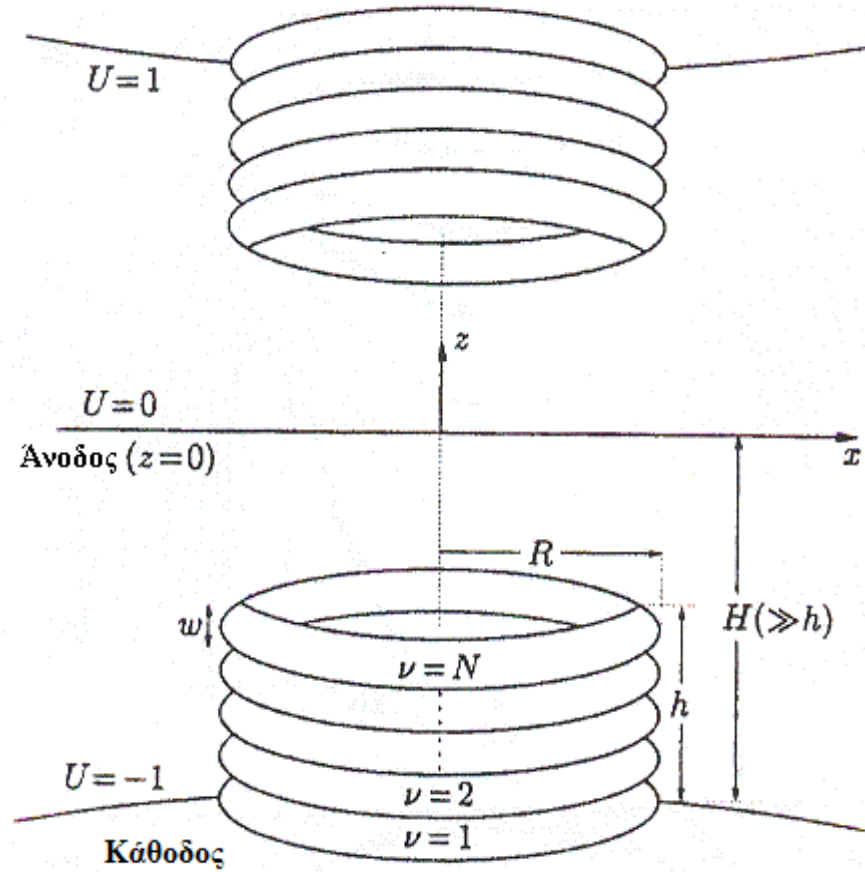
$$T_{12} = \frac{2}{\hbar} \int_{x_i}^{x_{out}} dx [2m[V(\vec{r}) - E]]^{1/2} \times \left[1 + \left[\frac{dy}{dx} \right]^2 \right]^{1/2} \quad (1.59)$$

Επιλύοντας αριθμητικά την (1.58) σε μικρά βήματα, χρησιμοποιούμε τα ενδιάμεσα αποτελέσματα για να επιλύσουμε αριθμητικά το ολοκλήρωμα (1.59)-εκφυλίζοντας το σε άθροισμα δηλαδή. Υπολογίζοντας και τις τιμές των παραγώγων της σχέσης (1.56) μπορούμε να υπολογίσουμε το συντελεστή διέλευσης.

2 Θεωρία Ηλεκτρικού Πεδίου

2.1 Ηλεκτροστατικό Πεδίο

Η μοντελοποίηση που γίνεται προκειμένου να υπολογιστεί το ηλεκτρικό πεδίο έξω από τους νανοσωλήνες είναι αυτή που περιγράφεται στο [6] και επαναλαμβάνουμε εδώ συνοπτικά για λόγους πληρότητας. Επιλέγουμε λοιπόν να περιγράψουμε τους νανοσωλήνες (ανεξάρτητα από το αν είναι μονοτοιχωματικοί ή πολυτοιχωματικοί- πρβλ. παρακάτω) σαν ένα κυλινδρικό σωρό από N όμοια επαπτόμενα τοροειδή, κάθε ένα εξ αυτών εξωτερικής ακτίνας R , κυκλικής διατομής ακτίνας $r=w/2$ και ένα κοινό άξονα συμμετρίας, τον άξονα z . Αυτή η διάταξη θεωρούμε πως είναι τέλεια αγώγιμη και είναι εφαρμοσμένη στην κάθοδο. Η κάθοδος θεωρούμε πως είναι σφαιρική επιφάνεια πολύ μεγάλης ακτίνας-πολύ μεγαλύτερης ακτίνας από την απόσταση ανόδου καθόδου H . Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να θεωρούμε την κάθοδο σφαίρα, γεγονός που διευκολύνει την επίλυση του προβλήματος, αλλά αυτή να παραμένει πρακτικά επίπεδο γύρω από το νανοσωλήνα, όπως συμβαίνει άλλωστε στην πραγματικότητα. Όπως είπαμε, θεωρούμε το νανοσωλήνα τέλεια αγώγιμο και έτσι αυτός αποτελεί μαζί με την κάθοδο μία ισοδυναμική επιφάνεια, δυναμικού $U(x,y,z)$ έστω $U(x,y,z)=-V=-1$. Δηλαδή U είναι η εφαρμοζόμενη τάση στην κάθοδο. Η άνοδος θεωρούμε ότι είναι σε τάση $0V$. Λόγω συμμετρίας, το πεδίο αυτής της δομής είναι το ίδιο με αυτό μίας πιο σύνθετης δομής που κατασκευάζεται με τη μέθοδο των ειδώλων: Ο καθρεπτισμός γίνεται πάνω στην άνοδο, που αποτελεί ένα τέλεια αγώγιμο επίπεδο. Έτσι η νέα διάταξη αποτελείται από το νανοσωλήνα και την κάθοδο σε δυναμικό $-1V$ και τα συμμετρικά τους (με επίπεδο συμμετρίας την άνοδο) σε δυναμικό $+1V$, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 2.1 Γεωμετρία που χρησιμοποιείται σε υπολογισμούς του ηλεκτρικού δυναμικού γύρω από ένα ανοιχτό νανοσωλήνα (από [6])

Το δυναμικό σε μία τυχαία θέση (προφανώς κάτω από την άνοδο) μπορεί να γραφεί σαν μία υπέρθεση του δυναμικού που παράγεται από κάθε από κάθε τοροειδές και τη σφαίρα στη μορφή:

$$\begin{aligned}
 U(x, y, z) = & \sum_{\nu=1}^N (\cosh \eta_{\nu} - \cos \theta_{\nu})^2 \sum_{p=0}^{\infty} P_{p-\frac{1}{2}}(\cosh \eta_{\nu}) \times (A_{p\nu} \cos p \theta_{\nu} + B_{p\nu} \sin p \theta_{\nu}) \\
 & + \sum_{\nu=1}^N (\cosh \eta_{\nu}^i - \cos \theta_{\nu}^i)^2 \sum_{p=0}^{\infty} P_{p-\frac{1}{2}}(\cosh \eta_{\nu}^i) \times (-A_{p\nu} \cos p \theta_{\nu}^i + B_{p\nu} \sin p \theta_{\nu}^i) \\
 & + \sum_{k=0}^{\infty} C_k \left(\frac{1}{r_s^{k+1}} P_k(\cos \theta_s) - \frac{1}{(r_s^i)^{k+1}} P_k[\cos(\pi - \theta_s^i)] \right) \quad (2.1)
 \end{aligned}$$

Η περαιτέρω διερεύνηση αυτής της σχέσης που έχει γίνει στην παραπάνω εργασία, δε μας απασχολεί εδώ. Απλά να πούμε, πως οι άγνωστοι συντελεστές που εμφανίζονται στη σχέση

(2.1) υπολογίζονται με μία μέθοδο *matching point*, δηλαδή επιλέγοντας κατάλληλα σημεία πάνω στην ισοδυναμική επιφάνεια του νανοσωλήνα και της καθόδου και κατασκευάζοντας ένα γραμμικό σύστημα εξισώσεων για τους συντελεστές.

2.2 Κατοπτρισμός στην εκπομπή πεδίου

Τα παραπάνω αφορούν στην τιμή που παίρνει το ηλεκτρικό πεδίο έξω από τη διάταξη, απουσία φορτίων. Εμείς όμως ενδιαφερόμαστε για την εκπομπή ηλεκτρονίων πράγμα που σημαίνει πως έχουμε ηλεκτρόνια γύρω από την εκπέμπουσα επιφάνεια. Ας θεωρήσουμε την ενέργεια ΔE ενός ηλεκτρονίου ακριβώς έξω από την επιφάνεια του μετάλλου-απουσία εξωτερικών πηγών προς το παρόν. Το ηλεκτρόνιο έλκεται από το θετικό φορτίο που έχει παραμείνει εντός της εκπέμπουσας επιφάνειας. Αν αυτή θεωρηθεί τέλεια αγωγική και επίπεδη τότε η ΔE προκύπτει χρησιμοποιώντας πάλι τη μέθοδο των ειδώλων

$$\Delta E(x) = \frac{-e^2}{16\pi\epsilon_0 x} \quad , \quad (2.2)$$

όπου x η απόσταση από το επίπεδο της εκπέμπουσας επιφάνειας. Προφανώς αυτή η εξίσωση ισχύει όταν η απόσταση x είναι πολύ μεγαλύτερη από τη διατομική απόσταση a [18]. Σε αντίθετη περίπτωση θα πρέπει να υπολογίσουμε την αλληλεπίδραση του ηλεκτρονίου με κάθε ιόν ξεχωριστά. Κάτι τέτοιο όμως δεν είναι απαραίτητο για τους σκοπούς αυτής της εργασίας.

3 Εκπομπή ηλεκτρονίων

Πλέον έχουμε όλο το απαραίτητο υπόβαθρο για να μελετήσουμε την εκπομπή ηλεκτρονίων από μέταλλα.

3.1 Ηλεκτρικό πεδίο σε Μία Διάσταση

Ας θεωρήσουμε ένα μέταλλο που εκτείνεται στο άπειρο στο επίπεδο xy και στον άξονα z από το $-\infty$ ως το σημείο $z=0$. Σύμφωνα με τη θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων ένα ηλεκτρόνιο στο εσωτερικό του μετάλλου «βλέπει» μηδενικό δυναμικό. Από την άλλη, γνωρίζουμε πως σε μηδενική θερμοκρασία ένα ποσό ελάχιστης ενέργειας, που ισούται με το έργο εξόδου ϕ , πρέπει να δοθεί σε ένα ηλεκτρόνιο στο μέταλλο προκειμένου αυτό να μπορεί να διαφύγει απ' αυτό. Πιο συγκεκριμένα, το έργο εξόδου ορίζεται ως η ελάχιστη ενέργεια που απαιτείται για να μετακινηθεί ένα ηλεκτρόνιο από τη στάθμη Fermi σε ένα σημείο άπειρης απόστασης από την επιφάνεια του μετάλλου. Επίσης όπως είδαμε στο εδάφιο 2.2, ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται σε πεπερασμένη απόσταση από ένα άπειρο τέλεια αγωγίμο επίπεδο, έλκεται από μία δύναμη: $-e^2/16\pi\epsilon_0 z^2$. Έτσι, η συνολική δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στο μέρος του κενού δίνεται από τη σχέση:

$$V(z) \simeq E_F + \phi - e^2/(16\pi\epsilon_0 z) \quad (3.1)$$

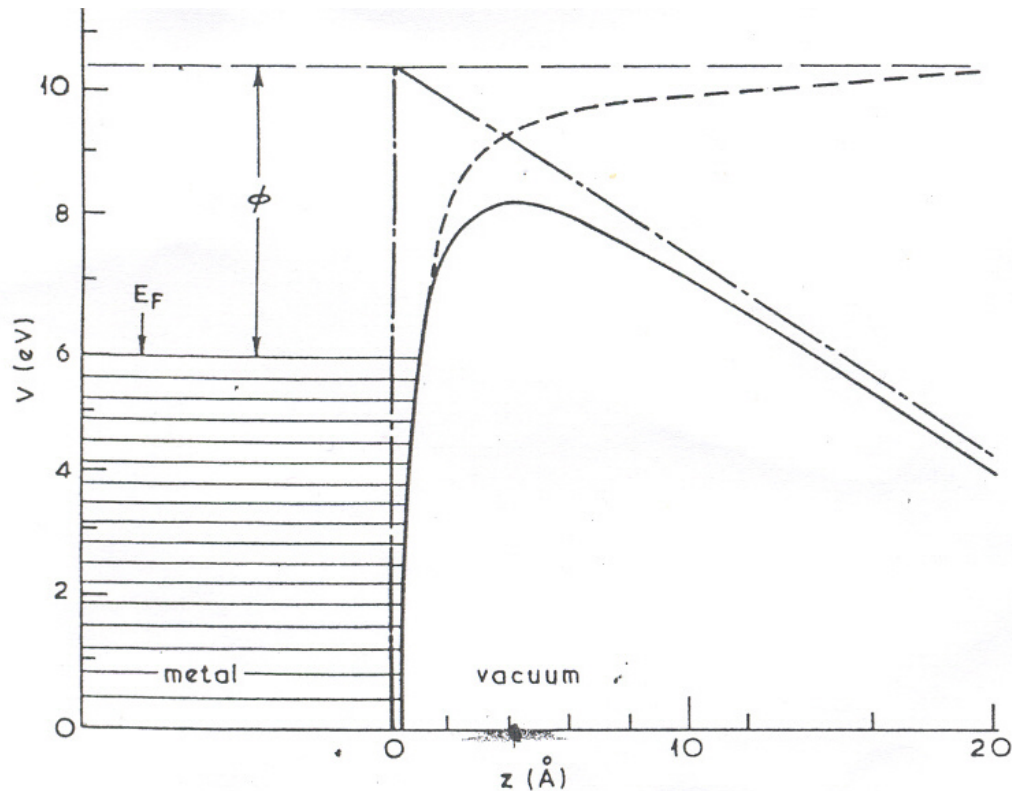
Όλες οι πειραματικές μελέτες συμφωνούν πως η παραπάνω προσέγγιση είναι έγκυρη για $z > 3 \text{ \AA}$ [18]. Η ακριβής μορφή του φράγματος δυναμικού εξαρτάται από την επιφάνεια του μετάλλου που εξετάζουμε. Στην παραδοσιακή θεωρία των ελεύθερων ηλεκτρονίων δεχόμαστε πως η εξίσωση (3.1) ισχύει μέχρι το σημείο z_c στο οποίο $V(z_c)=0$. Όταν ένα εξωτερικό πεδίο F εφαρμοστεί στην επιφάνεια, ο όρος $-eFz$ προστίθεται στο δεξιό μέλος της εξίσωσης (3.1). Προφανώς, στα πειράματα εκπομπής ηλεκτρονίων, ισχύει $F > 0$. Τελικά, η δυναμική ενέργεια που έχει ένα ηλεκτρόνιο προσεγγίζεται από τη σχέση:

$$V(z) = E_F + \phi - \frac{e^2}{(16\pi\epsilon_0 z)} - eFz \quad \text{για } z > z_c \quad (3.2)$$

$$V(z) = 0 \quad \text{για } z < z_c \quad (3.3)$$

όπου το z_c ικανοποιεί την εξίσωση $V(z_c)=0$.

Τα παραπάνω φαίνονται και στο επόμενο σχήμα.



Σχήμα 3.1 (από [18])

3.2 Υπολογισμός ρεύματος στη μονοδιάστατη περίπτωση χρησιμοποιώντας το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων

Στην πραγματικότητα, αν θέλουμε να μελετήσουμε την εκπομπή πεδίου για ένα μόνο ηλεκτρόνιο, ενέργειας Fermi για παράδειγμα, δεν έχουμε παρά ένα πρόβλημα σήραγγας, όπου η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι η E_F και το φράγμα δυναμικού δίνεται από τη σχέση (3.2). Δεν έχουμε δηλαδή παρά να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο WKB και τη σχέση (1.35) για να βρούμε την πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να εξέλθει από το μέταλλο. Στη σχέση (1.35) θέτουμε όπου $u(x)$ το $V(z)$, όπως αυτό δίνεται από τη σχέση (3.2) και όπου E την E_F .

Δηλαδή παίρνουμε:

$$T = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} dx \sqrt{2m(V(z) - E_F)}} \quad (3.3)$$

Στην παραπάνω σχέση, τα z_1 και z_2 ικανοποιούν τη σχέση $E_F = V(z)$, είναι δηλαδή τα σημεία εισόδου και εξόδου του ηλεκτρονίου στην απαγορευμένη περιοχή.

Για ένα ηλεκτρόνιο τυχαίας ενέργειας E , η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$T(E) = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} dx \sqrt{2m(V(z) - E)}} \quad (3.4)$$

Μπορούμε δηλαδή να βρούμε για ηλεκτρόνιο οποιασδήποτε ενέργειας την πιθανότητα να

«αποσπαστεί» από το μέταλλο. Μας ενδιαφέρει όμως η συνολική εικόνα, δηλαδή να βρούμε μία έκφραση για το ρεύμα ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από το μέταλλο.

Θεωρούμε τώρα πως το ηλεκτρικό πεδίο δεν διεισδύει στο εσωτερικό του μετάλλου, οπότε και δεν επηρεάζει την ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων μέσα στο μέταλλο. Επομένως γνωρίζοντας την κατανομή ηλεκτρονίων σε συνθήκες ισορροπίας μπορούμε να βρούμε μία έκφραση για το ρεύμα των ηλεκτρονίων.

Έστω $f(\vec{k})$ η συνάρτηση κατανομής των ηλεκτρονίων στον χώρο \vec{k} . Η πυκνότητα καταστάσεων στον χώρο \vec{k} , δηλαδή ο αριθμός καταστάσεων ανά μονάδα όγκου $w(\vec{k})$ και ανά μονάδα όγκου στον χώρο \vec{k} ισούται με $1/4\pi^3$ [13]. Έστω επίσης $D(E)$ η πυκνότητα καταστάσεων στο μέταλλο, δηλαδή ο αριθμός ενεργειακών καταστάσεων ανά μονάδα όγκου και ανά μονάδα περιοχής ενέργειας.

Υπενθυμίζουμε τις βασικές σχέσεις[13]:

$$n = \iiint w(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (3.5)$$

ή επειδή $w(\vec{k}) = 1/4\pi^3$

$$n = (1/4\pi^3) \iiint f(\vec{k}) d\vec{k}$$

όπου n η πυκνότητα των ηλεκτρονίων, δηλαδή ο αριθμός των ηλεκτρονίων ανά μονάδα όγκου.

Εύκολα βλέπουμε πως η πυκνότητα ρεύματος στο εσωτερικό του μετάλλου δίνεται από τη σχέση[15]:

$$\vec{J}_{tot} = (-e) \iiint \vec{v}_{\vec{k}} w(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (3.6)$$

και σε συνθήκες ισορροπίας και απουσία εφαρμοζόμενης τάσης, ισούται φυσικά με μηδέν, αφού για κάθε ηλεκτρόνιο με κυματόνισμα \vec{k} υπάρχει ένα άλλο ηλεκτρόνιο με κυματόνισμα $-\vec{k}$ [11]. Μας απασχολούν όμως μόνο τα ηλεκτρόνια που έχουν θετική συνιστώσα ταχύτητας στον άξονα των z , γιατί μόνο αυτά είναι υποψήφια να διαφύγουν από το μέταλλο. Πρόκειται φυσικά για ακριβώς τα μισά ηλεκτρόνια. Οπότε έχουμε:

$$\vec{J} = (-e) \iiint \vec{v}_{\vec{k}}(k_z > 0) w(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k}$$

και η ένταση του ρεύματος στον άξονα z δίνεται από τη σχέση:

$$J = (-e) \iiint v_{k_z}(k_z > 0) w(\vec{k}) f(\vec{k}) d\vec{k} \quad (3.7)$$

Στις παραπάνω σχέσεις επιλέξαμε να περιγράψουμε τα ηλεκτρόνια βάσει του

κυματανύσματός τους. Είναι σκόπιμο όμως να βρούμε ένα τρόπο να περιγράψουμε το ρεύμα των ηλεκτρονίων βάσει της ενέργειάς τους προκειμένου να μπορέσουμε να το συνδέσουμε με το συντελεστή διέλευσης. Αυτό γενικά δεν είναι κάτι τετριμμένο και εξαρτάται από το υλικό που εξετάζουμε και το μοντέλο που διαλέγουμε να το περιγράψουμε. Εμείς θα εργαστούμε κατ' αρχήν στο μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Πολύ συνοπτικά⁴, το μοντέλο αυτό στηρίζεται στην απλουστευτική παραδοχή πως τα ηλεκτρόνια σε ένα μεταλλικό κύβο πλευράς L , βρίσκονται σε ένα πηγάδι δυναμικού πλευράς L . Τα ηλεκτρόνια στη ζώνη αγωγιμότητας κινούνται τελείως ελεύθερα σε αυτό το πηγάδι και δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους. Εύκολα βρίσκει κανείς πως οι καταστάσεις των ηλεκτρονίων περιγράφονται από επίπεδα κύματα:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{L^{3/2}} \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \quad (3.8)$$

όπου $L^3 \equiv V$ ο όγκος του μετάλλου, που θεωρείται πολύ μεγάλος, και \vec{k} το κυμαάνυσμα που δίνεται από τη σχέση:

$$\vec{k} = \frac{2\pi}{L} (n_x, n_y, n_z) \quad (3.9)$$

όπου n_x, n_y, n_z είναι ακέραιοι. Η ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στην κατάσταση $\psi_{\vec{k}}$ δίνεται από τη σχέση:

$$E_{\vec{k}} = \hbar^2 k^2 / 2m \quad (3.10)$$

Η πυκνότητα καταστάσεων στον χώρο k , δηλαδή ο αριθμός καταστάσεων ανά μονάδα όγκου V και ανά μονάδα όγκου στον χώρο \vec{k} δίνεται από τη σχέση:

$$2s(\vec{k}) = \frac{2}{(2\pi)^3} \quad (3.11)$$

όπου το 2 προέρχεται από το spin. Δηλαδή κάθε κατάσταση μπορεί να καταληφθεί από 2 ηλεκτρόνια.

Η πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων δίνεται από τη σχέση:

$$D(E) = \frac{2}{(2\pi)^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} E^{1/2} \quad (3.12)$$

Οι σχέσεις (3.8-3.10) προκύπτουν με απλή κβαντομηχανική. Πρακτικά πρόκειται για ένα πρόβλημα τρισδιάστατου κβαντικού πηγαδιού.

4 Για μια αναλυτικότερη παρουσίαση πρβλ. [11]

Σκοπός μας είναι να περιγράψουμε το ρεύμα των ηλεκτρονίων. Έτσι πρέπει να βρούμε μία έκφραση για τον αριθμό των ηλεκτρονίων, τα οποία σε συνθήκες ισορροπίας διασχίζουν μια στοιχειώδη επιφάνεια-θεωρούμε χωρίς απώλεια της γενικότητας πως αυτή είναι παράλληλη στο επίπεδο xy-από τα αριστερά προς τα δεξιά, στη μονάδα του χρόνου και κάθετη ενέργεια, όπως αυτή ορίζεται από τη σχέση

$$W = \frac{\hbar^2 k_z^2}{2m} \quad (3.13)$$

μεταξύ W και $W + dW$. Συμβολίζουμε αυτή την ποσότητα $N(E, W) dE dW$ [18]. Έχουμε:

$$N(E, W) dE dW = \frac{2f(E)}{(2\pi)^3} \iiint_{(E, W)} v_z d^3 k \quad (3.14)$$

όπου χρησιμοποιήσαμε τη σχέση (3.11) και $f(E)$ είναι η συνάρτηση Fermi-Dirac που μας δίνει την πιθανότητα μία στάθμη να είναι κατειλημμένη. Από φυσικής πλευράς η (3.14) εκφράζει το άθροισμα της ταχύτητας των ηλεκτρονίων κατά τον άξονα z-δηλαδή αυτών που διασχίζουν ένα επίπεδο παράλληλο στον άξονα xy- τα οποία έχουν ενέργεια μεταξύ E και $E+dE$ και των οποίων ο κυματαριθμός k_z παίρνει τιμή μεταξύ $\sqrt{2mW}/\hbar$ και $\sqrt{2m(W+dW)}/\hbar$. Δηλαδή η ενέργεια των ηλεκτρονίων που προέρχεται από τη συνεισφορά του κυματανύσματος στον άξονα z(κάθετη ενέργεια) είναι καθορισμένη.

Η ταχύτητα κατά τον άξονα z δίνεται από τη σχέση:

$$v_z = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial E_k}{\partial k_z} = \frac{\hbar k_z}{m} \quad (3.15)$$

Χρησιμοποιώντας τις (3.10), (3.13) και (3.15), η σχέση (3.14) γράφεται εύκολα:

$$N(E, W) dE dW = \frac{m}{2\pi^2 \hbar^3} f(E) dE dW \quad (3.16)$$

Πρακτικά έχουμε περάσει από την περιγραφή στον χώρο k στην περιγραφή στον χώρο της ενέργειας.

Τώρα μπορούμε να επιστρέψουμε στο πρόβλημα της εκπομπής ηλεκτρονίων. Η χρονοανεξάρτητη εξίσωση του Schroedinger γράφεται:

$$-\hbar^2 \nabla^2 \psi(\vec{r}) + V(z) \cdot \psi(\vec{r}) = E \cdot \psi(\vec{r}) \quad (3.17)$$

διότι, όπως είπαμε θεωρούμε μονοδιάστατη εκπομπή ηλεκτρονίων.

Άρα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο χωρισμού μεταβλητών και παίρνουμε:

$$-\hbar^2 \nabla_{x,y} \psi(x, y) = (E - W) \cdot \psi(x, y) \quad (3.18)$$

$$-\hbar^2 \frac{d^2 u}{dz^2} \cdot u(z) + V(z)u(z) = W \cdot u(z) \quad (3.19)$$

όπου $\psi = \psi(x, y)u(z)$ και $W = E - \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m$

Προφανώς $\psi(x, y) = e^{ik_{\parallel}r_{\parallel}}$

Δεχόμενοι πως $W < V(z)$ -θα επανέλθουμε αργότερα σε αυτό- μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο WKB για να επιλύσουμε την εξίσωση (3.19) και να βρούμε το συντελεστή διέλευσης:

$$D(W) = e^{-\frac{2}{\hbar} \int_{z_1}^{z_2} dx \sqrt{2m(V(z) - W)}} \quad (3.20)$$

Πλέον έχουμε όλα τα εργαλεία για να καταλήξουμε σε μία έκφραση για το εκπεμπόμενο ρεύμα ηλεκτρονίων. Υποθέτουμε πως η ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων στο μέταλλο παραμένει όπως σε συνθήκες ισορροπίας-κι αυτό διότι το ηλεκτρικό πεδίο δε διεισδύει στο εσωτερικό του μετάλλου. Οπότε η πυκνότητα των ηλεκτρονίων με «κάθετη ενέργεια» μεταξύ W και $W+dW$ που προσκρούουν στην επιφάνεια του μετάλλου δίνεται από τη σχέση:

$$N(W, T) dW = \frac{m dW}{2\pi^2 \hbar^3} \int_W^{\infty} f(E) dE = \frac{m k_{BT}}{2\pi^2 \hbar^3} \ln \left[1 + \exp\left(\frac{-W - E_F}{k_{BT}}\right) \right] dW \quad (3.21)$$

Προφανώς η πυκνότητα του εκπεμπόμενου ρεύματος δίνεται από τη σχέση:

$$J(F, T) = e \int_0^{\infty} N(W, T) D(W) dW \quad (3.22)$$

3.3 Εκπομπή πεδίου σε μία διάσταση

Όσα είπαμε παραπάνω ισχύουν γενικά για την εκπομπή ηλεκτρονίων από μέταλλα. Εμείς όμως θα μελετήσουμε πιο συγκεκριμένα την εκπομπή πεδίου κάτι που κάνει τη μελέτη μας πιο εξειδικευμένη. Η εκπομπή πεδίου ορίζεται ως η εκπομπή ηλεκτρονίων υπό την εφαρμογή υψηλού ηλεκτρικού πεδίου και σε χαμηλές θερμοκρασίες. Τυπικές τιμές της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου F κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου (*local field*) είναι μεταξύ

$$0.3 \text{V}/\text{Å} \quad \text{και} \quad 0.5 \text{V}/\text{Å} \quad .$$

Κατ' αρχήν πρέπει να κάνουμε την εξής παρατήρηση: Στη σχέση (3.22) το όριο ολοκλήρωσης είναι το ∞ . Αυτό σημαίνει πως για κάποιες ενέργειες δεν έχουμε φαινόμενο σήραγγος και έτσι δεν μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε το συντελεστή διέλευσης, όπως αυτός δίνεται από τη σχέση (1.35). Όμως, στην εκπομπή πεδίου, που μελετούμε εμείς, οι θερμοκρασίες είναι εξ

ορισμού χαμηλές και η πιθανότητα κατάληψης στάθμης ενέργειας μεγαλύτερης της E_F κατά 1eV, είναι πρακτικά μηδενική.

Αποδεικνύεται πως η σχέση (3.20) ισχύει για τιμές του W :

$$W < W_1 \equiv V_{max} + (1 - \frac{1}{\sqrt{2}})(e^3 F)^{1/2}$$

Αυτό υπερκαλύπτει τις τιμές που μας ενδιαφέρουν.

Έτσι η σχέση (3.22) ξαναγράφεται:

$$J(F, T) = e \int_0^{W_1} N(W, T) D(W) dW \quad (3.23)$$

Η παραπάνω εξίσωση λύνεται αναλυτικά και το αποτέλεσμα δίνεται από τη σχέση:

$$J(F) = \frac{1.537 \times 10^{10} F^2}{\varphi t^2 (3.79 F^{1/2} / \varphi)} \exp\left[\frac{-0.683 \varphi^{3/2}}{F} v\left(\frac{3.79 F^{1/2}}{\varphi}\right)\right] \frac{A}{cm^2} \quad (3.24)$$

ή

$$I(F) = \frac{A \cdot 1.537 \times 10^{10} F^2}{\varphi t^2 (3.79 F^{1/2} / \varphi)} \exp\left[\frac{-0.683 \varphi^{3/2}}{F} v\left(\frac{3.79 F^{1/2}}{\varphi}\right)\right], \quad (3.25)$$

όπου A η επιφάνεια σε cm^2

Η διαδικασία με την οποία καταλήγουμε σε αυτή την έκφραση καθώς και αριθμητικές τιμές των συναρτήσεων v και t που εμφανίζονται μπορούν να αναζητηθούν στην βιβλιογραφία [18].

Μία προσεγγιστική έκφραση για το $v(y)$ είναι η:

$$v(y) \approx 1 - y^{1.69} \quad (3.26)$$

ενώ το $t(y)$ παίρνει τιμές κοντά στη μονάδα.

Από την (3.25) παίρνουμε:

$$\ln(I/F^2) = \ln \frac{A \cdot 1.537 \times 10^{10}}{\varphi t^2 (3.79 F^{1/2} / \varphi)} + \left[\frac{-0.683 \varphi^{3/2}}{F} v\left(\frac{3.79 F^{1/2}}{\varphi}\right)\right] \quad (3.27)$$

$$\text{και } \frac{d \ln(I/F^2)}{d(1/F)} = -0.683 s \left(\frac{3.79 F^{1/2}}{\varphi}\right) \varphi^{3/2} \quad (3.28)$$

όπου $s(y) = v(y) - \frac{y}{2} \frac{dv}{dy}$ και με χρήση της (3.26)

$$s(y) \approx 1 - 0.155 y^{1.69}$$

Στις τιμές του εφαρμοζόμενου πεδίου σε τυπικά πειράματα εκπομπής πεδίου

$0.3V/\text{\AA} \leq F \leq 0.5V/\text{\AA}$, το $s(y)$ είναι περίπου σταθερό οπότε η κλίση της καμπύλης $\ln(I/F^2)$ ως προς $(1/F)$ είναι σταθερή και η γραφική παράσταση $\ln(I/F^2)$ ως προς $1/F$, που είναι γνωστή ως γραφική παράσταση **Fowler-Nordheim(FN)**, είναι πρακτικά μία ευθεία γραμμή. Μάλιστα αν σε ένα πείραμα εκπομπής πεδίου κάνουμε μετρήσεις του εκπεμπόμενου ρεύματος και χαράξουμε την ευθεία, τότε μέσω της σχέσης (3.28) μπορούμε να βρούμε το έργο εξόδου.

Τέλος, πρέπει να πούμε πως σε όλη την παραπάνω ανάλυση αγνοήσουμε «σιωπηλά» το πεδίο του συγκεντρωμένου φορτίου που μετέχει στη διαδικασία της εκπομπής. Δηλαδή, το πώς επηρεάζεται η εκπομπή ενός ηλεκτρονίου από το πεδίο των υπόλοιπων εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων. Αποδεικνύεται πως όταν η πυκνότητα του εκπεμπόμενου ρεύματος είναι χαμηλή ($J \leq 10^6 A/cm^2$) η συγκέντρωση φορτίου μπροστά από τον εκπομπό είναι όντως αμελητέα. Αυτή η συνθήκη ικανοποιείται για έργο εξόδου του μετάλλου ϕ γύρω στα $4.5eV$ για παράδειγμα, όταν το εφαρμοζόμενο πεδίο είναι έντασης $F < 0.5V/\text{\AA}$, [18].

3.4 Εκπομπή πεδίου από νανοσωλήνες άνθρακα

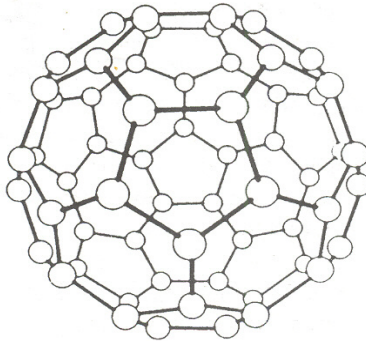
Η μελέτη της εκπομπής πεδίου από τους νανοσωλήνες είναι πιο περίπλοκη για αρκετούς λόγους. Κατ' αρχήν, δεν μπορούμε να έχουμε τη μονοδιάστατη απλούστευση, βάσει της οποίας κινηθήκαμε στα προηγούμενα εδάφια. Είναι αναγκαία η τροποποίηση των εξισώσεων λαμβάνοντας υπόψη τόσο τη γεωμετρία των νανοσωλήνων, όσο και την εκπομπή πεδίου σε δύο διαστάσεις, χρησιμοποιώντας τη γενίκευση της μεθόδου WKB. Εξάλλου, προφανώς, δεν μπορούμε να εργαστούμε με το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων, αλλά να διερευνήσουμε την ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων των νανοσωλήνων. Θα γίνει σαφές, πως η πολύ ιδιαίτερη αυτή ενεργειακή κατανομή των ηλεκτρονίων στους νανοσωλήνες θα οδηγήσει σε διαφορετικές εκφράσεις υπολογισμού του ρεύματος εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων. Σκοπός μας θα είναι να δούμε αν, παρ' όλες τις ιδιαιτερότητές της, η εκπομπή προβλέπεται να ακολουθεί το νόμο Fowler-Nordheim.

4 Νανοσωλήνες άνθρακα

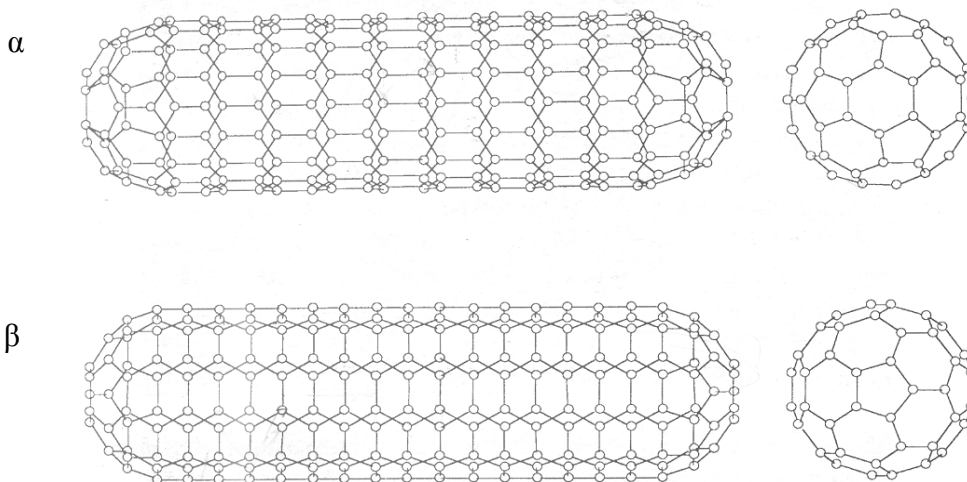
4.1 Εισαγωγή⁵

Η ικανότητα του άνθρακα να πραγματοποιεί δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα σε πάρα πολλούς συνδυασμούς στη μορφή αλυσίδας ή δαχτυλιδιού αποτελεί την βάση της μοντέρνας οργανικής χημείας. Μέχρι πρόσφατα γνωρίζαμε δύο είδη κρυσταλλικών δομών που περιείχαν μόνο άνθρακα, που είναι τα αλλότροπα που συναντούμε στην φύση: το διαμάντι και ο γραφίτης. Παρά τις εντατικές προσπάθειες των Χημικών Επιστημόνων, η προσπάθειες να παραχθούν εργαστηριακά νέες μορφές μοριακού ή πολυμερούς άνθρακα δεν απέδωσαν. Τελικώς, η εξέλιξη, που έφερε την επανάσταση στην επιστήμη του άνθρακα δεν ήρθε από τη συνθετική οργανική χημεία, αλλά από πειράματα σε συσσωματώματα που προέκυπταν μετά από την εξάτμιση του γραφίτη με χρήση laser. Στην κατανομή των συσσωμάτων άνθρακα(στην αέρια φάση), που ανιχνεύθηκαν με φασματοσκοπία μάζας, το C_{60} ήταν το κυρίαρχο μόριο. Η μεγάλη στιγμή ήρθε όταν διαπιστώθηκε ότι μία κλειστή δομή που περιέχει ακριβώς 60 άτομα άνθρακα θα είχε μοναδική σταθερότητα και συμμετρία. Η κλειστή αυτή δομή είναι αυτή της ποδοσφαιρικής μπάλας αποτελούμενη από 12 πεντάγωνα και 20 εξάγωνα. Η διαφορά του από την ποδοσφαιρική μπάλα είναι πως δεν υπάρχει στο εσωτερικό ατμοσφαιρική πίεση που να το κάνει στρογγυλό. Η ανακάλυψη του C_{60} που ανακοινώθηκε το 1985 σημάδεψε το ξεκίνημα μία νέας εποχής στην επιστήμη του άνθρακα. Στη συνέχεια έγιναν προσπάθειες για να παραχθεί το C_{60} σε μεγάλες ποσότητες. Οι νανοσωλήνες άνθρακα ήταν ίσως το πιο σημαντικό αποτέλεσμα αυτής της προσπάθειας. Ανακαλύφθηκαν το 1991 από τον Sumio Iijima στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία. Πρόκειται για μοριακές ίνες άνθρακα που αποτελούνται από μικροσκοπικούς κυλίνδρους γραφίτη που κλείνουν στα δύο άκρα με caps που περιέχουν ακριβώς 6 πενταγωνικές αλυσίδες. Μπορούμε να αναπαραστήσουμε τη δομή τους θεωρώντας τους δύο «αρχέτυπους» νανοσωλήνες άνθρακα οι οποίοι μπορούν να σχηματιστούν κόβοντας ένα μόριο C_{60} στη μέση και «τοποθετώντας» ένα κύλινδρο γραφίνης ανάμεσα στα δύο «ημισφαίρια». Κόβοντας το C_{60} παράλληλα σε έναν από τους three-fold άξονες προκύπτει ο zig-zag νανοσωλήνας που φαίνεται στο σχήμα (4.2.α) ενώ κόβοντας το C_{60} παράλληλα σε έναν από τους five-fold άξονες προκύπτει ο armchair νανοσωλήνας που φαίνεται στο σχήμα (4.2.β).

5 Οι πληροφορίες, οι φωτογραφίες και τα σχήματα της ενότητας 4.1 προέρχονται από το [5]



Σχήμα 4.1. Το μόριο C_{60}



Σχήμα 4.2. Οι αρχέτυποι νανοσωλήνες zig-zag(α) και armchair(β)

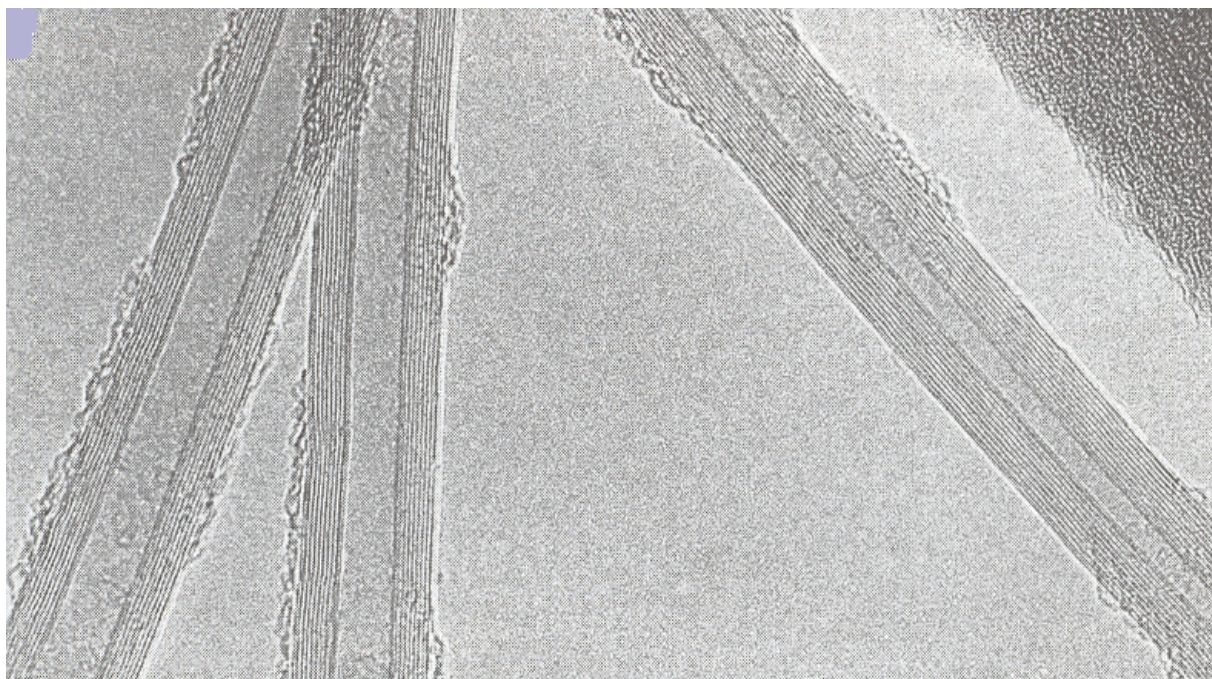
Οι όροι zig-zag και armchair προέρχονται από τη διάταξη των εξαγώνων γύρω από την περιφέρεια. Υπάρχει μία τρίτη δομή στην οποία τα εξάγωνα είναι διατεταγμένα σε έλικα γύρω από τον άξονα του σωλήνα.

Οι νανοσωλήνες από τους οποίους έχει αφαιρεθεί το cup ονομάζονται ανοιχτοί, διαφορετικά ονομάζονται κλειστοί.

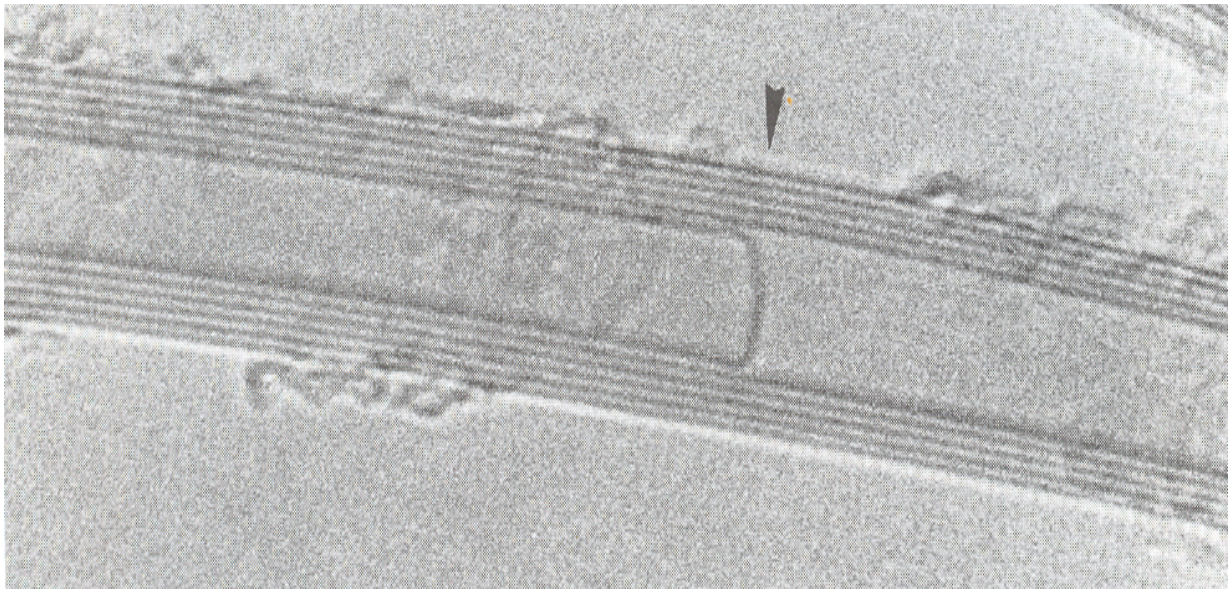
Κλείνοντας αυτή την εισαγωγή, να τονίσουμε πως οι νανοσωλήνες που παράγονται πειραματικά δεν έχουν γενικά τις εξιδανικευμένες δομές που μόλις αναφέραμε και απεικονίζονται στο παραπάνω σχήμα και ενδέχεται να είναι μονο- ή πολυτοιχωματικοί.

4.1.1 Χαρακτηριστικά των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων

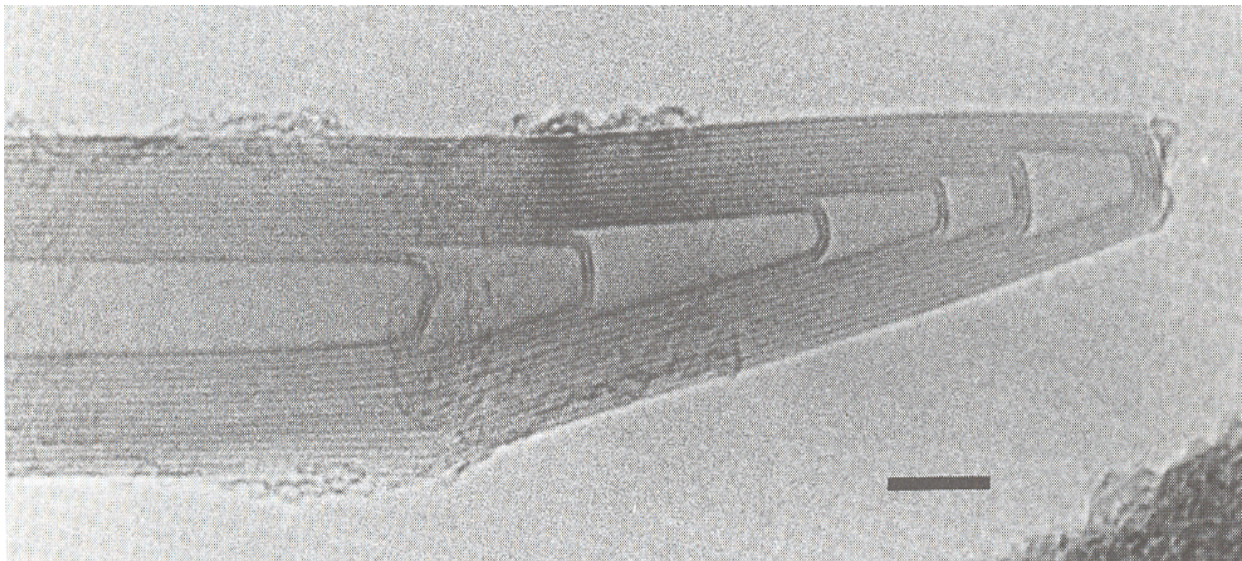
Οι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες έχουν μήκος που κυμαίνεται από μερικές δεκάδες νανόμετρα σε μερικά μικρόμετρα και εξωτερική διάμετρο μεταξύ 2.5nm και 30nm. Από την φωτογραφία υψηλής ανάλυσης -σχήμα 4.3-που δείχνει πολυτοιχωματικούς νανοσωλήνες, φαίνονται ξεκάθαρα οι ξεχωριστές «στρώσεις» που αποτελούν τα ομόκεντρα τοιχώματα. Συχνά παρατηρείται η κεντρική κοιλότητα να διασχίζεται από στρώσεις γραφίτη, έτσι ώστε ένας ή περισσότεροι από τους εσωτερικούς σωλήνες να καλύπτεται κι έτσι να μειώνεται ο αριθμός στρωμάτων που αποτελούν το νανοσωλήνα. Ένα παράδειγμα φαίνεται στο σχήμα 4.4. Πρακτικά όλοι σωλήνες είναι κλειστοί και στα δύο άκρα με caps που περιέχουν πενταγωνικές αλυσίδες άνθρακα. Στην πραγματικότητα, τα caps είναι σπανίως ημισφαιρικά στο σχήμα, αλλά μπορούν να έχουν μεγάλη ποικιλία στη μορφολογία, όπως φαίνεται στο σχήμα 4.5.



Σχήμα 4.3. Εικόνα TEM πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων



Σχήμα 4.4

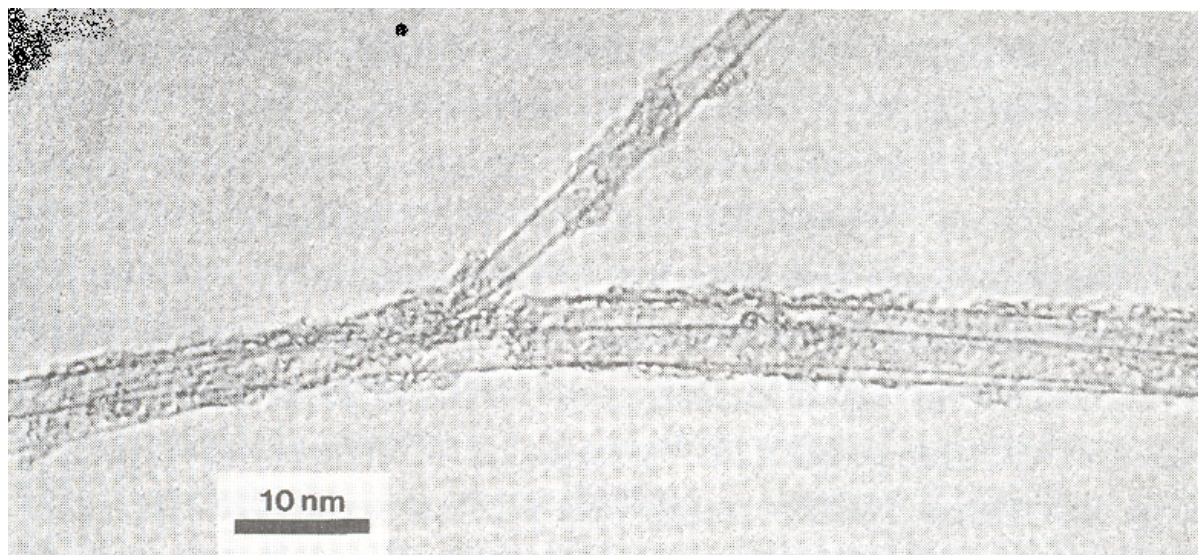


Σχήμα 4.5

4.1.2 Χαρακτηριστικά των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων

Το 1993 αναφέρθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων. Αυτό αποδείχθηκε ένα πολύ σημαντικό επίτευγμα, αφού οι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες είναι αυτοί που πλησιάζουν τις ιδανικές δομές που φαίνονται στο σχήμα 4.2. Επίσης οι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες ήταν κάτι το τελείως νέο. Ενώ οι πολυτοιχωματικοί που

είχαν παραχθεί με τη μέθοδο της κατάλυσης ήταν γνωστοί αρκετά χρόνια πριν την ανακάλυψη των νανοσωλήνων που σχετίζονται με τα φουλουρένια, οι μονοτοιχωματικοί ήτανε κάτι πραγματικά καινούριο. Μία από τις πρώτες φωτογραφίες των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων φαίνεται στο σχήμα 4.6. Φαίνεται πως διαφέρουν αρκετά από τους πολυτοιχωματικούς. Οι μονοτοιχωματικοί μπορεί να έχουν πολύ μικρές διαμέτρους της τάξης του 1nm και είναι καμπυλωμένοι, κι όχι ευθείς.



Σχήμα 4.6

4.2 Δομή

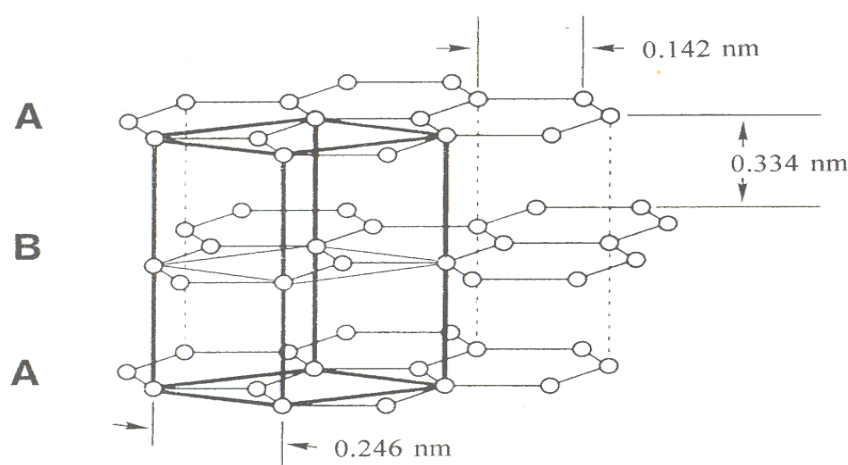
4.2.1 Δεσμοί σε ενώσεις του άνθρακα

Ένα ελεύθερο άτομο άνθρακα έχει την ηλεκτρονική δομή $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$. Προκειμένου να μπορέσει να φτιάξει χημικούς δεσμούς, ένα από τα 2s ηλεκτρόνια προάγονται σε 2p, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται υβριδικά τροχιακά με 3 διαφορετικούς τρόπους. Στο γραφίτη έχουμε υβριδισμό μεταξύ του ενός 2s τροχιακού μαζί με τα δύο 2p τροχιακά για να δώσουν τρία sp^2 τροχιακά τα «κέντρα» των οποίων απέχουν 120° και βρίσκονται όλα στο ίδιο επίπεδο. Το εναπομείναν τροχιακό περνάει στη μορφή p_z , που βρίσκεται σε γωνία 90° με αυτό το επίπεδο. Τα sp^2 τροχιακά δομούν ισχυρούς σ δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στα επίπεδα του γραφίτη, ενώ τα p_z ή π τροχιακά ασθενείς (van de Waals) δεσμούς μεταξύ των επιπέδων. Ένα τέτοιο επίπεδο γραφίτη, του οποίου τα άτομα συνδέονται με σ δεσμούς, ονομάζεται *γραφίνη*. Η επικάλυψη των π τροχιακών μεταξύ γειτονικών ατόμων παρέχει το δίκτυο ηλεκτρονίων δεσμού στα οποία οφείλει ο γραφίτης τη σχετικά υψηλή αγωγιμότητά

του. Στο γραφίτη που βρίσκουμε στην φύση ή σε υψηλής ποιότητας συνθετικό γραφίτη, οι σειρές στρώσεων είναι γενικά ABAB. Η απόσταση μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων είναι περίπου 0.334nm. Η δομή αυτή είναι ευρέως γνωστή ως γραφίτης Bernal, κατά τον John D. Bernal που την πρότεινε πρώτος το 1924. Η στοιχειώδης κυψελίδα περιέχει 4 άτομα. Σε λιγότερο τέλει γραφίτη, η απόσταση μεταξύ των στρώσεων είναι πολύ μεγαλύτερη από την τιμή που παίρνει για μονοκρυσταλλικό γραφίτη (περίπου 0.344nm) και τα επίπεδα στρώσεων είναι γενικά περιστραμμένα το ένα σε σχέση με το άλλο. Τέτοιοι γραφίτες αποκαλούνται *turbostatic*.

Στο διαμάντι, τα ηλεκτρόνια κάθε ατόμου άνθρακα συμμετέχουν σε δεσμούς με τα 4 γειτονικά τους σε μία τετραεδρική δομή. Ο δεσμός εδώ είναι sp^3 που προκύπτει σαν αποτέλεσμα της μίξης ενός 2s και τριών 2p τροχιακών. Το διαμάντι είναι λιγότερο σταθερό από το γραφίτη και μετατρέπεται σε γραφίτη στη θερμοκρασία των 1700°C υπό συνθήκες φυσιολογικής πίεσης. Άμορφοι άνθρακες που περιέχουν δεσμούς sp^3 μετατρέπονται επίσης σε γραφίτη σε υψηλές θερμοκρασίες.

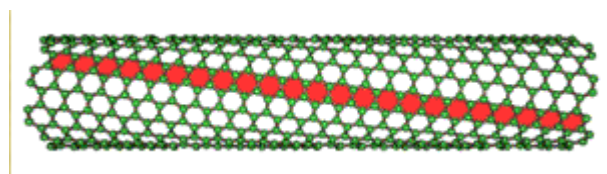
Στο μόριο C_{60} που φαίνεται στο σχήμα 4.1, τα άτομα άνθρακα συνδέονται σε μία απομονωμένη εικοσαεδρική δομή αποτελούμενη από 20 εξάγωνα και 12 πεντάγωνα. Κάθε ένα από τα άτομα άνθρακα στο C_{60} συνδέεται με τρεις γείτονες του, άρα πρόκειται σίγουρα για δεσμούς sp^2 , όμως ενδεχομένως να υπάρχει μικρός αριθμός ενώσεων sp^3 λόγω της καμπυλότητας του μορίου. Να σημειώσουμε εδώ πως και τα 60 άτομα είναι πανομοιότυπα υπό την έννοια ότι κάθε ένα είναι κορυφή 2 εξαέδρων και ενός πενταέδρου. Οι δεσμοί σε νανοσωμάτια και νανοσωλήνες άνθρακα είναι επίσης κυρίως sp^2 , ωστόσο ενδέχεται και πάλι να υπάρχουν δεσμοί sp^3 σε περιοχές μεγάλης καμπυλότητας.



Σχήμα 4.7 (από το [6])

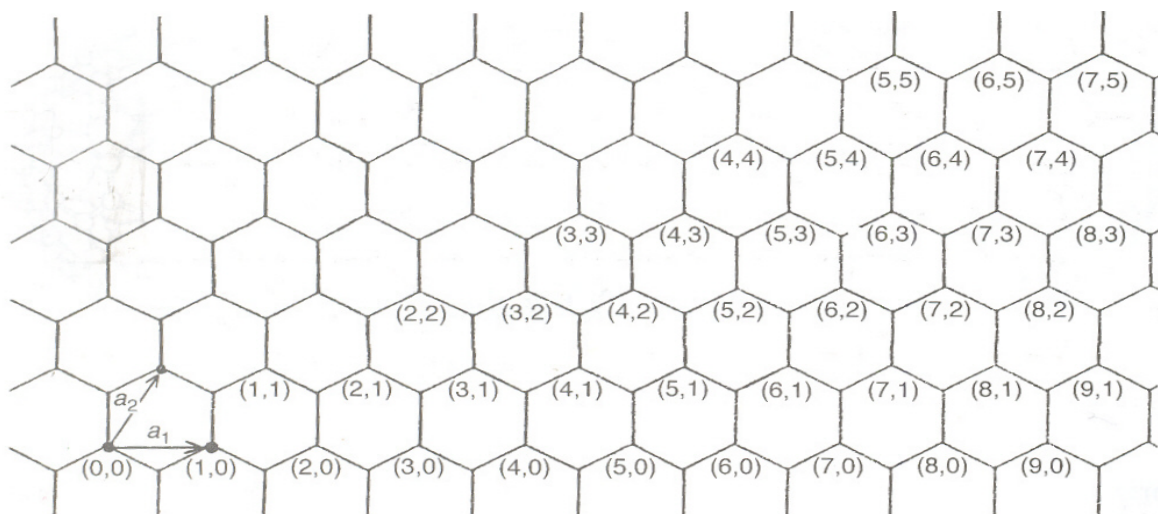
4.2.2 Ο διανυσματικός συμβολισμός για τους νανοσωλήνες

Όπως είπαμε στο εδάφιο 4.1 υπάρχουν δύο είδη υψηλά συμμετρικών δομών νανοσωλήνων, γνωστά ως zig-zag και armchair. Αυτά απεικονίζονται στο σχήμα 4.2. Πρακτικά πιστεύεται πως οι περισσότεροι νανοσωλήνες δε σχηματίζονται σε τόσο συμμετρικές δομές, αλλά σε δομές στις οποίες τα εξάγωνα περιστρέφονται ελικοειδώς γύρω από τον άξονα, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Αυτές οι δομές αναφέρονται στην βιβλιογραφία ως chiral.



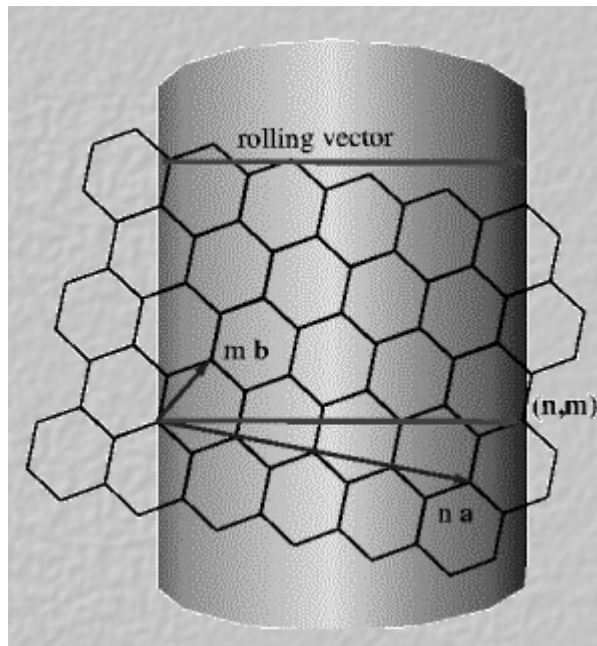
Σχήμα 4.8

Για να περιγράψουμε έναν μόνο σωλήνα, θεωρούμε στην αρχή ένα φύλλο γραφίνης, όπως αυτό που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.9

Κάθε σωλήνας μπορεί να απεικονιστεί σε μία σύμμορφη απεικόνιση του διδιάστατου πλέγματος πάνω στην επιφάνεια του κυλίνδρου με περιοδικές συνοριακές συνθήκες γύρω από τον κύλινδρο και κατά μήκος του άξονα:



Σχήμα 4.10

Οι σωστές συνοριακές συνθήκες γύρω από τον κύλινδρο μπορούν να ικανοποιηθούν μόνο αν η περιφέρεια του κυλίνδρου απεικονίζεται σε ένα από τα διανύσματα Bravais στο φύλλο της γραφίνης, δηλαδή αν ο κύλινδρος παράγεται περιτυλίγοντας το φύλλο της γραφίνης έτσι ώστε η αρχή και το τέλος του διανύσματος Bravais να επικαλύπτονται, όπως φαίνεται και στο σχήμα 4.10. Έτσι κάθε πραγματικό διάνυσμα πλέγματος του δισδιάστατου εξαγωνικού πλέγματος δίνει κι έναν διαφορετικό τρόπο περιτυλίγματος του φύλλου σε σωλήνα. Αυτό το διάνυσμα το συμβολίζουμε με C και μπορεί να περιγραφεί μαθηματικά συναρτήσει των δύο θεμελιωδών διανυσμάτων μετατόπισης \vec{a}_1 και \vec{a}_2 της γραφίνης ως εξής:

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (4.1)$$

Κάθε ζεύγος ακεραίων (n,m) μας δίνει μία διαφορετική δομή νανοσωλήνα. Έτσι μπορούμε να περιγράψουμε το είδος(τη δομή) μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων μέσω του ζεύγους (n,m) . Θέτουμε επιπλέον τον περιορισμό $n \geq m$, διότι λόγω της συμμετρίας στο πλέγμα, ένας νανοσωλήνας $(3,6)$ είναι ίδιος με τον $(6,3)$ [6]. Από το σχήμα 4.1 φαίνεται εύκολα πως $m=0$ για όλους τους νανοσωλήνες zig-zag, ενώ $n=m$ για τους νανοσωλήνες armchair. Αυτός είναι και ο μαθηματικός τρόπος ορισμού των δύο αυτών ειδών νανοσωλήνων. Όλοι οι άλλοι νανοσωλήνες-όλα τα άλλα ζεύγη (n,m) - είναι chiral. Στην περίπτωση των δύο «αρχέτυπων» νανοσωλήνων, οι οποίοι μπορούν να καλυφθούν στα άκρα από το μισό ενός μορίου C_{60} , ο zig-zag σωλήνας μπορεί να περιγραφεί με τους ακεραίους $(9,0)$ ενώ ο armchair σωλήνας με $(5,5)$. Επειδή $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0.246\text{nm}$ το μέτρο του \vec{C} σε νανόμετρα είναι

$$0.246\sqrt{(n^2 + m^2 + nm)}, \text{ και η διάμετρος } d_t \text{ δίνεται προφανώς από τη σχέση:}$$

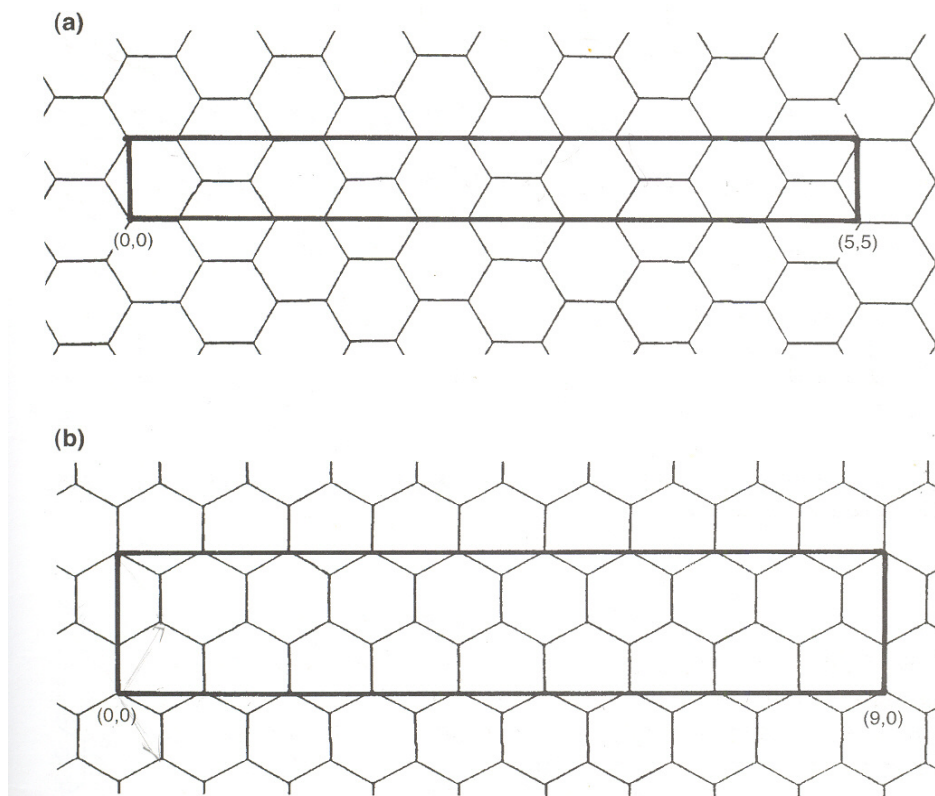
$$d_t = 0.246 \sqrt{(n^2 + m^2 + nm)} / \pi \quad (4.2)$$

Η chiral γωνία θ δίνεται από τη σχέση:

$$\theta = \sin^{-1} \frac{\sqrt{3m}}{2\sqrt{(n^2 + nm + m^2)}} \quad (4.3)$$

4.2.3 Στοιχειώδεις κυψελίδες νανοσωλήνων

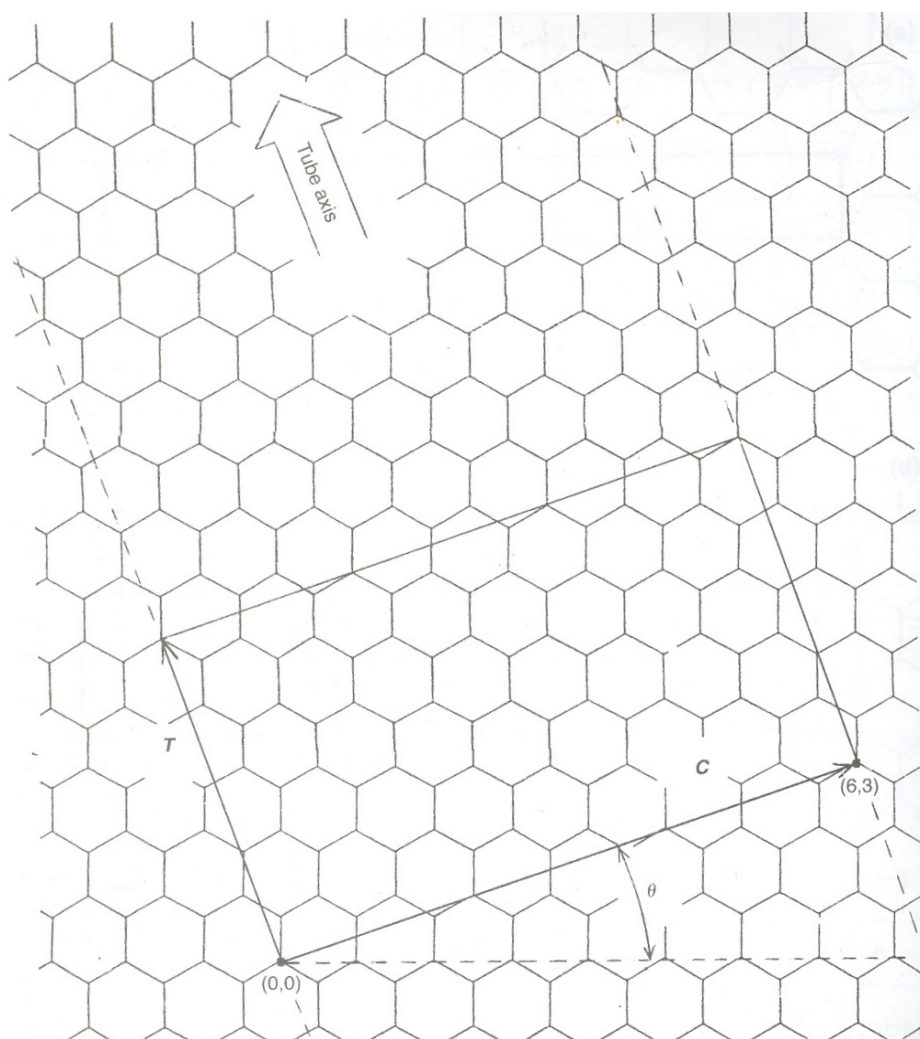
Όπως και στο προηγούμενο εδάφιο, θεωρούμε έναν νανοσωλήνα διδιάστατο κρύσταλλο, οπότε μπορούμε να ορίσουμε τη στοιχειώδη κυψελίδα. Για όλους τους νανοσωλήνες, η στοιχειώδης κυψελίδα έχει τη μορφή κυλίνδρου, διαδοχικές εναποθέσεις του οποίου δίνουν το νανοσωλήνα. Αν θεωρήσουμε ξανά τους αρχέτυπους νανοσωλήνες, οι μη «περιτυλιγμένες» στοιχειώδεις κυψελίδες φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 4.11 Στοιχειώδης κυψελίδα του (5,5) armchair νανοσωλήνα (a)

και του (9,0) zig-zag νανοσωλήνα (b)(από [6])

Για τον σωλήνα armchair, το πλάτος της κυβελίδας ισούται με a , το μέτρο του θεμελιώδους διανύσματος μετατόπισης του δισδιάστατου πλέγματος ($|\vec{a}_1|=|\vec{a}_2|=a=0.246\text{nm}$). Στο zig-zag σωλήνα, το πλάτος της κυβελίδας του σωλήνα είναι $\sqrt{3}a$. Armchair και zig-zag νανοσωλήνες μεγαλύτερης διαμέτρου έχουν απλά στοιχειώδεις κυβελίδες μεγαλύτερου μήκους. Για chiral νανοσωλήνες, η λιγότερη συμμετρία έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερες στοιχειώδεις κυβελίδες. Ένας τρόπος να κατασκευάσουμε τις κυβελίδες είναι ο εξής[6]: Από την αρχή του διανύσματος \vec{C} σχεδιάζουμε ένα διάνυσμα \vec{T} , κάθετο στο \vec{C} , τέτοιο ώστε να περνάει από ένα άλλο ισοδύναμο σημείο του πλέγματος, ισοδύναμο της αρχής. Αυτό φαίνεται στο σχήμα 4.12, για την περίπτωση ενός (6,3) νανοσωλήνα.



Σχήμα 4.12 (από [6])

Το πλάτος της στοιχειώδους κυβελίδας, δηλαδή το μήκος της κατά τη διεύθυνση του άξονα, αποτελεί το μέτρο του διανύσματος \vec{T} . Μπορούμε να βρούμε εκφράσεις για αυτό συναρτήσει του \vec{C} και του μέγιστου κοινού διαιρέτη των n και m , που συμβολίζουμε με

d_H . Αν $n - m \neq 3rd_H$, όπου r ακέραιος, τότε

$$T = \sqrt{3} C / d_H \quad (4.4\alpha)$$

ενώ αν $n - m = 3rd_H$, τότε

$$T = \sqrt{3} C / 3d_H \quad (4.4\beta)$$

Μπορούμε επίσης να βρούμε μία έκφραση για τον αριθμό ατόμων N που περιέχονται στη στοιχειώδη κυψελίδα συναρτήσει του είδους του νανοσωλήνα:

$$N = 4(n^2 + m^2 + nm) / d_H \quad (4.5\alpha)$$

αν $n - m \neq 3rd_H$

και

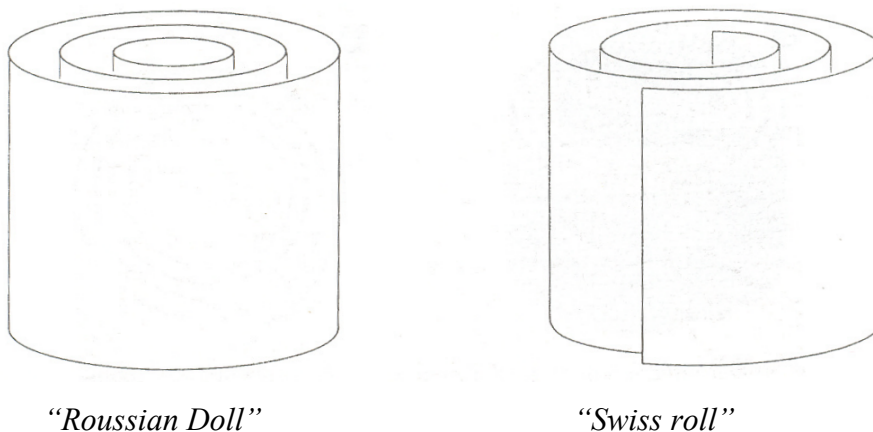
$$N = 4(n^2 + m^2 + nm) / 3d_H \quad (4.5\beta)$$

αν $n - m = 3rd_H$

Οι πιο πάνω εκφράσεις μας επιτρέπουν να υπολογίσουμε εύκολα τη διάμετρο και τις παραμέτρους της στοιχειώδους κυψελίδας των νανοσωλήνων. Για νανοσωλήνες που παρατηρούμε συνήθως πειραματικά, με διάμετρο 2-30nm, η στοιχειώδης κυψελίδα είναι πολύ μεγάλη. Πχ. Για το νανοσωλήνα(80,67), που έχει διάμετρο περίπου 10nm, η στοιχειώδης κυψελίδα έχει μήκος κατά μήκος του άξονα του σωλήνα 54.3nm και περιέχει 64996 άτομα. Αλλά και στο νανοσωλήνα (10,9) με διάμετρο λιγότερο από 1.4nm η στοιχειώδης κυψελίδα περιέχει 1084 άτομα. Η γρήγορη αύξηση του αριθμού των ατόμων που περιέχονται στην στοιχειώδη κυψελίδα καθιστά πρακτικά απαραίτητη την χρήση συμμετριών ομάδας σημείου[12] για τη σπουδή των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων συναρτήσει της ακτίνας και του άξονα ελίκωσης. Αν χρησιμοποιήσουμε αυτές τις συμμετρίες, ο αριθμός των ατόμων που χρειαζόμαστε για να παράγουμε τη δομή ενός νανοσωλήνα περιορίζεται στα δύο[3] . Δηλαδή χρησιμοποιώντας αυτές τις συμμετρίες μπορούμε να αναγάγουμε τη στοιχειώδη κυψελίδα ενός μονοτοιχωματικού νανοσωλήνα στη στοιχειώδη κυψελίδα της γραφίνης, και αυτό θα κάνουμε κι εμείς σε αυτή την εργασία, όπως θα φανεί στη συνέχεια. Με αυτό τον τρόπο μπορούμε να απλοοустεύσουμε υπολογισμούς, όπως να μειώσουμε το μέγεθος των πινάκων που πρέπει να διαγωνιοποιηθούν στον υπολογισμό της ηλεκτρονικής δομής του νανοσωλήνα στο μέγεθος που συναντούμε στους αντίστοιχους υπολογισμούς για ένα φύλλο γραφίνης.

4.2.4 Πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες

Οι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες αποτελούνται από πολλαπλά επίπεδα γραφίτη περιτυλιγμένα κατά τέτοιο τρόπο που να έχουν τη μορφή σωλήνα. Υπάρχουν δύο μοντέλα που περιγράφουν τη δομή των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων. Στο πρώτο (Russian Doll model), τα φύλλα γραφίνης είναι διατεταγμένα σε ομόκεντρους κυλίνδρους πχ. ένα (8,0) SWNT μέσα σε ένα (10,0) SWNT. Στο μοντέλο «περγαμηνής»(ελεύθερη μετάφραση από το parchment), ένα μόνο φύλλο γραφίνης περιτυλίσσεται γύρω από τον εαυτό του, όπως μία περγαμηνή. Τα πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν πως τελικά οι περισσότεροι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες αποτελούνται από ομόκεντρους μονοτοιχωματικούς νανοσωλήνες. Αυτό εγείρει το ερώτημα της σχέσης στη δομή μεταξύ διαδοχικών στρώσεων.

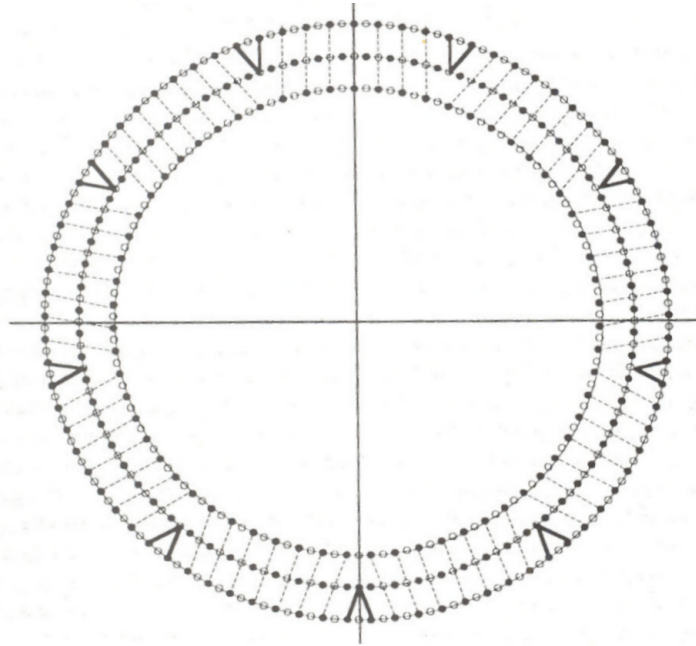


Σχηματική αναπαράσταση πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων αντίστοιχων μοντέλων

Σχήμα 4.13

Αν οι ομόκεντροι σωλήνες άνθρακα απέχουν μεταξύ τους όσο τα επίπεδα γραφίνης στο μονοκρύσταλλο του γραφίτη, δηλαδή περίπου 0.334nm , τότε διαδοχικοί σωλήνες πρέπει να απέχουν μεταξύ τους σε περίμετρο $(2\pi \times 0.334\text{nm}) \approx 2.1\text{nm}$. Μπορούμε αμέσως να δούμε πως αυτό δεν είναι δυνατό για zig-zag νανοσωλήνες, αφού τα 2.1nm δεν είναι ακριβές πολλαπλάσιο των 0.246nm , το πλάτος ενός εξαγώνου. Η πιο ακριβής προσέγγιση του σωστού χωρισμού προκύπτει όταν δύο διαδοχικοί κύλινδροι διαφέρουν κατά 9 σειρές εξαγώνων, που σημαίνει μία απόσταση μεταξύ διαδοχικών σωλήνων 0.352nm . Στο παρακάτω σχήμα φαίνεται μία σχηματική αναπαράσταση ενός zig-zag νανοσωλήνα με τρία τοιχώματα. Οι έντονες γραμμές υποδηλώνουν τα 9 και 18 άτομα που έχουν προστεθεί στη μεσαία και εξωτερική στρώση αντίστοιχα. Από το σχήμα φαίνεται πως στο μεγαλύτερο μέρος, οι σειρές των στρώσεων δεν ακολουθούν την ακολουθία ABAB του τέλειου γραφίτη. Όμως, μεταξύ

των πρόσθετων ατόμων υπάρχουν μικρές περιοχές που προσεγγίζεται η ακολουθία ABAB.

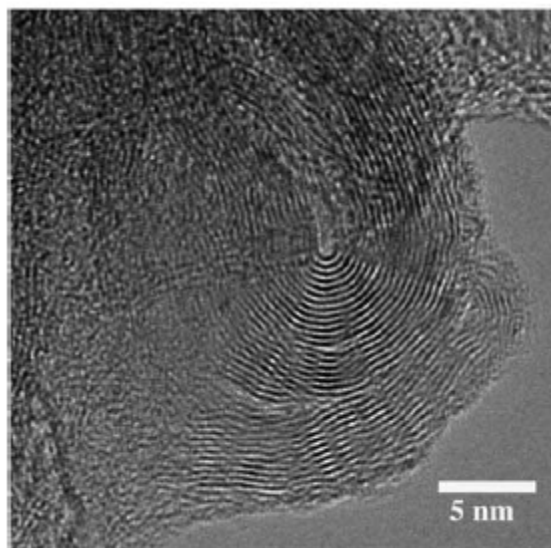


Σχήμα 4.13(από [6])

Στην περίπτωση των armchair νανοσωλήνων, μπορούμε να έχουμε πολυτοιχωματικές δομές στις οποίες διατηρείται η ακολουθία ABAB και η απόσταση μεταξύ διαδοχικών στρώσεων είναι 0.34nm. Αυτό συμβαίνει επειδή τα 2.1nm είναι κοντά στην τιμή του γινομένου

$5 \times 0.426\text{nm}$, το μήκος της στοιχειώδους μονάδας από την οποία φτιάχνουμε τους armchair νανοσωλήνες. Για τους chiral νανοσωλήνες η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη, αφού γενικά δεν είναι δυνατόν να έχουμε δύο σωλήνες, με της ίδιας chiral γωνίας, που να απέχουν την απόσταση μεταξύ δύο επιπέδων γραφίνης στον γραφίτη. Συνοψίζοντας να πούμε πως δεν φαίνεται πιθανό να έχουμε την ακολουθία ABAB του μονοκρυσταλλικού γραφίτη στους νανοσωλήνες άνθρακα, εκτός από μικρές περιοχές.

Πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τα παραπάνω διαφωτίζοντας περισσότερο τη δομή των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα [24].



Σχήμα 4.14 (από [24])

Η παραπάνω φωτογραφία επιβεβαιώνει το μοντέλο Russian Doll. Η διάμετρος κυμαίνεται μεταξύ 9 και 14.2nm, και οι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες αποτελούνται από 15 περίπου στρώματα, η απόσταση των οποίων είναι περίπου 0.34nm.

5 Ηλεκτρονικές ιδιότητες

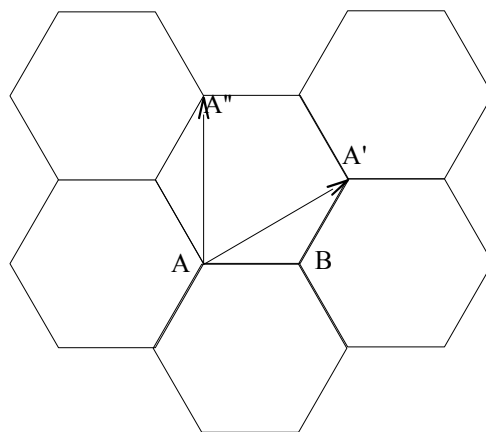
5.1 Ηλεκτρονικές ιδιότητες της γραφίνης

Θεωρούμε ένα επίπεδο γραφίνης. Σύμφωνα με όσα έχουμε πει, πρόκειται για ένα εξαγωνικό πλέγμα. Ο άνθρακας έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους. Όπως αναφέρθηκε και στην εισαγωγή του 4ου κεφαλαίου, τα τρία από αυτά πραγματοποιούν ισχυρούς δεσμούς με τα γειτονικά άτομα στο επίπεδο. Οι κυματοσυναρτήσεις τους έχουν τη μορφή:

$$\frac{1}{\sqrt{3}}(\psi_c(2s) + \sqrt{2}\psi_c(\sigma_i 2p)) \quad (i=1,2,3) \quad (5.1)$$

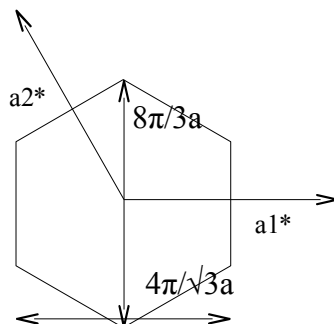
όπου $\psi_c(2s)$ είναι η $(2s)$ κυματοσυνάρτηση του ατόμου του άνθρακα και $\psi_c(\sigma_i 2p)$ είναι οι $(2p)$ κυματοσυνάρτησεις των οποίων οι άξονες είναι στις διευθύνσεις σ_i στο επίπεδο της γραφίνης και σχηματίζοντας γωνία 120° μεταξύ τους. Το τέταρτο ηλεκτρόνιο θεωρείται κατά τα γνωστά στην κατάσταση p_z , με τον άξονα του τροχιακού κάθετο σε αυτό το επίπεδο. Τα τρία ηλεκτρόνια που συμμετέχουν στους δεσμούς στο επίπεδο της γραφίνης δεν συμμετέχουν στην αγωγιμότητα. Για αυτό το λόγο θα θεωρούμε πως κάθε άτομο έχει ένα ελεύθερο ηλεκτρόνιο, το οποίο βρίσκεται στην κατάσταση p_z . Θεωρούμε τώρα το εξαγωνικό πλέγμα, που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα. Σαν στοιχειώδη κυψελίδα διαλέγουμε τη Wigner-Seitz. Περιέχει δύο άτομα, το A και το B. Τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης είναι τα $\vec{a}_1 = A\vec{A}'$ και $\vec{a}_2 = A\vec{A}''$. Το μέτρο τους είναι

$1.42 \times \sqrt{3} = 2.46 \text{ \AA} = a$. Άρα τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης του αντίστροφου πλέγματος έχουν μέτρο $2/\sqrt{3}a$ και οι διευθύνσεις τους είναι στη διεύθυνση των \vec{AB} και \vec{AZ} αντίστοιχα-κάθετα στα \vec{a}_1 και \vec{a}_2 . Το εμβαδόν της στοιχειώδους κυψελίδας είναι $\sqrt{3}a^2/2$.



Σχήμα 5.1

Η πρώτη ζώνη Brillouin ορίζεται ως η στοιχειώδης κυψελίδα Wigner-Seitz του αντίστροφου πλέγματος[12]. Με απλή εφαρμογή κρυσταλλογραφίας προκύπτει ότι η πρώτη ζώνη Brillouin έχει κι αυτή εξαγωνικό σχήμα, αυτό του επόμενου σχήματος.



1η ζώνη Brillouin της γραφίνης

Σχήμα 5.2

Η κάθε πλευρά έχει μήκος $4\pi/3a$. Οι πλευρές του εξαγώνου απέχουν $2\pi/\sqrt{3}a$ από το κέντρο και το εμβαδόν της 1ης ζώνης Brillouin είναι $8\pi^2/\sqrt{3}a^2$. Η πυκνότητα καταστάσεων στον χώρο k είναι κατά τα γνωστά $2A/(2\pi)^2$ -επί 2 για να συμπεριλάβουμε το spin-, όπου A είναι το εμβαδόν του κρυστάλλου. Έτσι η 1η ζώνη Brillouin περιέχει ακριβώς $8\pi^2/\sqrt{3}a^2 \times 2A/(2\pi)^2 = 4A/(\sqrt{3}a^2)$ ηλεκτρονικές καταστάσεις. Σε κάθε άτομο αντιστοιχεί επιφάνεια ίση με το μισό της στοιχειώδους κυψελίδας, δηλαδή $\sqrt{3}a^2/4$ και άρα ο αριθμός των ατόμων στον κρύσταλλο επιφάνειας A είναι $4A/\sqrt{3}a^2$ που ισούται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων στη ζώνη. Δηλαδή στη γραφίνη, τα ελεύθερα ηλεκτρόνια γεμίζουν πλήρως την 1η ζώνη Brillouin, οπότε η ηλεκτρική συμπεριφορά του υλικού εξαρτάται από το ενεργειακό χάσμα και από το αν θα έχουμε μερική επικάλυψη μεταξύ ενεργειακών ζωνών.

Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η περαιτέρω διερεύνηση της ηλεκτρονικής δομής της γραφίνης. Για αυτό το σκοπό θα χρησιμοποιήσουμε το μοντέλο ισχυρού δεσμού (tight binding approximation).

5.2 Ενεργειακές ζώνες στη γραφή

5.2.1 Μοντέλο ισχυρού δεσμού(TBM)⁶

Ας θεωρήσουμε 2 απομονωμένα άτομα υδρογόνου τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση 1s. Έστω ψ_A και ψ_B οι κυματοσυναρτήσεις των δύο απομονωμένων ατόμων.

Όπως πλησιάζουν τα άτομα, οι κυματοσυναρτήσεις τους επικαλύπτονται. Θεωρούμε τους δύο συνδυασμούς $\psi_A \pm \psi_B$. Κάθε συνδυασμός μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο μαζί με τα δύο πρωτόνια, αλλά ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση $\psi_A + \psi_B$ θα έχει λιγότερη ενέργεια από ένα ηλεκτρόνιο στην κατάσταση $\psi_A - \psi_B$. Στην κατάσταση $\psi_A + \psi_B$ το ηλεκτρόνιο έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να είναι στην περιοχή μεταξύ των δύο πρωτονίων και σε αυτή την περιοχή παρουσιάζεται το πιο ελκτικό δυναμικό, αυξάνοντας έτσι την ενέργεια δεσμού. Στην κατάσταση $\psi_A - \psi_B$ η πιθανότητα μηδενίζεται στο κέντρο μεταξύ των πυρήνων και δεν παρουσιάζεται αυξημένη ενέργεια δεσμού.

Το σημαντικό είναι πως όταν δύο άτομα πλησιάζουν, δύο νέα ενεργειακά επίπεδα σχηματίζονται από κάθε επίπεδο των απομονωμένων ατόμων. Για N άτομα, προκύπτουν N τροχιακά, ένα για κάθε τροχιακό του απομονωμένου ατόμου.

Όπως πλησιάζουν τα ελεύθερα άτομα, η αλληλεπίδραση Coulomb μεταξύ των πυρήνων και των ηλεκτρονίων διαχωρίζει τα ενεργειακά επίπεδα, διασπείροντάς τα σε ενεργειακές ζώνες. Το πλάτος της κάθε ζώνης είναι ανάλογο της επικάλυψης των τροχιακών γειτονικών ατόμων. Θα έχουμε μία ζώνη για κάθε τροχιακό του ελεύθερου ατόμου.

Η μέθοδος βασίζεται στις παραπάνω σκέψεις, για αυτό και αποκαλείται επίσης γραμμικός συνδυασμός ατομικών τροχιακών(LCAO, linear combination of atomic orbitals). Η προσέγγιση έχει ως αφετηρία τις κυματοσυναρτήσεις των ελεύθερων ατόμων και είναι αρκετά ακριβής για τα εσωτερικά άτομα του κρυστάλλου.

Έστω $\varphi(\vec{r})$ η βασική κατάσταση ενός ηλεκτρονίου που κινείται σε δυναμικό $U(\vec{r})$ ενός απομονωμένου ατόμου. Αν οι πυρήνες των ατόμων είναι αρκετά μακριά, ώστε να αγνοήσουμε τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση, μπορούμε να πάρουμε την προσεγγιστική έκφραση για την κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου σε όλο τον κρύσταλλο:

$$\Psi_k(\vec{r}) = \sum_j C_{kj} \varphi(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (5.2)$$

⁶ Το μοντέλο ισχυρού δεσμού είναι μία διαδεδομένη μέθοδος στην Φυσική Στερεάς Κατάστασης, και περιλαμβάνεται σε όλα τα κλασικά βιβλία Στερεάς Κατάστασης όπως το [14].

όπου παίρνουμε το άθροισμα πάνω σε όλα τα σημεία του πλέγματος. Υποθέτουμε ότι η βάση της στοιχειώδους κυψελίδας περιέχει ένα άτομο. Η συνάρτηση (5.2) πρέπει να ικανοποιεί το θεώρημα του Bloch[13]. Αυτό συμβαίνει όταν $C_{\vec{k}j} = N^{-1/2} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}_j}$, όπου N ο αριθμός των ατόμων στον κρύσταλλο. Οπότε η σχέση (5.2) γράφεται:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = N^{-1/2} \sum_j \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_j) \varphi(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (5.3)$$

Στη συνέχεια αποδεικνύουμε πως η σχέση (5.2) ικανοποιεί το θεώρημα του Bloch. Έστω \vec{T} ένα οποιοδήποτε διάνυσμα πλέγματος. Τότε έχουμε:

$$\begin{aligned} \Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) &= N^{-1/2} \sum_j \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}_j) \varphi(\vec{r} + \vec{T} - \vec{r}_j) \\ &= \exp(i\vec{k}\cdot\vec{T}) N^{-1/2} \sum_j \exp[i\vec{k}\cdot(\vec{r}_j - \vec{T})] \varphi[\vec{r} - (\vec{r}_j - \vec{T})] \end{aligned}$$

Και κάνοντας χρήση του γεγονότος ότι η διαφορά $\vec{r}_j - \vec{T}$ είναι και πάλι ένα διάνυσμα πλέγματος και η άθροιση $\sum_j \varphi[\vec{r} - (\vec{r}_j - \vec{T})]$ είναι ίση με την $\sum_{j'} \varphi[\vec{r} - \vec{r}_{j'}]$, αφού και στις δύο περιπτώσεις αθροίζουμε πάνω σε όλα τα διανύσματα πλέγματος, παίρνουμε:

$$\Psi_{\vec{k}}(\vec{r} + \vec{T}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{T}) \Psi_{\vec{k}}(\vec{r})$$

που είναι η συνθήκη Bloch.

Βρίσκουμε την ενέργεια πρώτης τάξης του κρυστάλλου υπολογίζοντας τα διαγώνια στοιχεία της Χαμιλτονιανής του κρυστάλλου:

$$\langle \vec{k} | H | \vec{k} \rangle = N^{-1} \sum_j \sum_m \exp[i\vec{k}\cdot(\vec{r}_j - \vec{r}_m)] \langle \varphi_m | H | \varphi_j \rangle \quad (5.4)$$

όπου $\varphi_m \equiv \varphi(\vec{r} - \vec{r}_m)$. Αντικαθιστώντας όπου $\vec{r}_m - \vec{r}_j = \vec{\rho}_m$ έχουμε

$$\langle k | H | k \rangle = N^{-1} \sum_j \sum_m \exp(-ik \cdot \rho_m) \int dV \varphi^*(r - \rho_m) H \varphi(r) \quad (5.5)$$

Η άθροιση ως προς j μας δίνει απλώς έναν παράγοντα N κι έτσι μπορούμε να γράψουμε την (5.5) ως εξής:

$$\langle k | H | k \rangle = \sum_m \exp(-i\vec{k}\cdot\vec{\rho}_m) \int dV \varphi^*(\vec{r} - \vec{\rho}_m) H \varphi(\vec{r}) \quad (5.6)$$

Ορίζουμε τώρα δύο παραμέτρους α και γ με τις σχέσεις:

$$\int dV \varphi^*(r) H\varphi(r) = -\alpha; \int dV \varphi^*(r - \rho) H\varphi(r) = -\gamma;$$

Στην άθροιση της (5.6) αγνοούμε όλους τα ολοκληρώματα εκτός από αυτά στο ίδιο άτομο και αυτά ανάμεσα στους πλησιέστερους γείτονες. Επί πλέον θα θεωρήσουμε ότι οι ατομικές συναρτήσεις Φ_0 είναι σφαιρικά συμμετρικές. Αυτό βέβαια είναι σωστό μόνο για τις κυματοσυναρτήσεις s . Έτσι το ολοκλήρωμα $-\gamma$ είναι ίδιο για όλους τους πλησιέστερους γείτονες και η εξίσωση (5.6) γράφεται:

$$\langle k | H | k \rangle = -\alpha - \gamma \sum_{\substack{m \\ (\text{πλησ. γειτ.})}} \exp(-i \vec{k} \cdot \vec{\rho}_m) = E_{\vec{k}} \quad (5.7)$$

5.2.2 Εφαρμογή του μοντέλου ισχυρού δεσμού στη γραφίνη

Στο παραπάνω εδάφιο είδαμε πως εφαρμόζεται γενικά το μοντέλο του ισχυρού δεσμού, σε ένα μονοατομικό κρύσταλλο με ένα άτομο ανά στοιχειώδη κυψελίδα. Τώρα θα εξειδικεύσουμε το μοντέλο στο μονοκρύσταλλο της γραφίνης. Έστω $X(\vec{r})$ το κανονικοποιημένο τροχιακό p_z ενός απομονωμένου ατόμου άνθρακα, η κυματοσυνάρτηση ενός ηλεκτρονίου σύμφωνα με το μοντέλο ισχυρού θα είναι της μορφής[4]:

$$\psi = \varphi_1 + \lambda \varphi_2 \quad (5.8)$$

όπου

$$\varphi_1 = N^{-1/2} \sum_A \exp[i \vec{k} \cdot \vec{r}_A] X(\vec{r} - \vec{r}_A)$$

και

$$\varphi_2 = N^{-1/2} \sum_B \exp[i \vec{k} \cdot \vec{r}_B] X(\vec{r} - \vec{r}_B) \quad (5.9)$$

και N ο αριθμός των στοιχειωδών κυψελίδων στον κρύσταλλο.

Το πρώτο άθροισμα το παίρνουμε πάνω σε όλα τα σημεία της βάσης που ορίζεται από το σημείο A του σχήματος 5.1 ($\vec{r}_A = \vec{R}_A + n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$), όπου \vec{R}_A η θέση της κορυφής A του σχήματος 5.1 ως προς μία αρχή O . Αντίστοιχα ($\vec{r}_B = \vec{R}_B + n \vec{a}_1 + m \vec{a}_2$). Η διαφορά με το εδάφιο 5.1.1. είναι ότι η στοιχειώδης κυψελίδα της γραφίνης έχει διατομική βάση, οπότε σπάμε το άθροισμα της σχέσης (5.2) σε δύο αθροίσματα -σχέση (5.8)- προκειμένου να μπορούμε να εκφράσουμε το κάθε ένα συναρτήσει του θεμελιώδους διανύσματος

μετατόπισης και της βάσης.

Αυτό όμως εισάγει μια επιπλέον πολυπλοκότητα: Ο προσδιορισμός της τιμής του λ , η οποία θα φανεί στη συνέχεια πως αντιμετωπίζεται.

Στη συνέχεια κάνουμε μία επιπλέον παραδοχή, ότι δηλαδή η επικάλυψη μεταξύ των κυματοσυναρτήσεων p_z γειτονικών ατόμων είναι μηδενική, κάτι που είναι βάσιμο αν θυμηθούμε πως τα p_z τροχιακά είναι προσανατολισμένα κάθετα στο επίπεδο της γραφίνης. Οπότε θα ισχύει:

$$\int X(\vec{r}-\vec{r}_A)X(\vec{r}-\vec{r}_B)dS=0 \quad (5.10)$$

Αντικαθιστώντας την (5.8) στην εξίσωση του Schroedinger

$$H\psi = E\psi \quad (5.11)$$

και με χρήση της (5.10) παίρνουμε:

$$H_{11} + \lambda H_{12} = ES \quad (5.12)$$

$$H_{21} + \lambda H_{22} = \lambda ES \quad (5.13)$$

όπου $H_{11} = \int \bar{\varphi}_1 H \varphi_1 dS$, $H_{12} = H_{21} = \int \bar{\varphi}_1 H \varphi_2 dS$, $H_{22} = \int \bar{\varphi}_2 H \varphi_2 dS$ και

$$S = \int \bar{\varphi}_1 \varphi_1 dS = \int \bar{\varphi}_2 \varphi_2 dS$$

Απαλείφοντας το λ από το σύστημα των (5.12) και (5.13) παίρνουμε την εξίσωση

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES & H_{12} \\ H_{21} & H_{22} - ES \end{vmatrix} = 0$$

από την οποία προκύπτει ότι

$$E = \frac{1}{2S} [H_{11} + H_{22} \pm ((H_{11} - H_{22})^2 + 4|H_{12}|^2)^{1/2}] \quad (5.14)$$

Επειδή όπως είπαμε τα τροχιακά δεν επικαλύπτονται, $S=1$, και λόγω συμμετρίας

$$H_{11} = H_{22} .$$

Τελικά παίρνουμε:

$$E = H_{11} \pm |H_{12}| \quad (5.15)$$

Το αρνητικό πρόσημο αναφέρεται στο εσωτερικό της 1ης ζώνης Brillouin, ενώ το θετικό στο εξωτερικό.

Θα υπολογίσουμε τώρα τα $H_{11} = H_{22}$ και H_{12} .

$$H_{11} = \frac{1}{N} \sum_{A,A'} \exp[-i\vec{k}(\vec{r}_A - \vec{r}_{A'})] \times \int \bar{X}(\vec{r} - \vec{r}_A) H X(\vec{r} - \vec{r}_{A'}) dS \quad (5.16)$$

Σύμφωνα με τη σχέση (5.7), έχουμε

$$H_{11} = -\alpha_{11} - \gamma_{11} \sum_m \exp(-j\vec{k} \cdot \vec{\rho}_m) \quad (5.17)$$

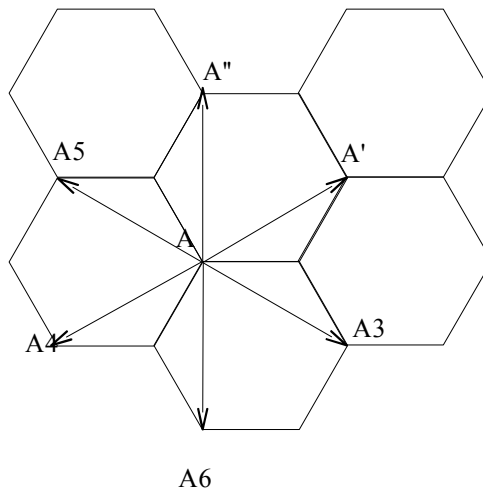
(πλησ.γειτ.)

$$\text{όπου } -\alpha_{11} = \int \bar{X}(\vec{r}) H X(\vec{r}) dS \quad (5.18)$$

$$\text{και } -\gamma_{11} = \int \bar{X}(\vec{r} - \vec{\rho}_{11}) H X(\vec{r}) dS \quad (5.19)$$

όπου $\vec{\rho}_{11}$ ($\rho_{11} = a$) το διάνυσμα που συνδέει το άτομο A με ένα από τα πλησιέστερα άτομα της βάσης που ορίζεται από αυτό (πχ. το A' ή το A''). Πρόκειται για έξι άτομα, όπως επαληθεύεται εύκολα από τη γεωμετρία του σχήματος και πάνω σε αυτά τα έξι άτομα παίρνουμε και το άθροισμα της σχέσης (5.17).

Όπως είπαμε στο εδάφιο 5.1.1, οι κυματοσυνάρτησεις θεωρούμε πως είναι σφαιρικά συμμετρικές. Στη γραφίνη, που είναι δισδιάστατος κρύσταλλος αρκεί να είναι κυκλικά συμμετρικές στο επίπεδο του κρυστάλλου κάτι που ισχύει για το τροχιακό p_z και αυτός είναι και ο λόγος που το συγκεκριμένο μοντέλο μας δίνει σχετικά ακριβή αποτελέσματα.

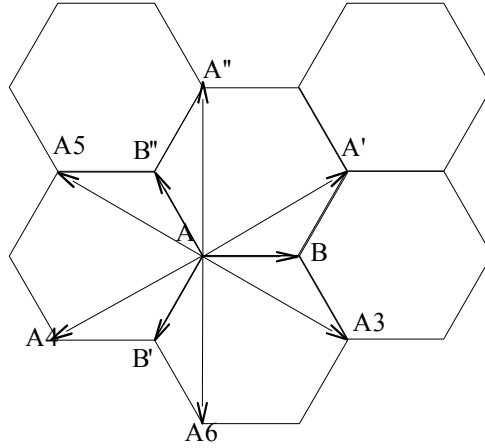


Σχήμα 5.3

Υπολογισμός του H_{12} :

$$\begin{aligned}
H_{12} &= \int \bar{\varphi}_1 H \varphi_2 dS \\
\frac{1}{N} \sum_A \sum_B \int \exp(-j \vec{k} \vec{r}_A) \bar{X}(\vec{r} - \vec{r}_A) H \exp(j \vec{k} \vec{r}_B) X(\vec{r} - \vec{r}_B) dS \\
\frac{1}{N} \sum_A \sum_B \int \exp(j \vec{k} (\vec{r}_B - \vec{r}_A)) \bar{X}(\vec{r} - \vec{r}_A) H X(\vec{r} - \vec{r}_B) dS \\
\sum_B \int \exp(j \vec{k} (\vec{r}_B - \vec{R}_A)) \bar{X}(\vec{r} - \vec{R}_A) H X(\vec{r} - \vec{r}_B) dS \\
\sum_B \exp(j \vec{k} (\vec{r}_B - \vec{R}_A)) \int \bar{X}(\vec{r} - \vec{R}_A) H X(\vec{r} - \vec{r}_B) dS \\
\sum_B \exp(j \vec{k} (\vec{r}_B - \vec{R}_A)) \int \bar{X}(\vec{r}) H X(\vec{r} - (\vec{r}_B - \vec{R}_A)) dS
\end{aligned}$$

Και πάλι θα δεχτούμε πως το παραπάνω ολοκλήρωμα έχει μη μηδενική τιμή μόνο για τους πλησιέστερους γείτονες, δηλαδή τα πιο κοντινά άτομα της βάσης που ορίζεται από το άτομο B ως προς ένα άτομο της βάσης που ορίζεται από το άτομο A.



Σχήμα 5.4

Άρα μπορούμε να γράψουμε

$$H_{12} = -\gamma_{12} \sum_{\substack{B \\ (\text{πλησ.γειτ.})}} \exp(j \vec{k} (\vec{r}_B - \vec{R}_A)) \quad (5.20)$$

$$\text{όπου } \gamma_{12} = \int \bar{X}(\vec{r}) H X(\vec{r} - (\vec{\rho}_{12} - \vec{R}_A)) dS \quad (5.21)$$

όπου $\vec{\rho}_{12}$ ($\rho_{12} = a/\sqrt{3}$) το διάνυσμα που συνδέει το άτομο A με ένα εκ των B, B' και B''.

Οπότε από τις σχέσεις (5.15)..(5.21) έχουμε:

$$E = -\alpha_{11} - \gamma_{11} \sum_{\substack{m \\ (\text{πλησ.γειτ.})}} \exp(-jk\rho_m) \pm |\gamma_{12} \sum_{\substack{B \\ (\text{πλησ.γειτ.})}} \exp(j \vec{k} (\vec{r}_B - \vec{R}_A))| \quad (5.22)$$

Τώρα μπορούμε να κάνουμε την εξής παρατήρηση: Τα πλησιέστερα άτομα στο άτομο A του

σχήματος 5.4 είναι τα άτομα B, B' και B'' της βάσης που ορίζει το άτομο B και όχι οι πλησιέστεροι γείτονες της ίδιας βάσης. Άλλωστε $(\rho_{12} = \rho_{11}/\sqrt{3})$. Δηλαδή αναμένουμε το γ_{11} να είναι μικρό ως προς το γ_{12} . Άρα μπορούμε να αγνοήσουμε τον δεύτερο όρο της εξίσωσης (5.22) και να την ξαναγράψουμε ως εξής:

$$E \simeq -a_{11} \pm |\gamma_{12} \sum_B \exp(j\vec{k}(\vec{r}_B - \vec{R}_A))| \quad (5.23)$$

Να σημειώσουμε εδώ πως θα είχαμε καταλήξει στο ίδιο αποτέλεσμα-απλούστερα, αλλά λιγότερο μεθοδικά- αν αγνοούσαμε το γεγονός πως η βάση του κρυσταλλικού πλέγματος αποτελείται από δύο άτομα, εφαρμόζαμε τη μέθοδο (TBM) όπως τη δείξαμε στο εδάφιο 5.1.1 και στις σχέση (5.7) ως πλησιέστερους γείτονες ως προς ένα άτομο A κρατάγαμε τα άτομα B, B' και B'' του παραπάνω σχήματος.

Από τη γεωμετρία του πλέγματος προκύπτει:

$$\vec{r}_B - R_A = \frac{2\vec{a}_1 - \vec{a}_2}{3}$$

$$\vec{r}_{B'} - R_A = \frac{-\vec{a}_2 - \vec{a}_1}{3}$$

$$\vec{r}_{B''} - R_A = \frac{2\vec{a}_2 - \vec{a}_1}{3}$$

Εφόσον στο άθροισμα της (5.23) κρατάμε μόνο τα B, B' και B'' αυτό μπορεί να γραφεί σε αναλυτική μορφή:

$$|\gamma_{12} \sum_B \exp(j\vec{k}(\vec{r}_B - \vec{R}_A))| = |\gamma_{12}| \left| \exp(j\vec{k} \cdot \frac{2\vec{a}_1 - \vec{a}_2}{3}) + \exp(j\vec{k} \cdot \frac{-\vec{a}_2 - \vec{a}_1}{3}) + \exp(j\vec{k} \cdot \frac{2\vec{a}_2 - \vec{a}_1}{3}) \right|$$

κάνοντας απλές πράξεις προκύπτει:

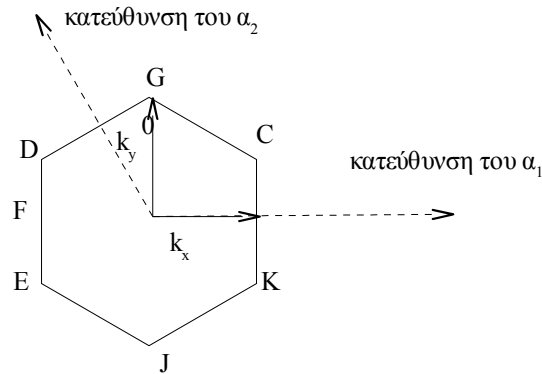
$$|\gamma_{12} \sum_B \exp(j\vec{k}(\vec{r}_B - \vec{R}_A))| = |\gamma_{12}| \sqrt{3 + 2\cos\vec{k} \cdot \vec{a}_1 + 2\cos\vec{k} \cdot \vec{a}_2 + 2\cos\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)} \quad (5.24)$$

το γ_{12} το συναντούμε συχνά στη βιβλιογραφία με το συμβολισμό $V_{pp\pi}$ και το $-a_{11}$ ως E_0 . Ενστερνιζόμενοι αυτό το συμβολισμό ξαναγράφουμε την (5.23) με την βοήθεια της (5.24) ως εξής:

$$E \simeq E_0 \pm V_{pp\pi} \sqrt{3 + 2\cos\vec{k} \cdot \vec{a}_1 + 2\cos\vec{k} \cdot \vec{a}_2 + 2\cos\vec{k} \cdot (\vec{a}_1 - \vec{a}_2)} \quad (5.25)$$

Το κυματόνυσμα \vec{k} μπορούμε να το γράψουμε ως $\vec{k} = k_x \cdot \hat{x} + k_y \cdot \hat{y}$. Σύμφωνα με το θεώρημα του Bloch, μπορούμε να περιορίσουμε τις τιμές του \vec{k} στην πρώτη ζώνη Brillouin. Τα παραπάνω φαίνονται και πιο παραστατικά στο παρακάτω σχήμα, που

αναπαριστά την 1η ζώνη Brillouin.



1η ζώνη Brillouin της γραφίνης

Σχήμα 5.5

Η πλευρά CG δεν ανήκει στην ανηγμένη ζώνη Brillouin καθώς μεταβαίνουμε σε αυτήν με

$T = a_1^* + a_2^*$ από την πλευρά EJ. Δηλαδή κάθε της σημείο έχει ένα ισοδύναμο στην πλευρά EJ. Επίσης, η πλευρά CK δεν ανήκει στη ανηγμένη ζώνη Brillouin, γιατί μεταβαίνουμε σε αυτή με $T = a_1^*$ από την πλευρά DE και τέλος η πλευρά JK δεν ανήκει στη ανηγμένη ζώνη Brillouin διότι μεταβαίνουμε σε αυτήν με $T = -a_2^*$ από την πλευρά DG.

Αντικαθιστώντας το \vec{k} με $\vec{k} = k_x \cdot \hat{x} + k_y \cdot \hat{y}$, και μετά από απλές πράξεις, η σχέση 5.25 γράφεται:

$$E \simeq E_0 \pm V_{pp\pi} \sqrt{1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2}} \quad (5.26)$$

Με τον συμβολισμό του \vec{k} ως $\vec{k} = k_x \cdot \hat{x} + k_y \cdot \hat{y}$ μπορούμε να πούμε πως η 1η ζώνη Brillouin αποτελείται από τα ζεύγη (k_x, k_y) τέτοια ώστε

$$-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \leq k_x < \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$$

$$-\frac{4\pi}{3a} \leq k_y < \frac{4\pi}{3a}$$

και εκτός των ευθύγραμμων τμημάτων JK και CG.

Το θετικό και αρνητικό πρόσημο στη σχέση (5.26) υποδηλώνουν αν βρισκόμαστε στην 1η ή τη 2η ενεργειακή ζώνη.

Πχ. η ενέργεια στο σημείο F δίδεται από τη σχέση:

$$E = E_0 - 2V_{pp\pi} \text{ στη 1η ζώνη}$$

$$E = E_0 + 2V_{pp\pi} \text{ στη 2η ζώνη}$$

ενώ στο σημείο D η ενέργεια ισούται με $E = E_0$.

Στο όριο της ζώνης, δηλαδή στην πλευρά που οριοθετούν τα σημεία D και F υπάρχει μια ασυνέχεια ΔE στην ενέργεια, δηλαδή ένα ενεργειακό χάσμα που μπορούμε να

καθορίσουμε αν θέσουμε στην (5.25) $k_x = -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$:

$$\Delta E = 2V_{pp\pi} \left(2\cos\frac{k_y a}{2} - 1 \right) \quad (5.27)$$

η οποία μεγιστοποιείται στο κέντρο, δηλαδή στο σημείο F και μηδενίζεται στα άκρα. Είναι σημαντικό να τονίσουμε εδώ πως ο εκφυλισμός στο σημείο D και στα όμοια σημεία (δηλαδή στις κορυφές της εξαγωνικής ζώνης, όπως στο σημείο G) και το μηδενικό ενεργειακό χάσμα σε αυτά τα σημεία είναι συνέπειες της συμμετρίας του πλέγματος και όχι του ότι κάναμε χρήση του TBM.

Χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (5.25) και (5.26) μπορούμε να καταλήξουμε σε προσεγγιστικές εκφράσεις για τις ισοδυναμικές καμπύλες[4]. Πχ. Κοντά στον πυθμένα της ζώνης, $k_x \ll \pi/a$, $k_y \ll \pi/a$, οπότε στη σχέση (5.26) μπορούμε να γράψουμε:

$$\cos\frac{k_y a}{2} \approx 1 - \frac{\left(\frac{k_y a}{2}\right)^2}{2} \quad \text{και} \quad \cos\frac{k_x \sqrt{3} a}{2} \approx 1 - \frac{\left(\frac{k_x \sqrt{3} a}{2}\right)^2}{2}$$

οπότε η σχέση (5.26) δίνει

$$E = E_0 - 3V_{pp\pi} + \frac{3}{2} V_{pp\pi} (k_x^2 + k_y^2) a^2$$

που σημαίνει πως κοντά στον πυθμένα της ζώνης, δηλαδή γύρω από το σημείο O του σχήματος 5.5 οι ισοδυναμικές γραμμές είναι ομόκεντροι κύκλοι με κέντρο τον πυθμένα της ζώνης, δηλαδή μοιάζουν αρκετά με αυτές του μοντέλου των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Αντίθετα γύρω από το σημείο D-και τα ισοδύναμα σημεία έχουμε:

$$E = E_0 \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_D| \quad (5.28)$$

Δηλαδή πρόκειται πάλι για ομόκεντρα κυκλικά τμήματα, αλλά αυτή τη φορά γύρω από το

σημείο D, στο οποίο όπως είπαμε μηδενίζεται το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης ενεργειακής στάθμης. Λέμε κυκλικά τμήματα και όχι κύκλοι, διότι το κυματόνισμα \vec{k} παίρνει τιμές μόνο εντός της ανηγμένης ζώνης. Όπως είναι γνωστό, το ενεργειακό χάσμα μεταξύ των ζωνών δεν προβλέπεται από το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων και έτσι εισάγει διαφοροποιήσεις, όπως αυτή. Δηλαδή οι ισοδυναμικές γραμμές σε αυτή την περιοχή δεν είναι ομόκεντροι κύκλοι γύρω από τον πυθμένα της ζώνης, αλλά γύρω από τα σημεία όπου μηδενίζεται το ενεργειακό χάσμα. Αυτή η διαφοροποίηση είναι αρκετά σημαντική και περιπλέκει τον καθορισμό της στάθμης Fermi που θα εξετάσουμε στο επόμενο εδάφιο.

5.2.3 Ενέργεια Fermi στη γραφίνη

Στο μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων ο προσδιορισμός της επιφάνειας Fermi είναι τετριμμένος. Πρόκειται για σφαιρική επιφάνεια στον χώρο k ακτίνας τέτοιας ώστε να ικανοποιείται η σχέση:

$$\int_0^{E_F} 2g(E)dE = n$$

Αντικαθιστώντας το g(E) παίρνουμε πολύ εύκολα

$$E_F = \frac{\hbar^2}{2m} (3\pi^2 n)^{\frac{2}{3}}$$

Στον χώρο k, η ακτίνα της επιφάνειας Fermi δίνεται από τη σχέση:

$$k = (3\pi^2 n)^{\frac{1}{3}} \quad (\text{βλ. σχέση (3.10)})$$

Στο μοντέλο ισχυρού δεσμού όμως, που περιγράφει σε πολύ καλή προσέγγιση τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του κρυστάλλου της γραφίνης, τα πράγματα έχουν διαφορετικά. Βέβαια, ο ορισμός της ενέργειας Fermi παραμένει ο ίδιος: Πρόκειται για την υψηλότερα κατειλημμένη ενεργειακή στάθμη, κάτω από την οποία, στο απόλυτο μηδέν, όλες οι στάθμες είναι κατειλημμένες. Όπως είδαμε ένα πεπερασμένο ενεργειακό χάσμα εισάγεται μεταξύ των ενεργειακών ζωνών-σχέση (5.27). Η παρουσία αυτού του ενεργειακού χάσματος οδηγεί στη διαφοροποίηση της σχέσης μεταξύ $E - k$ από την παραβολική μορφή (σχέση 3.10) κοντά στα όρια των ζωνών.

Αυτό έχει σαν συνέπεια η καμπύλη Fermi να πάψει να είναι κυκλική στο δισδιάστατο κρύσταλλο της γραφίνης. Η αλλοίωση εξαρτάται από την $E(\vec{k})$ και μάλιστα από τις ασυνέχειες αυτής που συμβαίνουν στα όρια της ζώνης Brillouin. Αν υπάρχουν λοιπόν

καταστάσεις με διαφορετικούς δείκτες ζωνών που συνεισφέρουν στην επιφάνεια Fermi, η επιφάνεια θα αποτελείται από δύο ή περισσότερα φύλλα[13]. Αν κανείς επιθυμεί να λύσει την εξίσωση του Schroedinger ακριβώς για να βρει το σχήμα της καμπύλης Fermi, οι απαιτούμενοι υπολογισμοί είναι αρκετά μακροσκελείς. Για αυτό χρησιμοποιούνται διάφορες προσεγγιστικές και πειραματικές μέθοδοι για τον καθορισμό του.

Εμείς, χρησιμοποιώντας το μοντέλο του ισχυρού δεσμού, καταλήξαμε στη σχέση (5.26) που την ξαναγράφουμε παρακάτω:

$$E \simeq E_0 \pm V_{pp\pi} \sqrt{1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2}}$$

Και όπως είπαμε το θετικό και αρνητικό πρόσημο υποδηλώνουν αν βρισκόμαστε στην 1η ή τη 2η στάθμη.

Εύκολα βλέπουμε πως:

$$E_0 - V_{pp\pi} \sqrt{1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2}} \leq E_0 + V_{pp\pi} \sqrt{1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2}}$$

για κάθε ζεύγος τιμών (k_x, k_y) .

Μάλιστα

$$E_0 - V_{pp\pi} \sqrt{1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2}} < E_0 + V_{pp\pi} \sqrt{1 + 4 \cos^2 \frac{k_y a}{2} + 4 \cos \frac{k_y a}{2} \cos \frac{k_x \sqrt{3} a}{2}}$$

εκτός των σημείων που μηδενίζεται το υπόριζο. Επιλέγουμε όπως είπαμε να δουλέψουμε στο ανηγμένο σχήμα ζώνης για τα k_x, k_y αρκούν οι τιμές που σαρώνουν τη 1η ζώνη Brillouin δηλαδή:

$$-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \leq k_x < \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \quad -\frac{4\pi}{3a} \leq k_y < \frac{4\pi}{3a} \quad \text{και} \quad (k_x, k_y) \notin \{JK, CG\}$$

Οπότε το υπόριζο μηδενίζεται μόνο στα σημεία:

$$(k_x, k_y) = \left(-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \pm \frac{2\pi}{3a}\right)$$

που δεν είναι άλλα από τα σημεία D και E του σχήματος 5.5. Δηλαδή τις κορυφές της εξαγωνικής ζώνης που ανήκουν στη ανηγμένη ζώνη. Αυτό το αναμέναμε, γιατί όπως είπαμε σε αυτά τα σημεία μηδενίζεται το ενεργειακό χάσμα μεταξύ της πρώτης και της δεύτερης στάθμης. Όπως έχουμε πει όμως η ζώνη Brillouin περιέχει ακριβώς όλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου και όπως είδαμε όλα αυτά τα ηλεκτρόνια εκτός των δύο που

αντιστοιχίζονται στα κυματανύσματα $(k_x, k_y) = (-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}, \pm \frac{2\pi}{3a})$ δηλαδή στα σημεία D και E έχουν ενέργεια μικρότερη από τη 2η ενεργειακή ζώνη. Με 2 ηλεκτρόνια στα σημεία D και E συμπληρώνονται όλα τα ηλεκτρόνια του κρυστάλλου. Αυτά τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στην 1η ζώνη Brillouin, έχουν την υψηλότερη ενέργεια (E_0) στη ζώνη και όλες οι καταστάσεις της επόμενης ζώνης έχουν μεγαλύτερη ή ίση ενέργεια. Συνεπώς τα σημεία D, E καθώς και τα ισοδύναμά τους C, G, J και K αποτελούν τη στάθμη Fermi στη γραφίνη και η ενέργεια Fermi ισούται με E_0 . Δηλαδή:

$$E_F = E_0 \quad (5.29)$$

Άρα, η πρώτη ενεργειακή ζώνη είναι η ζώνη σθένους και η δεύτερη η ζώνη αγωγιμότητας.

Από την παραπάνω συζήτηση επίσης συμπεραίνουμε πως στον κρύσταλλο της γραφίνης οι ζώνες αγωγιμότητας και σθένους εφάπτονται-με τη ζώνη σθένους πλήρως γεμάτη και έτσι η γραφίνη αναμένεται να έχει μεταλλική συμπεριφορά.

Μπορούμε τώρα να συνδυάσουμε τα συμπεράσματα αυτού του εδάφιου με αυτά του εδαφίου 5.1.2. Είπαμε πως το σημείο D είναι σημείο της στάθμης Fermi. Άρα μπορούμε να ξαναγράψουμε τη σχέση (5.28) ως εξής:

$$E = E_0 \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_F| \quad (5.30)$$

Όπου \vec{k}_F μπορεί να είναι το $\vec{k}_C, \vec{k}_J, \vec{k}_E, \vec{k}_D, \vec{k}_G, \vec{k}_K$. C, J, G, E, D και K οι κορυφές της εξαγωνικής ζώνης Brillouin (σχήμα 5.5)⁷. Δηλαδή η σχέση (5.30) μας δίνει την ενέργεια των ηλεκτρονίων γύρω από τη στάθμη Fermi. Το αρνητικό πρόσημο αναφέρεται στα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη βασική ζώνη, δηλαδή κάτω από τη στάθμη Fermi, ενώ το θετικό στα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη διεγερμένη ζώνη, πάνω από τη στάθμη Fermi. Με άλλα λόγια το αρνητικό πρόσημο αναφέρεται στα ηλεκτρόνια σθένους ενώ το θετικό στα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας. Στη μηδενική θερμοκρασία όλα τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στην βασική κατάσταση, δηλαδή στη ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας είναι άδεια.

⁷ Τα σημεία C, G, J και K δεν αποτελούν σημεία της 1ης ζώνης Brillouin καθώς είναι ισοδύναμα των D ή E. Όμως μπορούμε να εισάγουμε το κυματάνυσμά τους στη σχέση (5.30) προκειμένου να περιγράψουμε την ενέργεια των γειτονικών τους σημείων που ανήκουν στη 1η ζώνη Brillouin.

5.3 Ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα.

5.3.1 Από τη γραφίνη στο νανοσωλήνα

Προκειμένου να καθορίσουμε τις ενεργειακές ζώνες της γραφίνης υποθέσαμε πως ο κρύσταλλος εκτείνεται ως το άπειρο στις δύο διευθύνσεις στο επίπεδο και επιβάλλαμε «κατασκευασμένες» οριακές συνθήκες μακροσκοπικά έτσι ώστε να κάνουμε υπολογισμούς. Αυτές οι «κατασκευασμένες» οριακές συνθήκες δεν είναι άλλες από τις περιοδικές οριακές συνθήκες στις οποίες βασίζεται το θεώρημα του Bloch. Στους νανοσωλήνες άνθρακα όμως έχουμε μία δομή που είναι μακροσκοπική στον άξονα, αλλά με μία περίμετρο ατομικών διαστάσεων. Έτσι ενώ ο αριθμός των επιτρεπτών ηλεκτρονιακών καταστάσεων κατά μήκος του άξονα θα είναι μεγάλος, ο αριθμός τους θα είναι περιορισμένος στη διεύθυνση της περιφέρειας.

Όπως έχουμε δει[2], ένας μονοτοιχωματικός νανοσωλήνας άνθρακα μπορεί να κατασκευαστεί περιτυλίγοντας ένα φύλλο γραφίνης γύρω από το διάνυσμα $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ (πρβλ. σχέση (4.1)) ώστε να σχηματιστεί ένας νανοσωλήνας (n_1, n_2) με διάμετρο $d_t = |\vec{C}|/\pi$. Έτσι από εδώ και στο εξής θα αγνοήσουμε την κυρτότητα των νανοσωλήνων και θα θεωρούμε τους μονοτοιχωματικούς νανοσωλήνες δισδιάστατους κρυστάλλους γραφίνης φραγμένους κατά τη μία διάσταση. Δηλαδή θα έχουν τη στοιχειώδη κυψελίδα και τη 1η ζώνη Brillouin της γραφίνης. Η ουσιαστική διαφορά είναι πως η οριακή συνθήκη κατά τη διεύθυνση του διανύσματος περιτύλιξης \vec{C} δε θα είναι «κατασκευασμένη», αλλά επιβάλλεται από το γεγονός ότι οι δύο άκρες του διανύσματος περιτύλιξης \vec{C} συμπίπτουν. Αυτό όμως στη μαθηματική προσέγγιση του ζητήματος δεν έχει καμία διαφορά από το να είχαμε έναν κρύσταλλο άπειρου κατά τη μία διεύθυνση και μήκους C κατά την άλλη διεύθυνση-πάντα αγνοώντας τα φαινόμενα κυρτότητας. Άρα μπορούμε να χρησιμοποιούμε όλες τις παραπάνω σχέσεις και συμπεράσματα (πχ. για την ενέργεια, για τη στάθμη Fermi) στα οποία καταλήξαμε στο προηγούμενο εδάφιο σχετικά με τη γραφίνη.

Έτσι σε πρώτη προσέγγιση, οι επιτρεπτές καταστάσεις των ηλεκτρονίων είναι αυτές που ικανοποιούν την περιοδική οριακή συνθήκη

$$\vec{k} \cdot \vec{C} = 2\pi q, \text{ όπου } q \text{ ακέραιος} \quad (5.31)$$

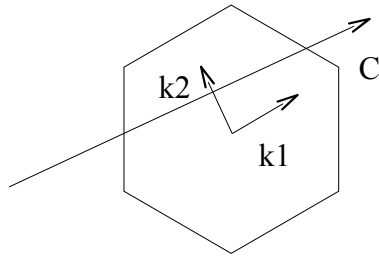
Όπως εξηγήθηκε, αυτή η συνθήκη προκύπτει από την απαίτηση:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{C}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{C}} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$$

αφού λόγω της κυλινδρικής συμμετρίας οι $\Psi(\vec{r})$ και $\Psi(\vec{r} + \vec{C})$ αναφέρονται στο ίδιο σημείο. Αν θέλουμε να αναπαραστήσουμε γραφικά τις επιτρεπτές τιμές του \vec{k} , αυτές είναι ευθύγραμμα τμήματα κάθετα στο \vec{C} σε απόσταση $2/d_i$, το ένα από τα άλλα.

Αυτό γίνεται εύκολα αντιληπτό ως εξής:

Έστω η παρακάτω στοιχειώδης κυψελίδα με σχεδιασμένο το διάνυσμα \vec{C} . Μπορούμε να γράψουμε το κυματόνυσμα \vec{k} ως εξής: $\vec{k} = \vec{k}_1 + \vec{k}_2$, όπου η πρώτη συνιστώσα είναι παράλληλη στο \vec{C} και η δεύτερη κάθετη.



Σχήμα 5.6

Έτσι η σχέση (5.31) μπορεί να γραφεί: $k_1 = \frac{2\pi q}{C}$ (5.32)

Οπότε για μία τιμή του q , οι επιτρεπτές τιμές του \vec{k} ικανοποιούν την παραπάνω σχέση.

Δηλαδή έχουν καθορισμένη τιμή της συνιστώσας \vec{k}_1 ενώ η τιμή του \vec{k}_2 είναι «ελεύθερη». Αυτό σημαίνει πως για μία τιμή του q , οι τιμές του \vec{k} βρίσκονται πάνω στο

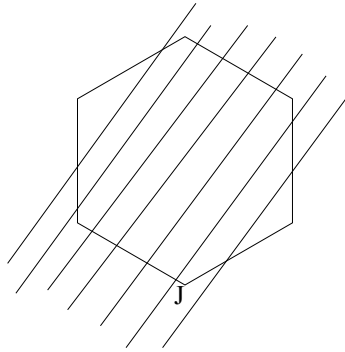
ευθύγραμμο τμήμα που είναι κάθετο στο \vec{k}_1 μέτρου $k_1 = \frac{2\pi q}{C}$. Το επόμενο ευθύγραμμο τμήμα θα χαρακτηρίζεται από

$$k_1 = 2\pi \frac{(q+1)}{C}. \text{ Άρα δύο διαδοχικά ευθύγραμμο τμήματα απέχουν } sp = \frac{2\pi}{C} = \frac{2}{d_i}.$$

Έτσι το πόσα ευθύγραμμο τμήματα θα έχουμε εξαρτάται από τον προσανατολισμό του \vec{C} και από τη διάμετρο του νανοσωλήνα, αφού όσο μεγαλύτερη η διάμετρος τόσο μικρότερο το

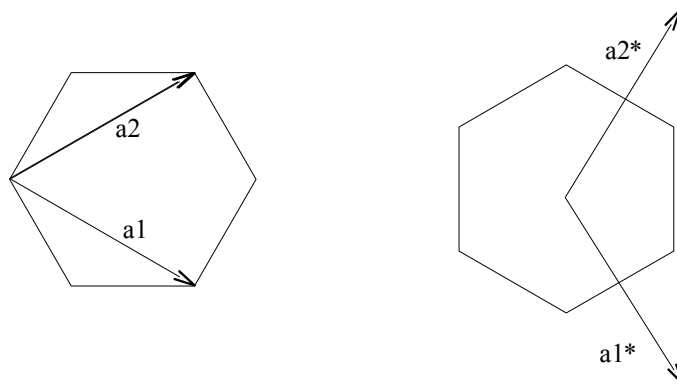
$2/d_i$ και τόσο περισσότερα ευθύγραμμο τμήματα χωράνε στη 1η ζώνη Brillouin. Αυτό είναι αναμενόμενο, αφού όσο μεγαλύτερη η διάμετρος τόσο μεγαλύτερος ο αριθμός των ηλεκτρονίων. Όσο για το q , αυτό παίρνει τέτοιες τιμές ώστε τα ευθύγραμμο τμήματα να παραμένουν εντός της ζώνης Brillouin της γραφίνης.

Στο παρακάτω σχήμα έχουν αναπαρασταθεί οι επιτρεπτές καταστάσεις για ένα νανοσωλήνα (5,-6).



Σχήμα 5.7

Όπως αναφέρεται παραπάνω η περιγραφή των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων γίνεται θεωρώντας τους διπλωμένα φύλλα γραφίνης αγνοώντας τα φαινόμενα κυρτότητας και πώς αυτά επηρεάζουν την ηλεκτρονιακή δομή. Για αυτό το λόγο χρησιμοποιείται ως στοιχειώδη κυψελίδα και ως ανηγμένη ζώνη Brillouin αυτή της γραφίνης. Στο παρακάτω σχήμα τις ξανασχεδιάζουμε.



Στοιχειώδης κυψελίδα
μονοτοιχωματικού
νανοσωλήνα

1η ζώνη Brillouin

Σχήμα 5.8

Από εδώ και στο εξής θα χρησιμοποιείται το σχήμα 5.8 για αναφορά σε θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης και διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος στους νανοσωλήνες.

Από το διάνυσμα περιτύλιξης \vec{C} εξαρτάται η ηλεκτρική συμπεριφορά του νανοσωλήνα, δηλαδή αν αυτός θα είναι μεταλλικός ή ημιαγώγιμος.

Για να το αποδείξουμε αυτό, χρησιμοποιούμε τη σχέση (5.28)

$$E = E_0 \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_F| \quad ,$$

που περιγράφει την ενέργεια των ηλεκτρονίων που έχουν κυματανύσματα κοντά στις

κορυφές της εξαγωνικής ζώνης.

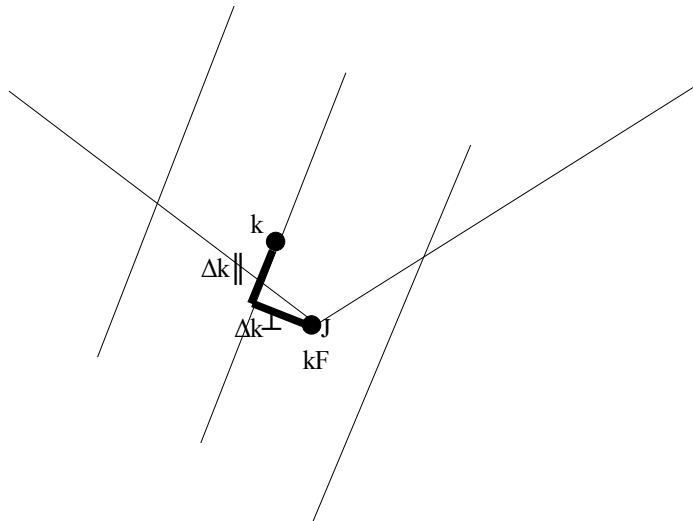
Για λόγους ευκολίας, θέτουμε $E_0=0$, δηλαδή θεωρούμε τη στάθμη Fermi σημείο αναφοράς. Επίσης η ενέργεια στην βασική και στη διεγερμένη στάθμη που αντιστοιχούν στο ίδιο κυματόνισμα \vec{k} διαφέρουν ακριβώς κατά το ίδιο ποσό ενέργειας από το επίπεδο της στάθμης Fermi. Έτσι μπορεί να ξαναγραφεί η (5.30) ως:

$$|\varepsilon(\vec{k})| = \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_F| \quad (5.33)$$

Και όπως έχουμε ήδη πει, το \vec{k}_F είναι το $\vec{k}_C, \vec{k}_J, \vec{k}_E, \vec{k}_D, \vec{k}_G$ ή το \vec{k}_K , αναλόγως με το σε ποια περιοχή της εξαγωνικής ζώνης αναφερόμαστε. Αν αναφερόμαστε πχ. στην περιοχή γύρω από την κορυφή C, η ενέργεια των ηλεκτρονίων δίνεται από τη σχέση

$$|\varepsilon(\vec{k})| = \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_C|$$

Οι παραπάνω σχέσεις εξακολουθούν να ισχύουν και στους νανοσωλήνες, εγείρονται όμως τα εξής ερωτήματα: αν τα ευθύγραμμα τμήματα με τις επιτρεπτές τιμές του \vec{k} θα διέρχονται από τις κορυφές της εξαγωνικής ζώνης και πώς μπορούν να καθοριστούν οι συνθήκες για τις οποίες διέρχονται. Είναι φανερό πως αν τα ευθύγραμμα τμήματα δε διέρχονται από τις κορυφές, δε θα υπάρχουν ενεργειακές καταστάσεις που να εφάπτονται ή να είναι κοντά στη στάθμη Fermi. Τα παραπάνω ερωτήματα θα απαντηθούν με αναφορά στο σχήμα 5.9 που είναι μία μεγέθυνση της περιοχής γύρω από το σημείο J.



Σχήμα 5.9

Με αναφορά στο σχήμα (5.8) το σημείο J περιγράφεται από το κυματόνισμα $\vec{k}_J = \frac{\vec{a}_1^* - \vec{a}_2^*}{3}$.

Το μήκος του διανύσματος $\vec{k} - \vec{k}_F$ μεταξύ του \vec{k}_F και μίας από τις επιτρεπτές

καταστάσεις που ικανοποιούν την εξίσωση $\vec{k} \cdot \vec{C} = 2\pi q$ κοντά στη στάθμη Fermi, μπορεί να γραφεί: $|\vec{k} - \vec{k}_F| = \Delta k_{\perp}^2 + \Delta k_{\parallel}^2$, όπου το Δk_{\perp} και Δk_{\parallel} συμβολίζουν την κάθετη και παράλληλη συνιστώσα του $\vec{k} - \vec{k}_F$ ως προς τα ευθύγραμμα τμήματα με τις επιτρεπτές τιμές του \vec{k} αντίστοιχα. Τα παραπάνω φαίνονται και στο σχήμα 5.9. Επιλέγουμε τώρα να αναφερθούμε σε καταστάσεις γειτονικές του σημείου J, οπότε όπου \vec{k}_F θέτουμε :

$$\vec{k}_J = \frac{\vec{a}_1^* - \vec{a}_2^*}{3}$$

Εφόσον το διάνυσμα περιτύλιξης \vec{C} είναι κάθετο στα ευθύγραμμα τμήματα με τις επιτρεπτές τιμές του \vec{k} , είναι παράλληλο στο Δk_{\perp} οπότε έχουμε:

$$\begin{aligned} \Delta k_{\perp} &= |(\vec{k} - \vec{k}_F) \cdot \frac{\vec{C}}{|\vec{C}|}| = \frac{1}{|\vec{C}|} |\vec{k} \cdot \vec{C} - \vec{k}_F \cdot \vec{C}| = \frac{1}{|\vec{C}|} \left| 2\pi q - \frac{\vec{a}_1^* \cdot \vec{C} - \vec{a}_2^* \cdot \vec{C}}{3} \right| = \\ &= \frac{1}{|\vec{C}|} \left| 2\pi q - \frac{\vec{a}_1^* \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2) - \vec{a}_2^* \cdot (n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2)}{3} \right| = \frac{1}{|\vec{C}|} \left| 2\pi q - \frac{2\pi n - 2\pi m}{3} \right| \end{aligned}$$

αφού ως γνωστόν σε δισδιάστατο πλέγμα τα διανύσματα του αντίστροφου πλέγματος ορίζονται μέσω της σχέσης:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{a}_j^* = 2\pi \delta_{ij}$$

$$\text{Άρα } \Delta k_{\perp} = \frac{2\pi}{3|\vec{C}|} |3q - n + m| \quad (5.34)$$

Η παραπάνω σχέση δηλώνει πως: αν

$$n - m = 3q \quad , \quad (5.35)$$

το Δk_{\perp} μηδενίζεται και το \vec{k} παίρνει τιμές γύρω από τη στάθμη Fermi και στη στάθμη Fermi και έτσι ο νανοσωλήνας έχει μηδενικό ενεργειακό χάσμα μεταξύ της ζώνης σθένους και της ζώνης αγωγιμότητας, δηλαδή έχει μεταλλική συμπεριφορά. Αν $n - m \neq 3q$, τότε υπάρχει τιμή του q τέτοια ώστε $|3q - n + m| = 1$ και η σχέση (5.34) μπορεί να γραφεί:

$$\Delta k_{\perp} = \frac{2\pi}{3|\vec{C}|} = \frac{2\pi}{3d_t} \quad .$$

Δηλαδή το κυματόνυσμα που είναι το εγγύτερο στη στάθμη Fermi απέχει από αυτό κατά

$$\Delta k_{\perp} = \frac{2\pi}{3|\vec{C}|} = \frac{2\pi}{3d_t} \quad \text{που μεταφράζεται μέσω της (5.33) σε μία ενεργειακή διαφορά}$$

$\frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \frac{2\pi}{3d_t}$ από τη στάθμη Fermi [1],[2]. Και επειδή η ζώνη αγωγιμότητας είναι

αντισυμμετρική της ζώνης σθένους κοντά στη στάθμη Fermi προκύπτει ενεργειακό χάσμα

$$2\sqrt{3} a V_{pp\pi} \frac{\pi}{3d_t} .$$

Οπότε οι νανοσωλήνες με $n-m \neq 3q$ είναι ημιαγώγιμοι με ενεργειακό χάσμα

$$2\sqrt{3} a V_{pp\pi} \frac{\pi}{3d_t} .$$

Στις παραπάνω πράξεις και συλλογισμούς, δεν έγινε αναφορά στις τιμές που παίρνει το q .

Αυτές προκύπτουν από τη σχέση $\vec{k} \cdot \vec{C} = 2\pi q$ και γράφοντας το $\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_{\perp}$ παίρνουμε

$$k_{\parallel} = \frac{2\pi q}{C} \text{ όπως είδαμε παραπάνω. Άρα το } q \text{ πρέπει να παίρνει τέτοιες τιμές ώστε το } k_{\parallel}$$

να παίρνει τιμές εντός της 1ης ζώνης Brillouin-διαφορετικά θα περιγράψουμε περισσότερες φορές ίδιες καταστάσεις, γεγονός προφανώς εσφαλμένο.

Έστω λοιπόν ότι ικανοποιείται η $n-m = 3q$ για κάποια τιμή του q . Τότε μπορούμε να αντικαταστήσουμε το q με την αντίστοιχη τιμή του k_{\parallel} όπως αυτή δίνεται από την (5.32).

Παίρνουμε:

$$\begin{aligned} n-m &= 3q \\ \Rightarrow n-m &= 3C \frac{k_{\parallel}}{2\pi} \\ \Rightarrow n-m &= \frac{3a}{2\pi} \cdot \sqrt{n^2+m^2+nm} k_{\parallel} \\ \Rightarrow k_{\parallel} &= \frac{n-m}{\sqrt{n^2+m^2+nm}} \cdot \frac{2\pi}{3a} \end{aligned} \quad (5.36)$$

εύκολα βλέπουμε πως $\frac{n-m}{\sqrt{n^2+m^2+nm}} \leq 2$

άρα $k_{\parallel} \leq \frac{4\pi}{3a}$ που ισχύει φυσικά για όλα τα σημεία κοντά στο J που αντιστοιχεί σε

κυματάνυσμα $k_J = -\frac{4\pi}{3a}$. Άρα εφόσον ικανοποιείται η συνθήκη $n-m = 3q$, πάντα

υπάρχει q τέτοιο ώστε να την ικανοποιεί και να περιγράψει $k_{\parallel} = \frac{2\pi q}{C}$ εντός της 1ης ζώνης Brillouin.

Αν αντικαταστήσουμε όπου \vec{k}_J τα κυματάνυσμα που αντιστοιχούν στις υπόλοιπες

κορυφές της ζώνης Brillouin, δηλαδή τα $\vec{k}_C, \vec{k}_E, \vec{k}_D, \vec{k}_G, \vec{k}_K$ παίρνουμε τις εξής σχέσεις για τα Δk_{\perp} γύρω από αυτά:

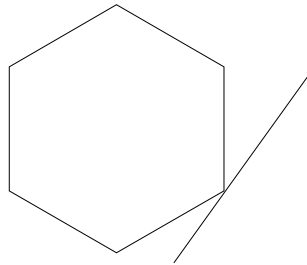
$$\vec{k}_G = \frac{-(\vec{a}_1^* - \vec{a}_2^*)}{3} \Rightarrow \Delta k_{\perp} = \frac{2\pi}{3|\vec{C}|} |3q + n - m| \quad (5.37)$$

$$\vec{k}_{C,E} = \frac{\pm(2\vec{a}_2^* + \vec{a}_1^*)}{3} \Rightarrow \Delta k_{\perp} = \frac{2\pi}{3|\vec{C}|} |3q \mp (n + 2m)| \quad (5.38)$$

$$\vec{k}_{K,D} = \frac{\pm(2\vec{a}_1^* + \vec{a}_2^*)}{3} \Rightarrow \Delta k_{\perp} = \frac{2\pi}{3|\vec{C}|} |3q \mp (2n + m)| \quad (5.39)$$

Εύκολα διαπιστώνουμε πως αν $n - m = 3q$, τότε

$n - m + 3m = -3q' + 3m = 3(-q + m) = 3q''$ κτλ. Δηλαδή αν ένα ευθύγραμμο τμήμα διέρχεται από μία κορυφή της εξαγωνικής ζώνης θα διέρχεται από όλες. Όμως δεν είναι εκ των προτέρων γνωστό κατά πόσο οι τιμές που θα παίρνει το q θα είναι επιτρεπτές. Πχ. Θα μπορούσε να προκύψει η εξής εικόνα:

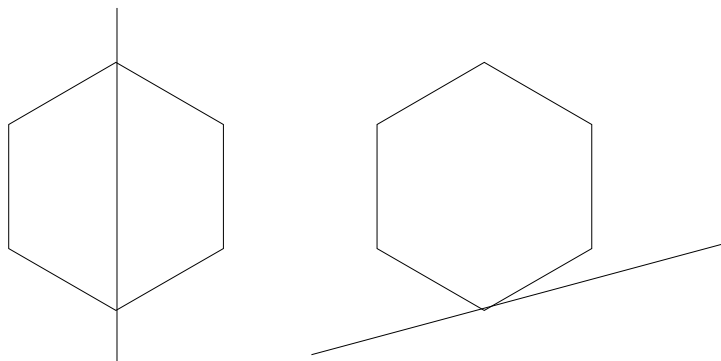


Σχήμα 5.10

Σε αυτή την περίπτωση υπάρχει ευθύγραμμο τμήμα που διέρχεται από μία κορυφή, αλλά όλες οι καταστάσεις που ανήκουν σε αυτό είναι εκτός της 1ης ζώνης Brillouin. Έτσι προκύπτει το ερώτημα: Ποιος είναι ο αριθμός των ευθύγραμμων τμημάτων που περιγράφουν επιτρεπτές καταστάσεις εντός της 1ης ζώνης Brillouin και είναι διαφορετικός αυτός για διαφορετικούς τύπους νανοσωλήνων;

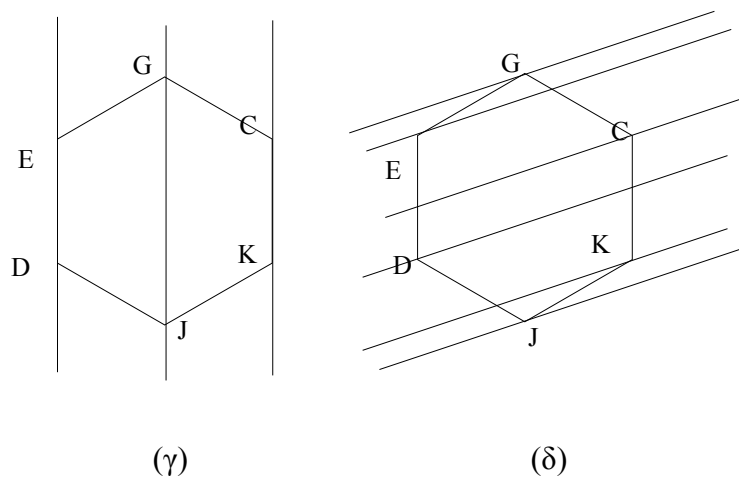
Το παραπάνω ερώτημα θα απαντηθεί με αναφορά στο σχήμα 5.11, χωρίς όμως απώλεια της γενικότητας. Το ευθύγραμμο τμήμα με τις επιτρεπτές τιμές του \vec{k} που διέρχεται από το σημείο J ή θα είναι παράλληλο σε κάποια πλευρά του εξαγώνου ή δε θα είναι. Λόγω της συμμετρίας του εξαγώνου δεν έχει σημασία σε ποια πλευρά θα είναι παράλληλο.

Αναπαριστούμε τις δύο περιπτώσεις στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 5.11

Όπως αποδείχτηκε παραπάνω, υπάρχουν ευθύγραμμα τμήματα που αντιστοιχούν σε επιτρεπτές τιμές του \vec{k} διέρχονται από όλες τις κορυφές. Εμπλουτίζουμε το σχήμα 5.11 με αυτά τα ευθύγραμμα τμήματα:



Σχήμα 5.11

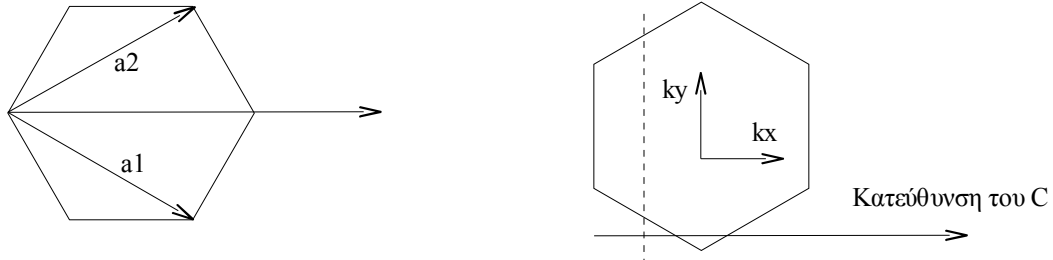
Όσον αφορά την πρώτη περίπτωση (Σχήμα 5.11γ) τα σημεία του CK είναι ισοδύναμα των σημείων του ED, όπως έχουμε πει, και επιλέξαμε το ED να περιλαμβάνεται στη 1η ζώνη Brillouin, αφήνοντας έτσι το CK εκτός. Έτσι προκύπτουν τέσσερις περιοχές γύρω από τις οποίες οι επιτρεπτές τιμές του \vec{k} εφάπτονται στη στάθμη Fermi μηδενίζοντας έτσι το ενεργειακό χάσμα. Πρόκειται για τα γειτονικά σημεία των E,D,G και J τα οποία ανήκουν στη 1η ζώνη Brillouin.

Όσον αφορά τη δεύτερη περίπτωση (Σχήμα 5.11δ), τα ευθύγραμμα τμήματα που διέρχονται από τα σημεία G και J προφανώς δεν περιέχουν σημεία που ανήκουν στη 1η ζώνη Brillouin. Άρα πάλι είναι τέσσερις οι κορυφές γύρω από τις οποίες οι επιτρεπτές τιμές του \vec{k}

εφάπτονται στη στάθμη Fermi μηδενίζοντας έτσι το ενεργειακό χάσμα.

Θα εφαρμόσουμε τα παραπάνω στην περίπτωση του αρχέτυπου (5,5) armchair νανοσωλήνα.

Το διάνυσμα περιτύλιξης \vec{C} ισούται με $\vec{C}=5\vec{a}_1+5\vec{a}_2$. Το διάνυσμα \vec{C} έχει την ίδια κατεύθυνση με το $\vec{a}_1+\vec{a}_2$ που έχουμε σχεδιάσει στο παρακάτω σχήμα.



1η ζώνη Brillouin

Σχήμα 5.12

Άρα αναμένουμε τα ευθύγραμμα τμήματα με τις επιτρεπτές τιμές του \vec{k} να είναι παράλληλα στη διακεκομμένη γραμμή του σχήματος:

$$\begin{aligned}
 \vec{k} \cdot \vec{C} &= 2\pi q \\
 \Rightarrow (\vec{k}_x + \vec{k}_y) \cdot \vec{C} &= 2\pi q \\
 \Rightarrow \vec{k}_x \cdot \vec{C} &= 2\pi q \\
 \Rightarrow k_x \cdot C &= 2\pi q \\
 \Rightarrow k_x \cdot a \sqrt{n^2 + m^2 + nm} &= 2\pi q \\
 \Rightarrow k_x &= \frac{2\pi q}{a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \tag{5.40}
 \end{aligned}$$

Εντός της 1ης ζώνης Brillouin, $-\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \leq k_x < \frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$

Έτσι παίρνουμε:

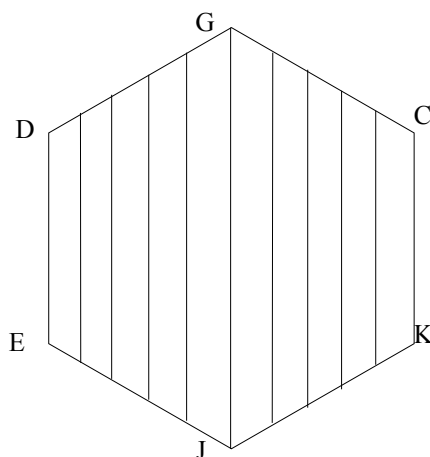
$$\begin{aligned}
 -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a} &\leq \frac{2\pi q}{a \sqrt{n^2 + m^2 + nm}} < \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \\
 \Rightarrow -\frac{1}{\sqrt{3}} &\leq \frac{q}{\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} < \frac{1}{\sqrt{3}}
 \end{aligned}$$

και αντικαθιστώντας $n=m=5$ παίρνουμε:

$$-5 \leq q < 5 \tag{5.41}$$

Παρατηρούμε λοιπόν πως το q έχει 10 επιτρεπτές τιμές, για κάθε μία από τις οποίες παίρνουμε μία από τις 10 μόλις επιτρεπτές τιμές του k_x . Άρα οι επιτρεπτές τιμές του \vec{k}

μπορούν να σχεδιαστούν ως 10 ισαπέχοντα ευθύγραμμα τμήματα κάθε ένα από τα οποία χαρακτηρίζεται από μία τιμή του k_x . Αυτά φαίνονται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 5.13

Αναπαράσταση των επιτρεπτών τιμών του \vec{k} στη 1η ζώνη Brillouin για το νανοσωλήνα (5,5)

Όσον αφορά στις περιοχές των τιμών του \vec{k} που εφάπτονται στη στάθμη Fermi, μηδενίζοντας έτσι το ενεργειακό χάσμα είναι πράγματι 4-γύρω από τις κορυφές D,E,G και J αφού το τμήμα CK δεν περιλαμβάνεται στη 1η ζώνη Brillouin-πράγματι αντιστοιχεί σε $q=5$, ενώ σύμφωνα με τη (5.41) $-5 \leq q < 5$.

Το ευθύγραμμο τμήμα JG χαρακτηρίζεται από $q=0$ και έχει $k_x=0$, ενώ το DE

χαρακτηρίζεται από $q=-5$ και έχει $k_x = -\frac{2\pi}{\sqrt{3}a}$.

Εξάλλου για να μηδενίζεται το ενεργειακό χάσμα στο σημείο J, πρέπει να ισχύει

$$\Delta k_{\perp} = \frac{2\pi}{3|\vec{C}|} |3q - n + m| = 0$$

που για $n=m=5$ γίνεται:

$$\frac{2\pi}{3|\vec{C}|} |3q| = 0$$

που όντως ικανοποιείται για $q=0$.

Αντίστοιχα σύμφωνα με την (5.37) για να μηδενίζεται το ενεργειακό χάσμα στο σημείο G, πρέπει να ισχύει

$$\frac{2\pi}{3|\vec{C}|}|3q+n-m|=0 \Rightarrow \frac{2\pi}{3|\vec{C}|}|3q|=0$$

που όντως ικανοποιείται για $q=0$.

Για το σημείο D, σύμφωνα με τη (5.38):

$$\frac{2\pi}{3|\vec{C}|}|3q+(2n+m)|=0 \Rightarrow \frac{2\pi}{3|\vec{C}|}|3q+15|=0$$

που όντως ικανοποιείται για $q=-5$.

Για το σημείο E, σύμφωνα με τη (5.39):

$$\frac{2\pi}{3|\vec{C}|}|3q+(n+2m)|=0 \Rightarrow \frac{2\pi}{3|\vec{C}|}|3q+15|=0$$

που όντως ικανοποιείται για $q=-5$.

Αντίστοιχα στα σημεία C και K οι (5.38) και (5.39) καταλήγουν στην

$$\frac{2\pi}{3|\vec{C}|}|3q-15|=0$$

που ικανοποιείται για $q=5$, που είναι εκτός των ορίων των τιμών του q . Βλέπουμε πως το ενεργειακό διάκενο μηδενίζεται γύρω από όλες τις κορυφές της εξαγωνικής ζώνης όπως προβλέπαμε θεωρητικά, αλλά μόνο 4 περιοχές είναι εντός της ανηγμένης ζώνης, όπως είχε πάλι προβλεφθεί. Εφαρμόζοντας τη θεωρία στην περίπτωση του νανοσωλήνα (5,5) παίρνουμε τα αναμενόμενα αποτελέσματα. Το επόμενο βήμα είναι ο υπολογισμός της πυκνότητας καταστάσεων στους νανοσωλήνες.

5.3.2 Πυκνότητα καταστάσεων στους νανοσωλήνες άνθρακα

Είδαμε παραπάνω πως ισχύει η σχέση:

$$\Delta k_{\perp} = \frac{2\pi}{3|\vec{C}|}|3q-n+m|$$

για την κάθετη συνιστώσα της απόστασης ενός κυματανύσματος \vec{k} από το κυμαάνυσμα \vec{k}_J .

Επίσης η ενέργεια ενός σημείου γύρω από το J δίνεται από τη σχέση:

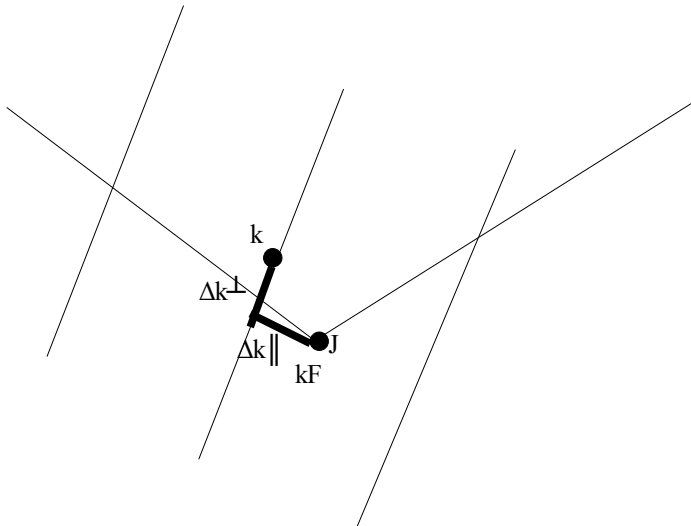
$$|\varepsilon(\vec{k})| = \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_J| \quad (5.42)$$

με σημείο αναφοράς τη στάθμη Fermi-που ισούται με την ενέργεια ηλεκτρονίου που έχει

κυματόνισμα \vec{k}_J .

Έτσι η (5.42) , μπορεί να ξαναγραφεί ως:

$$|\varepsilon(\vec{k})| = \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \sqrt{\Delta k_{\perp}^2 + \Delta k_{\parallel}^2} \quad (5.43)$$



Σχήμα 5.14

Ο σκοπός μας είναι να βρούμε μία έκφραση για την πυκνότητα καταστάσεων γύρω από τη στάθμη Fermi. Για αυτό το σκοπό θα εκμεταλλευτούμε τη συμμετρία. Δηλαδή αρχικά θα βρούμε την πυκνότητα καταστάσεων γύρω από το σημείο J. Επίσης θα εκμεταλλευτούμε το ότι οι επιτρεπτές καταστάσεις βρίσκονται πάνω σε ευθύγραμμα τμήματα. Δηλαδή αν είχαμε μόνο ένα ευθύγραμμο τμήμα κοντά στο σημείο J, τότε για να βρούμε την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων γύρω από αυτό, $g_J(E)$, θα είχαμε:

$$g_J(E) dE = 2 \cdot w(k) dk$$

όπου $w(k)$ η πυκνότητα τροχιακών στον χώρο \vec{k} . Πολλαπλασιάζουμε με 2 λόγω του spin.

Η παραπάνω σχέση μπορεί να γραφεί:

$$g_J(E) = 2 \cdot w(k) \frac{dk}{dE} \quad \text{ή} \quad g_J(E) = 2 \cdot w(k) \left| \frac{dE}{dk} \right|^{-1}$$

Επειδή όμως ενδέχεται να έχουμε περισσότερα του ενός ευθύγραμμα τμήματα γύρω από το σημείο J η παραπάνω σχέση πρέπει να γραφεί:

$$g_J(E) = 2 \cdot \sum_q w(k) \left| \frac{dE}{dk} \right|^{-1}$$

όπου το q δηλώνει κάθε φορά σε ποιο ευθύγραμμο τμήμα αναφερόμαστε.

Προσεγγίζοντας έτσι το $g(E)$, το κυματόνυσμα \vec{k} πρέπει να μεταβάλλεται για κάθε στοιχείο του αθροίσματος μόνο κατά μήκος του ευθύγραμμου τμήματος που αντιστοιχεί στην τιμή του q που έχουμε στο συγκεκριμένο στοιχείο. Δηλαδή για κάθε στοιχείο του αθροίσματος το \vec{k} παίρνει τιμές μόνο κατά μήκος του αντίστοιχου ευθύγραμμου τμήματος και αυτό πρέπει να αποσαφηνιστεί αλλάζοντας το συμβολισμό. Προκειμένου να έχουμε συνοχή με το σχήμα 5.14, μπορούμε όπου k να γράψουμε k_{\parallel} , ώστε να δείξουμε ότι το k μεταβάλλεται κατά μήκος των παράλληλων ευθύγραμμων τμημάτων και ποτέ κάθετα σε αυτά-κίνηση που θα σήμαινε πως «φεύγουμε» εκτός των ευθύγραμμων τμημάτων, άρα και των επιτρεπτών τιμών του k . Έτσι μπορούμε να γράψουμε την παραπάνω σχέση

$$g_J(E) = 2 \cdot \sum_q w(k_{\parallel}) \left| \frac{\partial E}{\partial k_{\parallel}} \right|^{-1} \quad (5.44)$$

όπου αντικαταστήσαμε την παράγωγο με τη μερική, καθώς παραγωγίζουμε μόνο προς μία διεύθυνση.

Το πρώτο βήμα είναι να υπολογίσουμε το $\left| \frac{\partial E}{\partial k_{\parallel}} \right|^{-1}$ και αυτό θα γίνει βασιζόμενοι στη

(5.43) και στην απλή παρατήρηση ότι $\left| \frac{\partial E}{\partial k_{\parallel}} \right|^{-1} = \left| \frac{\partial E}{\partial \Delta k_{\parallel}} \right|^{-1}$.

$$\left| \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_{\parallel}} \right| = \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \frac{\Delta k_{\parallel}}{\sqrt{\Delta k_{\perp}^2 + \Delta k_{\parallel}^2}} \quad \text{άρα}$$

$$\left| \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_{\parallel}} \right|^{-1} = \frac{2}{\sqrt{3} a V_{pp\pi}} \frac{\sqrt{\Delta k_{\perp}^2 + \Delta k_{\parallel}^2}}{\Delta k_{\parallel}} = \frac{2}{\sqrt{3} a V_{pp\pi}} \cdot \frac{2}{\sqrt{3} a V_{pp\pi}} \cdot \frac{|\varepsilon|}{\Delta k_{\parallel}} \quad (5.45)$$

$$\text{Θέτουμε } |\varepsilon_q| = \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pp\pi} a \Delta k_{\perp} = \frac{|3q - n + m|}{\sqrt{3}} V_{pp\pi} \frac{a}{d_t}$$

$$\text{και έχουμε } \varepsilon^2 - \varepsilon_q^2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \right)^2 [(\Delta k_{\perp}^2 + \Delta k_{\parallel}^2) - \Delta k_{\perp}^2]$$

$$\text{οπότε } \sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_q^2} = \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \Delta k_{\parallel}$$

και η σχέση 5.45 γράφεται:

$$\left| \frac{\partial \varepsilon}{\partial k_{\parallel}} \right|^{-1} = \frac{2}{\sqrt{3} a V_{pp\pi}} \cdot \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_q^2}} \quad (5.46)$$

Η σχέση 5.46 δίνει την τιμή του $\left| \frac{\partial E}{\partial k_{\parallel}} \right|^{-1}$ σε συνάρτηση με το q .

Το επόμενο βήμα είναι ο προσδιορισμός του $w(k_{\parallel})$. Πρέπει να τονίσουμε εδώ πως το $w(k)$ είναι γνωστό, από την κατασκευή της ζώνης Brillouin-όπως είδαμε στο εδάφιο 5.2.1 $w(k) = A/4\pi^2$. Όμως το $w(k_{\parallel})$ αναφέρεται στην «γραμμική» πυκνότητα καταστάσεων δηλαδή στην πυκνότητα καταστάσεων κατά μήκος ενός ευθύγραμμου τμήματος τιμών του \vec{k} . Για τον προσδιορισμό του $w(k_{\parallel})$ έχουμε[1]: Η συνολική επιφάνεια της ανηγμένης ζώνης Brillouin ισούται με το γινόμενο του συνολικού μήκους των ευθύγραμμων τμημάτων l επί την απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών τμημάτων. Το συνολικό μήκος ισούται με τη συνολική επιφάνεια της ζώνης Brillouin $\Omega_{BZ} = 8\pi^2/\sqrt{3}a^2$ διαιρεμένο με την απόσταση

$$sp = \frac{2\pi}{|\vec{C}|}$$

$$\text{Άρα } l = \frac{4\pi|\vec{C}|}{\sqrt{3}a^2} \quad (5.47)$$

Αναγάγουμε λοιπόν τα διαφορετικά ευθύγραμμα τμήματα σε ένα μήκος l , όπου l ισούται με το άθροισμα του μήκους των ευθύγραμμων τμημάτων. Σε κάθε ευθύγραμμο τμήμα το $w(k_{\parallel})$ έχει ομοιόμορφη κατανομή και επίσης τα διαφορετικά ευθύγραμμα τμήματα έχουν ίση πυκνότητα καταστάσεων. Αυτό συμβαίνει διότι, το \vec{k}_{\parallel} είναι εκείνη η συνιστώσα του \vec{k} που είναι κάθετη στο διάνυσμα περιτύλιξης \vec{C} , δηλαδή παράλληλη προς τη διεύθυνση ανάπτυξης του κρυστάλλου, οπότε οι τιμές του \vec{k}_{\parallel} προκύπτουν εφαρμόζοντας την περιοδική συνθήκη:

$$\Psi(\vec{r} + \vec{h}) = e^{i\vec{k}\vec{h}} \Psi(\vec{r}) = \Psi(\vec{r}), \text{ όπου } h \text{ το ύψος του νανοσωλήνα.}$$

Άρα το \vec{k}_{\parallel} έχει παντού την ίδια πυκνότητα. Αφού το l είναι το άθροισμα του μήκους των επιμέρους ευθύγραμμων τμημάτων, το $w(k_{\parallel})$ θα έχει και επί αυτού σταθερή τιμή. Από τον τρόπο όμως που κατασκευάστηκε το l -περιέχει όλες τις καταστάσεις της 1ης ζώνης Brillouin - μέσα στο l «χωράνε» $N/2$ καταστάσεις, όπου N ο συνολικός αριθμός ηλεκτρονίων στο νανοσωλήνα. Άρα

$$w(k_{\parallel}) = \frac{N/2}{l} \quad (5.48)$$

Το N μπορεί να εκφραστεί συναρτήσει της επιφάνειας A του κρυστάλλου:

$$N = \frac{A}{\sqrt{3}a^2/4} \quad (5.49)$$

$\sqrt{3}a^2/4$ είναι το μισό της στοιχειώδους κυψελίδας, δηλαδή η επιφάνεια που αντιστοιχεί σε ένα άτομο στον κρύσταλλο.

Έτσι η (5.48) μπορεί να γραφεί

$$w(k_{\parallel}) = \frac{2A}{\sqrt{3}a^2} \cdot \frac{1}{l} \quad (5.50)$$

ή χρησιμοποιώντας τη (5.47)

$$w(k_{\parallel}) = \frac{2A}{\sqrt{3}a^2} \cdot \frac{\sqrt{3}a^2}{4\pi|\vec{C}|}$$

$$\text{ή } w(k_{\parallel}) = \frac{A}{2\pi|\vec{C}|}$$

$$\text{ή } w(k_{\parallel}) = \frac{A}{2\pi^2 d_t} \quad (5.51)$$

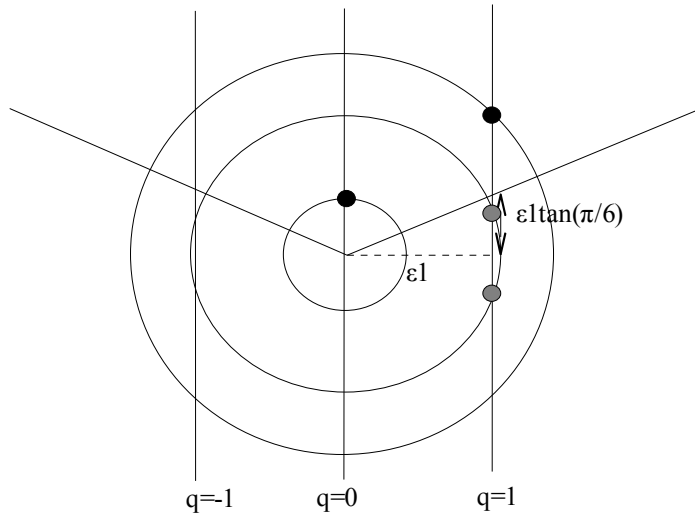
Εκμεταλλευόμενοι τις σχέσεις (5.46) και (5.51) ξαναγράφουμε τη (5.44):

$$g_J(E) = 2 \sum_q \frac{A}{2\pi^2 d_t} \frac{2}{\sqrt{3}a V_{pp\pi}} \cdot \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_q^2}} \quad (5.52)$$

$$\text{όπου } |\varepsilon_q| = \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pp\pi} a \Delta k_{\perp} = \frac{|3q - n + m|}{\sqrt{3}} V_{pp\pi} \frac{a}{d_t} \quad (5.53)$$

Από την (5.52) αναγνωρίζουμε πως το ε_q είναι η ενέργεια ενός σημείου που απέχει Δk_{\perp} από το σημείο J. Το Δk_{\perp} , άρα και το ε_q αλλάζει τιμές με το q, δηλαδή με το ευθύγραμμο τμήμα στο οποίο αναφερόμαστε. Έτσι αλλάζοντας τιμές στο δείκτη q αλλάζουμε ευθύγραμμο τμήμα επιτρεπτών τιμών του \vec{k} . Αν για κάποια ενέργεια ισχύει $\varepsilon < \varepsilon_q$, αυτό σημαίνει πως τα σημεία με αυτή την ενέργεια απέχουν από το σημείο J λιγότερο από το αντίστοιχο Δk_{\perp} , οπότε δεν υπάρχουν σημεία στο ευθύγραμμο τμήμα που περιγράφεται από το δείκτη q που να έχουν αυτή την ενέργεια.

Για παράδειγμα, με αναφορά στο νανοσωλήνα (5,5) αν κάνουμε μία μεγέθυνση γύρω από το σημείο J έχουμε την εξής εικόνα:



Σχήμα 5.15

Εδώ $\varepsilon_0=0$. Αυτό σημαίνει πως για όλες τις ενέργειες γύρω από τη στάθμη Fermi έχουμε σημεία που να τις ικανοποιούν στο ευθύγραμμο τμήμα με $q=0$, που είναι αναμενόμενο, δεδομένου ότι ο νανοσωλήνας είναι μεταλλικός. Αν ο νανοσωλήνας ήταν ημιαγωγός όπως αυτός του σχήματος (5.14), $|3q-n+m|\neq 0$ και $\varepsilon_0\neq 0$ που σημαίνει πως δεν υπάρχουν καταστάσεις με μικρές τιμές της ενέργειας γύρω από την ενέργεια Fermi.

$$|\varepsilon_1| = \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pp\pi} a \Delta k_{\perp 1} = \frac{1}{\sqrt{3}} V_{pp\pi} \frac{a}{d_t}$$

Το $\Delta k_{\perp 1}$ που αντιστοιχεί στην ενέργεια ε_1 είναι σχεδιασμένο με τη διακεκομμένη γραμμή στο σχήμα 5.15. Έτσι βλέπουμε πως το ε_1 είναι η ελάχιστη ενέργεια που έχουν τα σημεία πάνω στο ευθύγραμμο τμήμα που χαρακτηρίζεται από $q=1$. Δηλαδή για $\varepsilon < \varepsilon_1$ έχουμε σημεία μόνο πάνω στο ευθύγραμμο τμήμα $q=0$. Για μεγαλύτερες ενέργειες παίρνουμε σημεία πάνω στα ευθύγραμμα τμήματα $q=\pm 1$, για ακόμη μεγαλύτερες στα $q=\pm 2$ κτλ. Όμως για $\varepsilon_q < E \leq \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2}$, το ευθύγραμμο τμήμα δείκτη q τέμνεται από το κυκλικό τμήμα ακτίνας E σε δύο σημεία εκτός της 1ης ζώνης Brillouin. Άρα δεν πρέπει να λάβουμε υπόψη την τιμή του.

Έτσι η (5.52) μπορεί να γραφεί:

$$g_J(E) = \frac{2A}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{pp\pi}} \sum_q f_J(E, \varepsilon_q) \quad (5.54)$$

$$\text{όπου } f_J(E, \varepsilon_q) = \begin{cases} \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_q^2}}, & |E| > \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2} \\ 0, & |E| \leq \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2} \end{cases} \quad (5.55)$$

Βέβαια η σχέση (5.33) στην οποία έχουμε βασιστεί ισχύει υπό την προϋπόθεση ότι η ενέργεια παίρνει τιμές κοντά στη στάθμη Fermi. Έχει αποδειχθεί πειραματικά[1] πως η παραπάνω ανάλυση είναι ικανοποιητικά ακριβής για ενέργειες περίπου μέχρι και 1eV από τη στάθμη Fermi. Έτσι στη σχέση (5.54) οι τιμές του q στο άθροισμα περιορίζονται σε μερικές μόνο διότι $|1\text{eV}| \geq |E| > |\varepsilon_q|$. Τα σημεία με ενέργεια 1eV βρίσκονται σε ένα κύκλο γύρω από το σημείο J-και τις άλλες κορυφές της εξαγωνικής ζώνης-ακτίνας

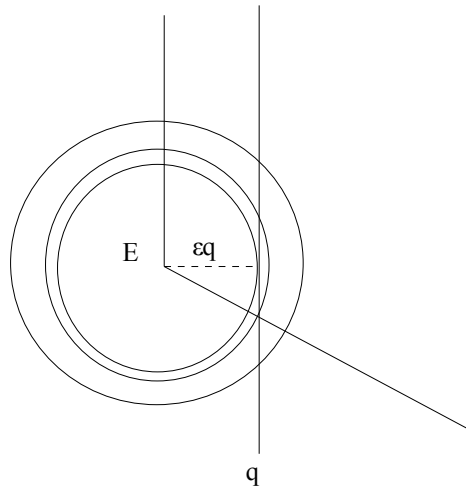
$$\Delta k = \frac{1\text{eV}}{(\sqrt{3}/2)a|V_{pp\pi}|}$$

. Όσα ευθύγραμμα τμήματα βρίσκονται εντός αυτού του κύκλου και τέμνονται εντός της ζώνης Brillouin, τόσα θα συνεισφέρουν στο άθροισμα της σχέσης (5.54).

Ακριβώς τα ίδια ισχύουν για την πυκνότητα καταστάσεων γύρω από το σημείο G:

$$g_G(E) = g_F(E) \quad .$$

Για τις καταστάσεις γύρω από το σημείο E έχουμε:



Σχήμα 5.16

$$g_E(E) = \frac{2A}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{pp\pi}} \sum_{\varepsilon_q \geq 0} f_E(E, \varepsilon_q)$$

$$f_E(E, \varepsilon_q) = \begin{cases} 2 \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_q^2}}, & |\varepsilon_q| < |E| \leq \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2} \\ \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_q^2}}, & |E| > \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2} \end{cases}$$

Το q πρέπει να περιορίζεται έτσι ώστε το $k_{\parallel} = \frac{2\pi q}{C}$ να είναι εντός της 1ης ζώνης Brillouin.

Έτσι $q \geq \frac{k_{min} C}{2\pi a}$ ή ισοδύναμα $\varepsilon_q \geq 0$.

Τόσο σε μεταλλικούς όσο και σε ημιαγώγιμους νανοσωλήνες, η $f_J(E, \varepsilon_q)$ αποκλίνει για $E = \varepsilon_q$, παρουσιάζοντας μία van Hove singularity. Σε αυτά τα σημεία παίρνουμε τοπικά μέγιστα στη συνάρτηση $g(E)$ δηλαδή στην πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων [2].

Ακριβώς οι ίδιες σχέσεις ισχύουν γύρω από το σημείο D. Γύρω από τα σημεία C και K

ισχύουν πάλι οι ίδιες σχέσεις με την διαφορά ότι, προκειμένου το $k_{\parallel} = \frac{2\pi q}{C}$ να είναι εντός

της 1ης ζώνης Brillouin, έχουμε τη συνθήκη $q \leq \frac{k_{max} C}{2\pi a}$ ή ισοδύναμα $\varepsilon_q < 0$.

Για να βρούμε τώρα την πυκνότητα καταστάσεων γύρω από τη στάθμη Fermi, πρέπει να αθροίσουμε τη συνεισφορά γύρω από τα σημεία C, D, E, G, J και K. Έχουμε

$$g(E) = g_J(E) + g_K(E) + g_C(E) + g_D(E) + g_E(E) + g_K(E) \quad (5.56)$$

$$g_{J,G}(E) = 2 \cdot g_J(E)$$

και $g_C(E) = g_D(E) = g_E(E) = g_K(E)$

Αν συγκρίνουμε την πυκνότητα καταστάσεων γύρω από το σημείο E με αυτήν γύρω από την κορυφή J, βλέπουμε πως γύρω από το σημείο J το q μπορεί να παίρνει τιμές εκατέρωθεν του J, ενώ γύρω από το σημείο E, μπορεί να παίρνει μόνο από τη μία πλευρά, καθώς από την άλλη το k_{\parallel} εκτός της ζώνης Brillouin. Ακριβώς το αντίστροφο ισχύει γύρω από το σημείο K. Έτσι για ενέργειες $|E| > \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2}$ ισχύει:

$$g_C(E) = g_D(E) = g_E(E) = g_K(E) = \frac{1}{2} g_J(E)$$

Έτσι για $|E| > \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2}$, η (5.56) γράφεται

$$g(E) = 4g_J(E) = 4 \cdot \frac{2A}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{ppp}} \sum_q f_J(E, \varepsilon_q) \quad \mu\epsilon \quad f_J(E, \varepsilon_q) = \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_q^2}} \quad (5.57)$$

Για $|\varepsilon_q| < |E| \leq \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2}$ έχουμε συνεισφορά μόνο γύρω από τα σημεία C, D, E και K.

$$g(E) = 2g_E(E) + 2g_K(E) = 2 \cdot \frac{2A}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{ppp}} \sum_{\varepsilon_q \geq 0} f_E(E, \varepsilon_q) + 2 \cdot \frac{2A}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{ppp}} \sum_{\varepsilon_q < 0} f_K(E, \varepsilon_q)$$

Όμως το q στο πρώτο άθροισμα μπορεί να δώσει μόνο θετικά ή μηδενικά ε_q και στο δεύτερο μόνο αρνητικά. Μπορούμε λοιπόν να συμπτύξουμε τους δύο όρους σε έναν και να αφήσουμε το ε_q να κινείται σε κύκλο γύρω από το σημείο E περιοριζόμενο μόνο από τη συνθήκη να είμαστε κοντά στη στάθμη Fermi, σε μία ακτίνα δηλαδή 1eV:

$$g(E) = 2g_J(E) = 2 \cdot \frac{2A}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{ppq}} \sum_q f_E(E, \varepsilon_q) \quad \text{Με} \quad f_E(E, \varepsilon_q) = 2 \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_q^2}} \quad (5.58)$$

Όπου η (5.57) ισχύει για $|E| > \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2}$ και η (5.58) για

$$|\varepsilon_q| < |E| \leq \sqrt{\varepsilon_q^2 + (\varepsilon_q \cdot \tan(\pi/6))^2} .$$

Συμπτύσσοντας τις 2 σχέσεις καταλήγουμε στην:

$$g(E) = \frac{8A}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{ppq}} \sum_q f(E, \varepsilon_q) \quad (5.59)$$

$$f(E, \varepsilon_q) = \begin{cases} \frac{|\varepsilon|}{\sqrt{\varepsilon^2 - \varepsilon_q^2}}, & |E| > |\varepsilon_q| \\ 0, & |E| \leq |\varepsilon_q| \end{cases}$$

όπου η $f(E, \varepsilon_q)$ αποκλίνει για $E = \varepsilon_q$, παρουσιάζοντας μία van Hove singularity. Σε αυτά τα σημεία παίρνουμε τοπικά μέγιστα στη συνάρτηση $g(E)$ δηλαδή στην πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων.

Τέλος μπορούμε να εκφράσουμε την πυκνότητα καταστάσεων ανά μονάδα επιφανείας

$\rho(E)$ που ορίζεται ως

$$\rho(E) = \frac{g(E)}{A}$$

οπότε από την (5.59)

$$\rho(E) = \frac{8}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{ppq}} \sum_q f(E, \varepsilon_q) \quad (5.60)$$

Αν ορίσουμε $A = \frac{\sqrt{3} d_t}{a}$ και $\varepsilon'_q = \varepsilon_q \frac{A}{V_{ppq}} = \varepsilon_q \frac{\sqrt{3} d_t}{a V_{ppq}} = |3q - n + m|$, $E' = E \frac{A}{V_{ppq}}$

παρατηρούμε ότι:

$$f(E', \varepsilon'_q) = \frac{|E'|}{\sqrt{E'^2 - \varepsilon_q'^2}} = \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \varepsilon_q^2}} = f(E, \varepsilon_q)$$

και η (5.60) μπορεί να γραφεί:

$$\rho(E) = \frac{8}{\pi^2 a^2} \frac{1}{AV_{pp\pi}} \sum_q f(E', \varepsilon'_q)$$

ή

$$\rho(E) = \frac{1}{AV_{pp\pi}} U\left(\frac{AE}{|V_{pp\pi}|}\right) \quad (5.61)$$

όπου

$$U(E') = \frac{8}{\pi^2 a^2} \sum_q f(E', \varepsilon'_q)$$

$$\text{και } \varepsilon'_q = |3q - n + m|$$

οπότε αν πρόκειται για μεταλλικούς νανοσωλήνες

μπορούμε να γράψουμε

$$\varepsilon'_{q'} = |3q'| \quad \text{διαλέγοντας κατάλληλα το } q'$$

ενώ για ημιαγωγίμους

$$\varepsilon'_{q'} = |3q' + 1|$$

Έτσι συνολικά έχουμε

$$U(E') = \frac{8}{\pi^2 a^2} \sum_{q'} f(E', \varepsilon'_{q'}) \quad (5.62)$$

με $\varepsilon'_{q'} = |3q'|$ για μεταλλικούς νανοσωλήνες

και $\varepsilon'_{q'} = |3q' + 1|$ για ημιαγωγίμους

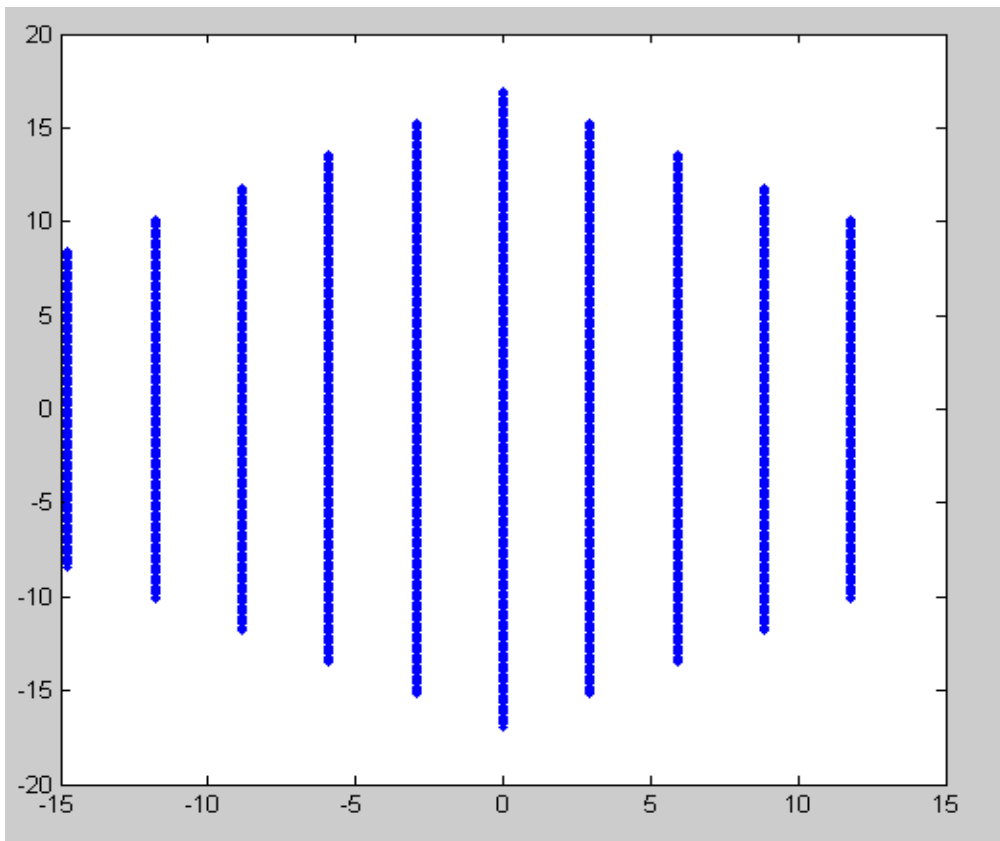
Έτσι καταλήγουμε σε μία γενική σχέση για την πυκνότητα καταστάσεων γύρω από τη στάθμη Fermi που ισχύει για οποιονδήποτε νανοσωλήνα, ανεξάρτητα από διάμετρο, chirality κτλ. Στη συνέχεια διαιρώντας με $AV_{pp\pi}$ -σχέση 5.57- «ανάγουμε» την πυκνότητα στο νανοσωλήνα που μελετούμε.

Θα εφαρμόσουμε τα παραπάνω στο παράδειγμα ενός νανοσωλήνα (5,5) κι ενός νανοσωλήνα (10,10) ύψους $h = 55.842 \text{ nm}$ ο καθένας. Αυτό σημαίνει πως το διάνυσμα Γ έχει μέτρο

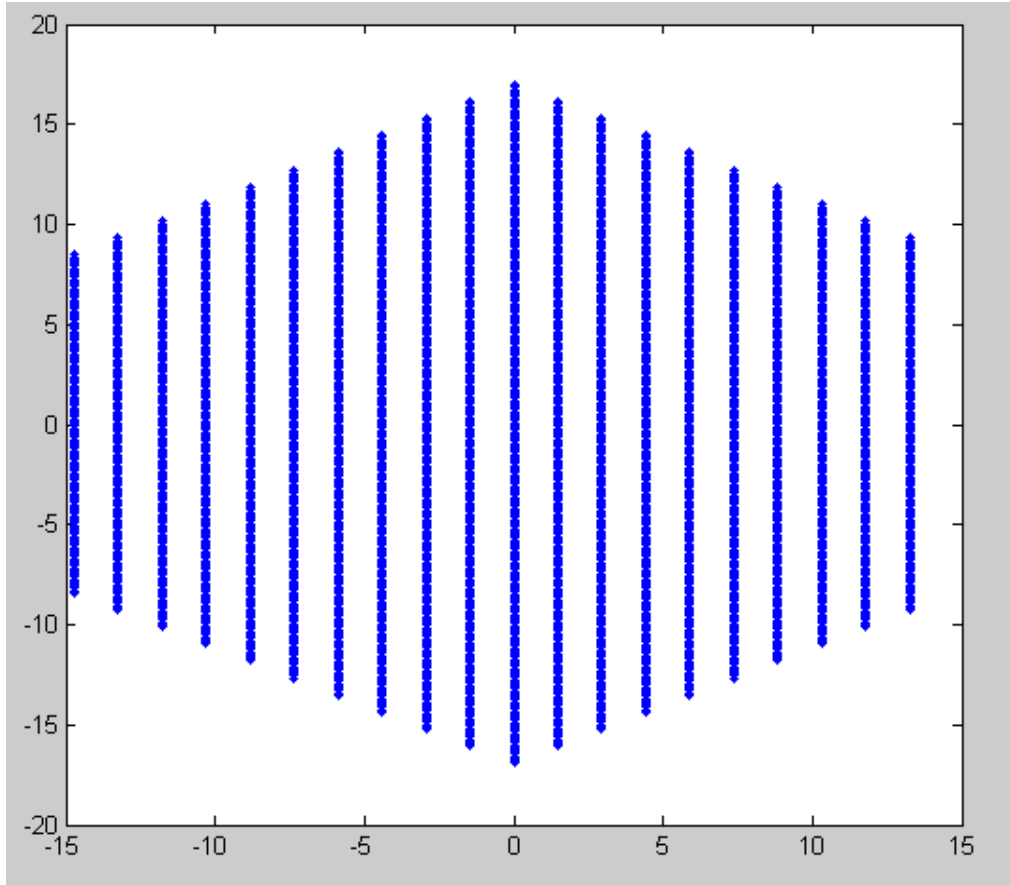
$257a$. Παρακάτω αναπαριστούμε την ανηγμένη ζώνη Brillouin του κάθε νανοσωλήνα με σημειωμένες τις επιτρεπτές καταστάσεις. Οι ακριβείς υπολογισμοί δίνουν πως στους νανοσωλήνες έχουμε τον εξής αριθμό ηλεκτρονίων με ενέργεια στο εύρος

$$E_F - 1 \text{ eV} \leq E \leq E_F :$$

$$n_{5,5}(E_F - 1 \text{ eV} \leq E \leq E_F) = 134 \quad n_{10,10}(E_F - 1 \text{ eV} \leq E \leq E_F) = 304$$

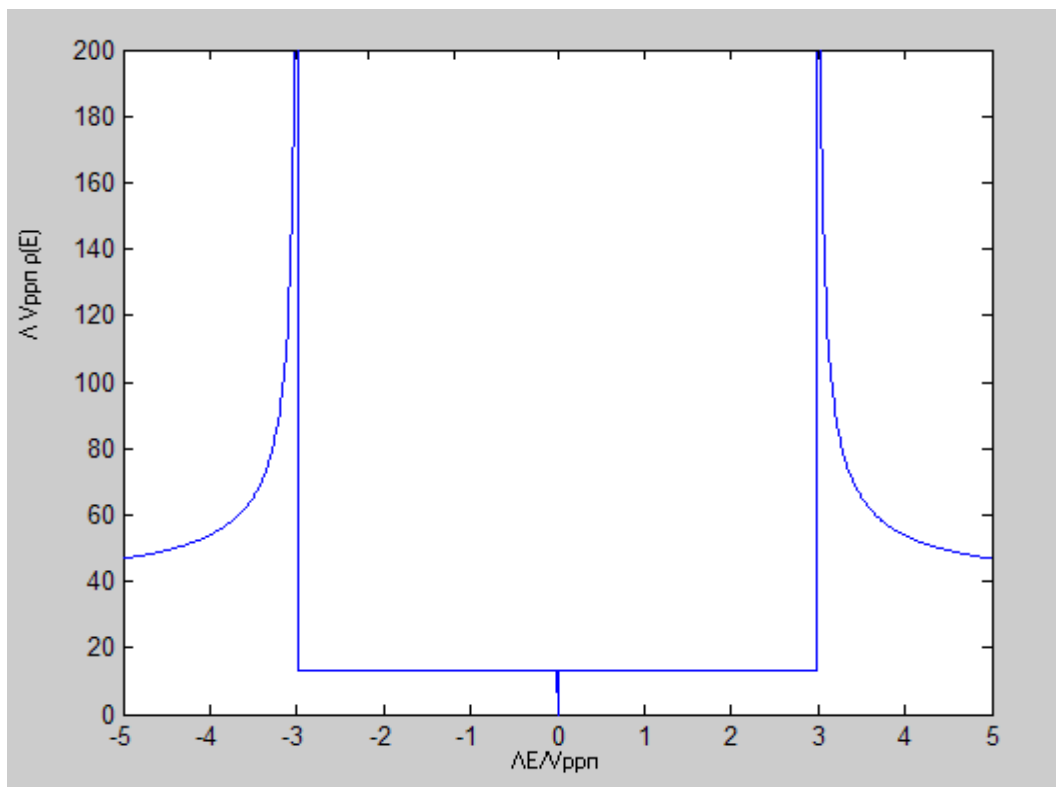


Σχήμα 5.17 Επιτρεπτές καταστάσεις σε νανοσωλήνα (5,5) ύψους 55.842nm



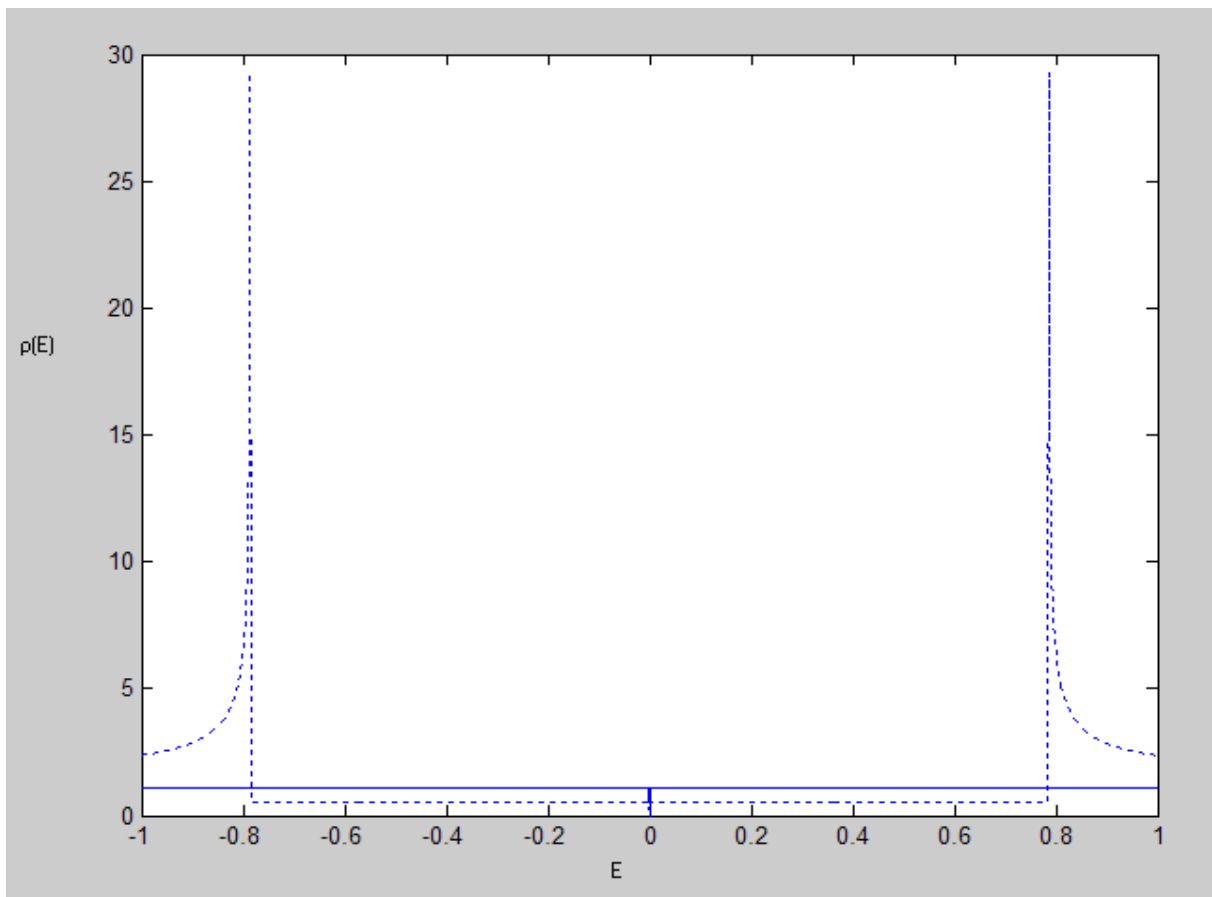
Σχήμα 5.18 Επιτρεπτές καταστάσεις σε νανοσωλήνα (10,10) ύψους 55.842nm

Στην παρακάτω γραφική παράσταση δίνουμε τη $U(E)$:



Σχήμα 5.19

Στο σχήμα 5.20 παριστάνεται η πυκνότητα καταστάσεων $\rho(E)$ στο νανοσωλήνα (5,5) και στο νανοσωλήνα (10,10). Η ενέργεια παίρνει τιμές μεταξύ -1 και 1eV. Η συνεχής γραμμή αναφέρεται στο νανοσωλήνα (5,5) και η διακεκομμένη στο (10,10).



Σχήμα 5.20

Για τον αριθμό ηλεκτρονίων n_{appr} προσεγγιστικά με βάση τη σχέση για το $\rho(E)$ στην οποία καταλήξαμε έχουμε:

$$n_{appr} = A \int_{E_F - 1}^{E_F} \rho(E) dE \quad \text{όπου } A \text{ η επιφάνεια του νανωσολήνα} \quad A = C \cdot h$$

Κάνοντας αριθμητικά την ολοκλήρωση, παίρνουμε:

$$n_{approx 5,5}(E_F - 1\text{eV} \leq E \leq E_F) = 133$$

$$n_{approx 10,10}(E_F - 1\text{eV} \leq E \leq E_F) = 294$$

Δηλαδή παρατηρούμε πως έχουμε ένα σφάλμα μικρότερο από 10% στην προσεγγιστική σχέση.

5.3.3 Ταχύτητα ηλεκτρονίων

Για τα ηλεκτρόνια σε καταστάσεις κοντά στη στάθμη Fermi ισχύει-σχέση (5.33):

$$\varepsilon(\vec{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_F|$$

όπου το θετικό πρόσημο αναφέρεται στη διεγερμένη στάθμη και το αρνητικό στη βασική.

Για να βρούμε την ταχύτητα των ηλεκτρονίων με ενέργεια $\varepsilon(\vec{k})$ θα εφαρμόσουμε τη γνωστή σχέση:

$$v(\vec{k}) = \frac{1}{\hbar} \nabla_{\vec{k}} E(\vec{k})$$

οπότε με το συμβολισμό που ακολουθήσαμε σε αυτό το κεφάλαιο η (5.33) μπορεί να γραφεί:

$$\varepsilon(\vec{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |(\vec{k}_{\parallel} - k_{F_{\parallel}}) + (\vec{k}_{\perp} - k_{F_{\perp}})|$$

$$\text{ή } \varepsilon(\vec{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |(k_{\parallel} - k_{F_{\parallel}}) \hat{k}_{\parallel} + (k_{\perp} - k_{F_{\perp}}) \hat{k}_{\perp}|$$

$$\text{ή } \varepsilon(\vec{k}) = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \sqrt{(k_{\parallel} - k_{F_{\parallel}})^2 + (k_{\perp} - k_{F_{\perp}})^2}$$

$$\text{οπότε } \vec{v}(\vec{k}) = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \left(\frac{\Delta k_{\parallel}}{\sqrt{\Delta k_{\parallel}^2 + \Delta k_{\perp}^2}} \hat{k}_{\parallel} + \frac{\Delta k_{\perp}}{\sqrt{\Delta k_{\parallel}^2 + \Delta k_{\perp}^2}} \hat{k}_{\perp} \right) \quad (5.63)$$

$$\text{ή } \vec{v}(\vec{k}) = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \left(\frac{\Delta k_{\parallel}}{|\vec{k} - \vec{k}_F|} \hat{k}_{\parallel} + \frac{\Delta k_{\perp}}{|\vec{k} - \vec{k}_F|} \hat{k}_{\perp} \right) \quad (5.64)$$

$$\text{ή } \vec{v}(\vec{k}) = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \hat{\Delta k} \quad (5.65)$$

δηλαδή όλα τα ηλεκτρόνια γύρω από τη στάθμη Fermi έχουν ταχύτητα ίση κατά μέτρο, με διεύθυνση παράλληλη στο $\vec{k} - \vec{k}_F$. Το θετικό και το αρνητικό πρόσημο διαφοροποιούν τα ηλεκτρόνια που βρίσκονται στη βασική και τη διεγερμένη στάθμη. Δηλαδή, ηλεκτρόνια που έχουν το ίδιο κυματόνισμα, αλλά βρίσκονται σε διαφορετική στάθμη έχουν αντίθετη ταχύτητα.

5.3.4 Ηλεκτρονικές ιδιότητες πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες θεωρούμε πως αποτελούνται από διαδοχικά στρώματα μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων. Θεωρητικοί υπολογισμοί[28] έδειξαν ότι η εναπόθεση διαδοχικών στρωμάτων μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων δεν επηρεάζει ουσιαστικά τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των ξεχωριστών μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων. Έτσι δύο ομοαξονικοί νανοσωλήνες θα έχουν μεταλλική συμπεριφορά, αν οι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες που τους αποτελούν είναι μεταλλικοί. Πειραματικά αποτελέσματα[29,30] επιβεβαιώνουν εν μέρει τα παραπάνω και έτσι το θέμα χρίζει περαιτέρω διερεύνησης. Σε αυτή την εργασία θα θεωρήσουμε πως οι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες που συνθέτουν έναν πολυτοιχωματικό νανοσωλήνα έχουν τις ίδιες ηλεκτρονικές ιδιότητες που έχουν ως ξεχωριστοί νανοσωλήνες και πως η αλληλεπίδραση μεταξύ διαδοχικών νανοσωλήνων είναι αμελητέα.

6 Υπολογισμός συντελεστή διέλευσης

6.1 Εισαγωγή

Σκοπός μας είναι να μελετήσουμε την εκπομπή ηλεκτρονίων από έναν πολυτοιχωματικό νανοσωλήνα άνθρακα εξωτερικής ακτίνας $R=10\text{nm}$, πάχους $w=5\text{nm}$ και ύψους $h=0.8\mu\text{m}$. Η απόσταση ανόδου καθόδου είναι $10\mu\text{m}$. Για το σκοπό αυτό είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε τις ενεργειακές ζώνες του νανοσωλήνα, που μελετήσαμε στο προηγούμενο κεφάλαιο και το συντελεστή διέλευσης της διάταξης.

Όπως είδαμε στο κεφάλαιο 3, όταν έχουμε εκπομπή ηλεκτρονίων από ένα άπειρο επίπεδο μετάλλου μέσα σε ομογενές ηλεκτρικό πεδίο F , η δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου έξω από το μέταλλο δίνεται από τη σχέση:

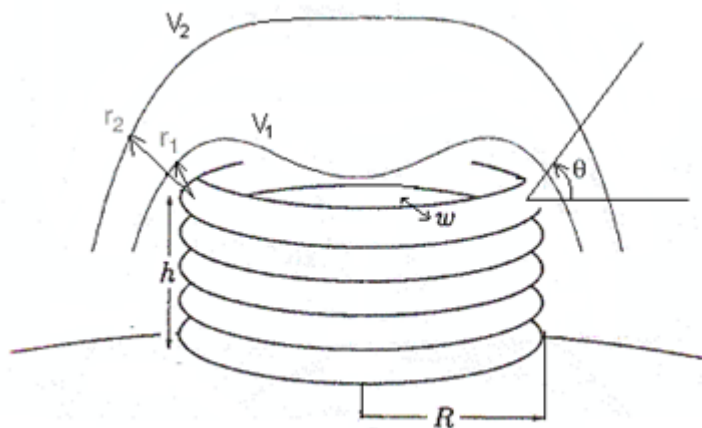
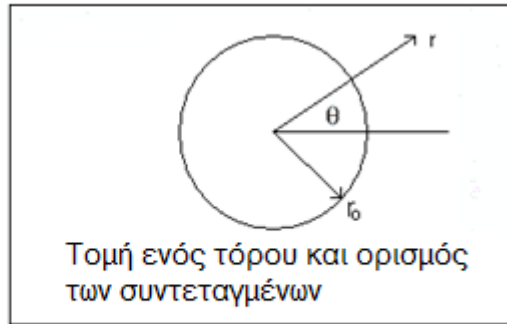
$$V(z) = E_F + \varphi - \frac{e^2}{16\pi\epsilon_0 z} - eFz$$

Έτσι για να βρούμε το συντελεστή διέλευσης αυτού του ηλεκτρονίου με ενέργεια E δεν έχουμε παρά να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο WKB:

$$T \approx e^{-2 \int_{x_1}^{x_2} dx \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (V(z) - E)}}$$

6.2 Η αριθμητική έκφραση για το ηλεκτρικό πεδίο

Η διάταξη που μελετούμε εμείς είναι όμως πιο περίπλοκη. Ο νανοσωλήνας μοντελοποιείται όπως είδαμε στο κεφάλαιο 3. Τότε το ηλεκτρικό πεδίο έξω από αυτόν δίνεται από τη σχέση (3.1). Σε αυτή τη σχέση μπορεί να γίνει ένα fitting με ένα απλό πολυώνυμο δευτέρου βαθμού που να μας δίνει με καλή προσέγγιση το ηλεκτρικό πεδίο γύρω από την απόληξη του νανοσωλήνα, δηλαδή γύρω από τον άνω τόρο της διάταξης του σχήματος (6.1):



Γεωμετρία της διάταξης και επεξήγηση των συντεταγμένων

Σχήμα 6.1

Για το νανοσωλήνα που θα μελετήσουμε το fitting στη σχέση (3.1) δίνει την εξής έκφραση για το δυναμικό γύρω από τον άνω τόρο της διάταξης του σχήματος 6.1:

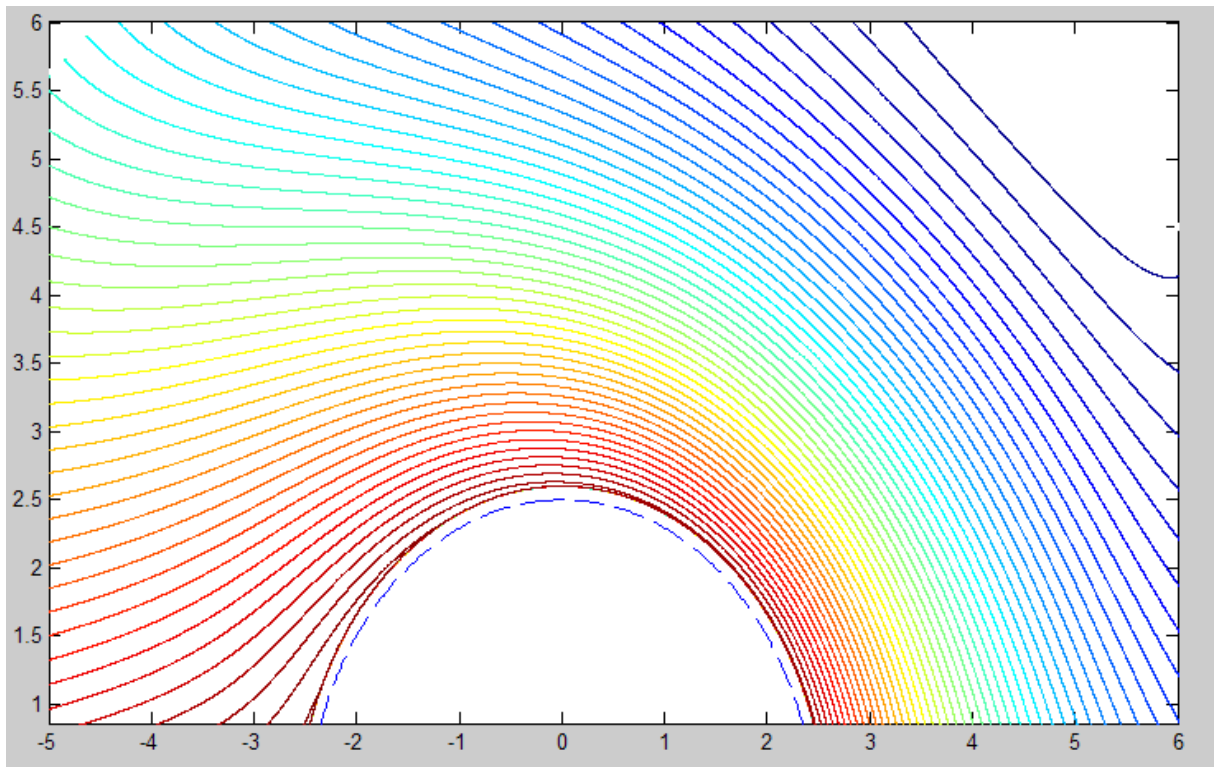
$$V = -1 + 10 \cdot y \cdot \cos[w(\theta - \theta_m)] \quad (6.1)$$

όπου

$$y = -4.63 \cdot 10^{-4} f^2 + 2.75 \cdot 10^{-3} f - 2.27 \cdot 10^{-3}$$

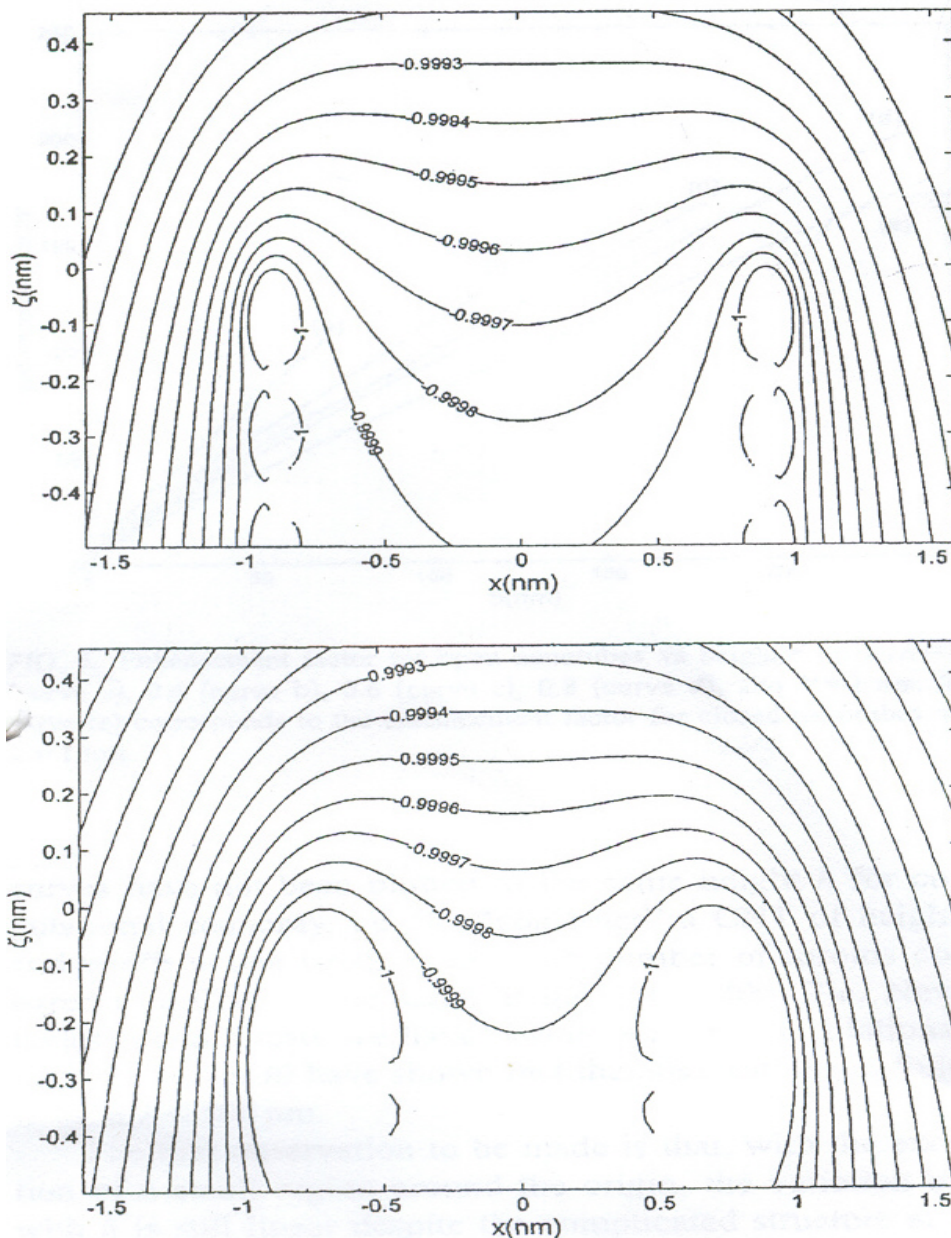
$$w = 0.671, \quad \theta_m = 0.08f + 0.6614 \quad \text{και} \quad f = r/r_0$$

Εφόσον το πάχος του νανοσωλήνα w είναι 5nm, το πάχος κάθε τόρου θα είναι επίσης 5nm άρα το r_0 είναι 2.5nm, όπως φαίνεται και στο σχήμα 6.1. Με βάση τη σχέση (6.1) σχεδιάζουμε τις ισοδυναμικές γραμμές γύρω από τον τόρο:



Σχήμα 6.2

Με διακεκομμένη γραμμή είναι σχεδιασμένη η τομή της επιφάνειας του άνω τόρου. Φαίνεται καθαρά πως μέχρι μία ακτίνα $r=4.5\text{nm}$, οι ισοδυναμικές γραμμές «αγκαλιάζουν» την επιφάνεια του τόρου σε καμπύλες. Αντίθετα, σε μεγαλύτερες ακτίνες, ειδικά τις αρνητικές, τα πολυώνυμα αποκλίνουν από τις πραγματικές σχέσεις, γεγονός που φαίνεται ξεκάθαρα και στο σχήμα. Στο παρακάτω σχήμα έχουμε δώσει την ακριβή εικόνα των ισοδυναμικών καμπυλών, όπως αυτές προκύπτουν από την άμεση εφαρμογή της σχέσης (3.1), ώστε να είναι άμεση η σύγκριση:



Σχήμα 6.3 Ισοδυναμικές γραμμές για ανοιχτό νανοσωλήνα πάχους $w=0.2nm$, εξωτερικής ακτίνας $R=1nm$ και ύψους $30nm$ και για νανοσωλήνα πάχους $w=0.6nm$, εξωτερικής ακτίνας $R=1nm$ και ύψους $30nm$ (από [20])

Όπως φαίνεται στα παραπάνω σχήματα και όπως είναι αναμενόμενο, ένας νανοσωλήνας που αποτελεί μία εξαιρετικά αιχμηρή δομή, προκαλεί πύκνωση των ισοδυναμικών καμπυλών γύρω του, κι έτσι στην επιφάνειά του έχουμε μία σημαντική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου. Αυτό αποτελεί και μία πολύ πολύ σημαντική ιδιότητα των νανοσωλήνων. Στην εργασία [20] αποδεικνύεται πως μπορεί να χρησιμοποιηθεί η εξής σχέση για τον υπολογισμό του συντελεστή ενίσχυσης (enhancement factor) γ του ηλεκτρικού πεδίου στην επιφάνεια του άνω τόρου του νανοσωλήνα: $\gamma=0.62 \cdot h/R + 0.14 \cdot h/w + 7$. Στο νανοσωλήνα που μελετούμε εμείς το γ παίρνει την τιμή $\gamma=79$. Στο κεφάλαιο 2 είπαμε πως σε ένα κλασικό

πείραμα εκπομπής πεδίου το ηλεκτρικό πεδίο F κοντά στην επιφάνεια εκπομπής παίρνει τιμές στο εύρος:

$$0.3V/\dot{A} \leq F \leq 0.5V/\dot{A}$$

$$\text{άρα } \frac{0.3V/\dot{A}}{79} \leq F_{\text{appl}} \leq \frac{0.5V/\dot{A}}{79} \quad \text{ή} \quad \frac{0.3V/\dot{A}}{79} \leq \frac{V_{\text{appl}}}{10\mu\text{m}} \leq \frac{0.5V/\dot{A}}{79}$$

$$\text{άρα } 379V \leq V_{\text{appl}} \leq 633V$$

Αυτό είναι λοιπόν το εύρος τιμών της τάσης V_{appl} που πρέπει να εφαρμόσουμε μεταξύ ανόδου και καθόδου για να μελετήσουμε την εκπομπή πεδίου από το συγκεκριμένο νανοσωλήνα. Έτσι η σχέση (6.1) εξειδικεύεται στην (η κάθοδος σε μηδενικό δυναμικό και η άνοδος σε δυναμικό V_{appl}):

$$V(\theta, r) = 10 \cdot V_{\text{appl}} \cdot \gamma \cdot \cos[w(\theta - \theta_m)] \quad (6.2)$$

Έχουμε πλέον μία αρκετά ακριβή έκφραση για το δυναμικό γύρω από την απόληξη του νανοσωλήνα. Έτσι, ένα ηλεκτρόνιο γύρω από την απόληξη του νανοσωλήνα έχει δυναμική ενέργεια:

$$V_{\text{tot}}(\theta, r) = E_F + \varphi - V_{\text{im}} - V(\theta, r) \quad (6.3)$$

Πρέπει να βρούμε μία έκφραση και για τη δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου που προέρχεται από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδρασή του με την επιφάνεια εκπομπής, V_{im} . Αυτό το μελετούμε στο επόμενο εδάφιο.

6.3 Δυναμική ενέργεια από καθρεπτισμό

Στην περίπτωση που έχουμε εκπομπή από μία άπειρη μεταλλική επιφάνεια, είναι πολύ εύκολο να καθορίσουμε αυτό τον όρο. Όπως είδαμε αρκεί να χρησιμοποιήσουμε τη μέθοδο των ειδώλων για καθρεπτισμό σε επίπεδο. Εδώ όμως η επιφάνεια εκπομπής είναι πολύ πιο πολύπλοκη. Επειδή δεν υπάρχουν σχέσεις για καθρεπτισμό από τόρο, θα εργαστούμε προσεγγιστικά. Θεωρούμε στην αρχή καθρεπτισμό από επίπεδο. Δηλαδή για ένα ηλεκτρόνιο που απέχει $r - r_0$ από τον άνω τόρο θεωρούμε πως αλληλεπιδρά με επίπεδη επιφάνεια απείρου μήκους που βρίσκεται σε απόσταση $r - r_0$ από αυτό και εφάπτεται στην επιφάνεια του άνω τόρου. Στη συνέχεια θεωρούμε καθρεπτισμό από σφαίρα, το κέντρο της οποίας συμπίπτει με την αρχή του διανύσματος θέσης \vec{r} του ηλεκτρονίου και η ακτίνα της οποίας ισούται με \vec{r}_0 .

Αν θεωρήσουμε καθρεπτισμό από επίπεδο, η μέθοδος των ειδώλων δίνει[17]:

$$V_{im,pl}(r) = \frac{-e}{16\pi\epsilon_0(r-r_0)} \quad (6.4)$$

(σε eV)

Αν θεωρήσουμε καθρεπτισμό από σφαίρα, η μέθοδος των ειδώλων δίνει[16]:

$$V_{im,sp}(r) = \frac{-e}{4\pi\epsilon_0} \frac{r_0}{r_0^2 - r^2} \quad (6.5)$$

(σε eV)

Έτσι λοιπόν θεωρούμε τρεις εκδοχές για τη σχέση (7.2):

Μία χωρίς καθόλου είδωλο:

$$V_0(\theta, r) = E_F + \varphi - V(\theta, r) \quad (6.6)$$

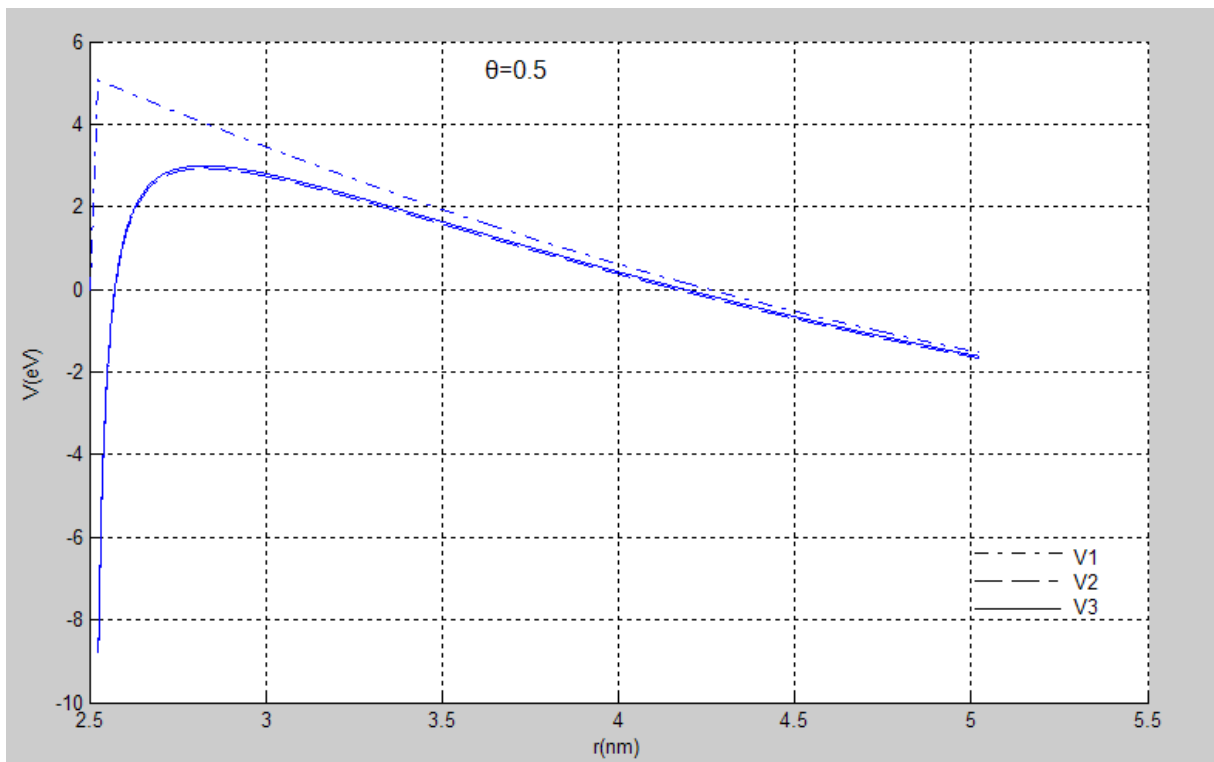
Μία για είδωλο από καθρεπτισμό σε επίπεδο:

$$V_1(\theta, r) = E_F + \varphi - V_{im,pl} - V(\theta, r) \quad (6.7)$$

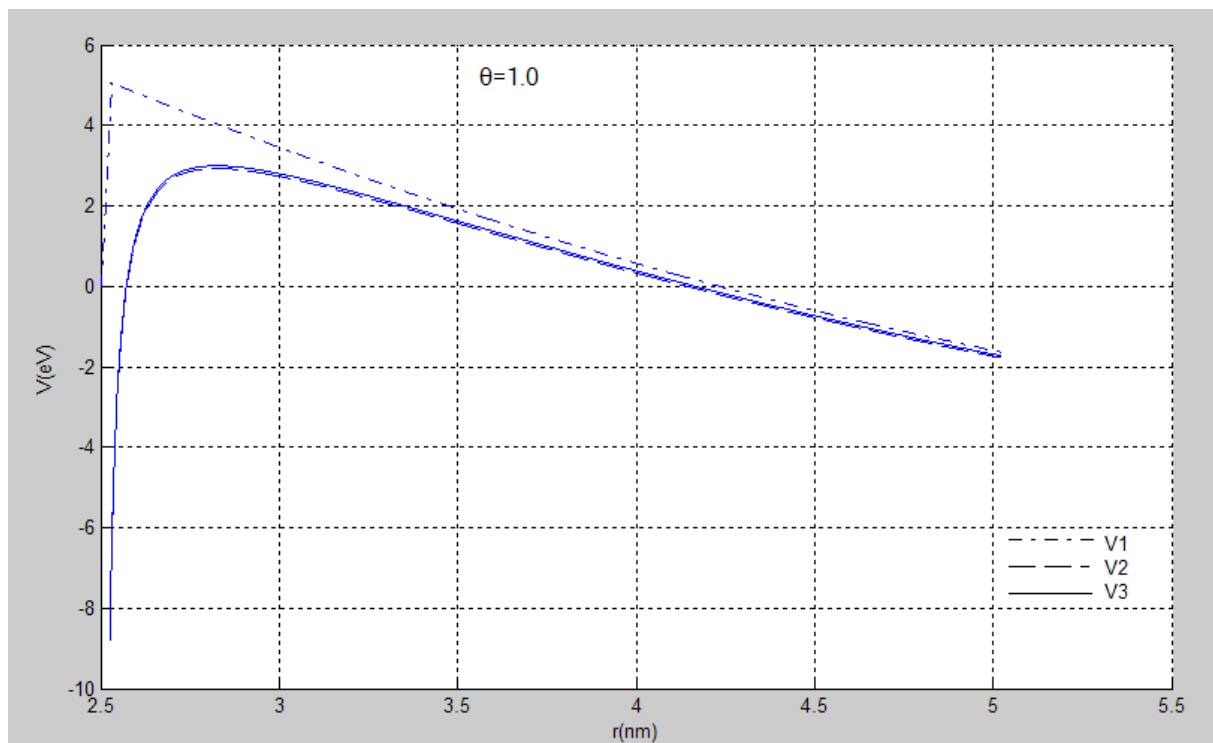
Μία για είδωλο από καθρεπτισμό σε σφαίρα:

$$V_2(\theta, r) = E_F + \varphi - V_{im,sp} - V(\theta, r) \quad (6.8)$$

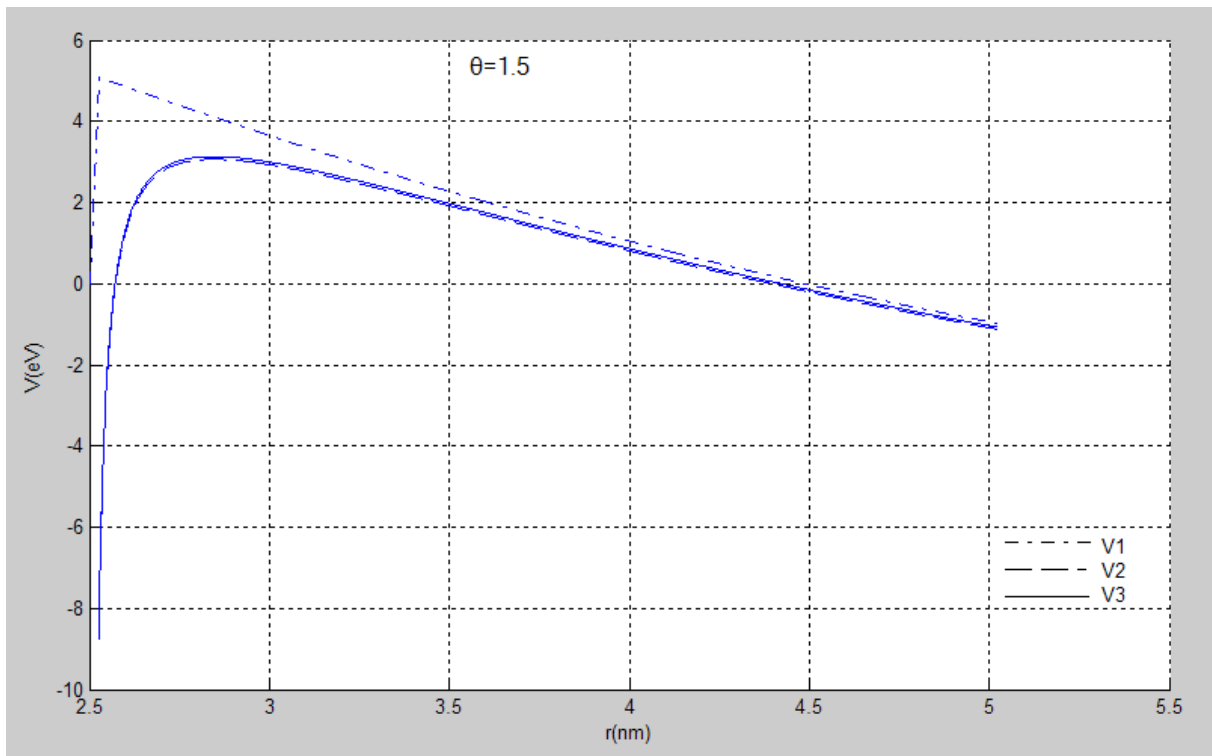
Στα παρακάτω γραφήματα έχουμε σχεδιάσει το $V_{tot}(\theta, r)$ όπως αυτό μεταβάλλεται κατά μήκος της ακτινικής συνιστώσας για τρεις γωνίες θ . Το $V_{appl} = 500V$. Σαν επίπεδο αναφοράς παίρνουμε το $E_F = 0$, ενώ το φ παίρνει την τιμή που έχει στους νανοσωλήνες άνθρακα, δηλαδή 5.25eV.



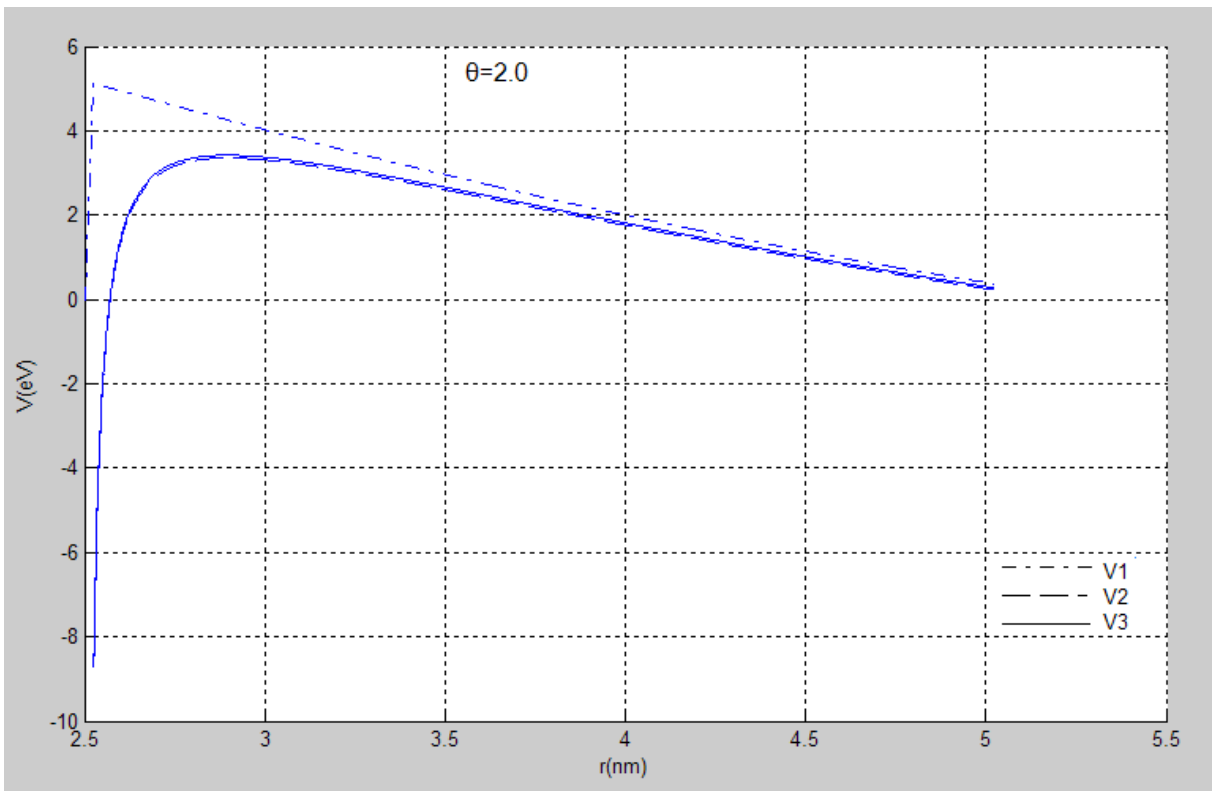
(a)



(beta)



(γ)



(δ)

Σχήμα 6.4

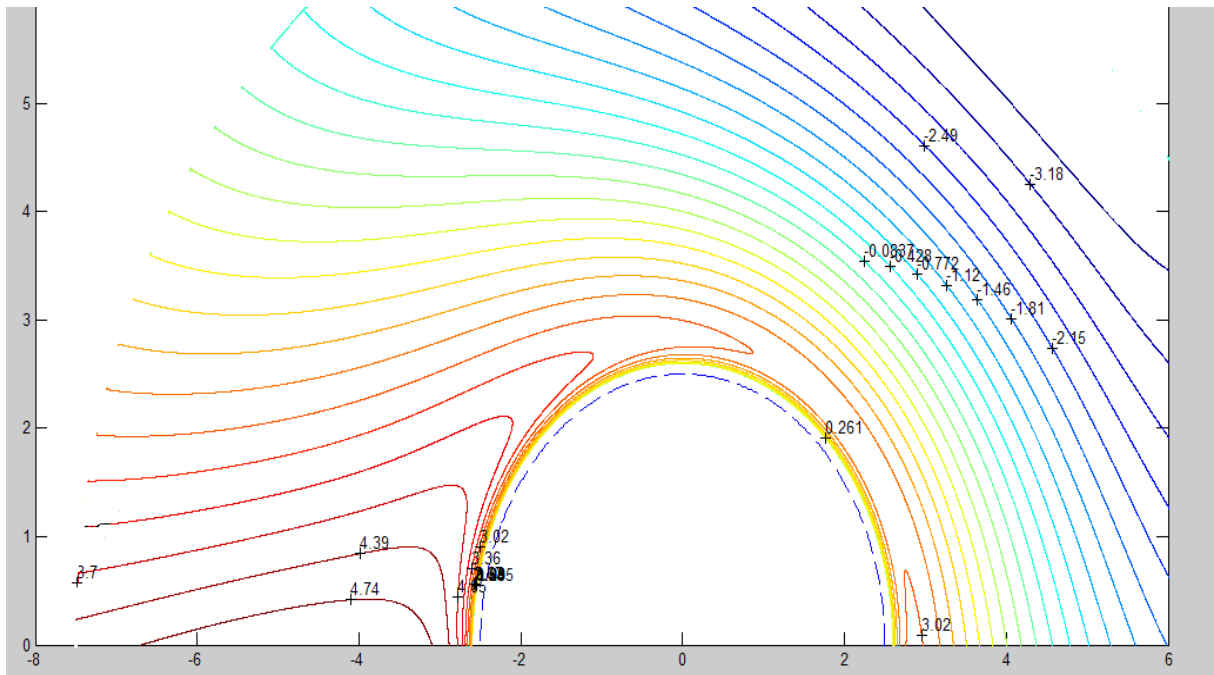
Το πρώτο συμπέρασμα από τη μελέτη των γραφικών είναι πως ακολουθούν το γενικό μοτίβο που είδαμε στο σχήμα (3.1). Το δεύτερο είναι πως σε όλες τις γωνίες δεν φαίνεται να έχει ιδιαίτερη σημασία αν έχουμε κατοπτρισμό από επίπεδο ή σφαίρα. Βέβαια το να συμπεριλάβουμε τον όρο V_{im} στο V_{tot} είναι απαραίτητο. Αλλιώς το φράγμα είναι αισθητά υψηλότερο και μειώνεται πάρα πολύ ο συντελεστής διέλευσης. Αλλά φαίνεται να μην παίζει σπουδαίο ρόλο τί εικονικό φορτίο θα διαλέξουμε. Για τα σημεία που βρίσκονται σε γωνίες μεταξύ $\theta=0$ και $\theta=\pi/2$ μπορούμε να πούμε πως ο κατοπτρισμός από επίπεδο υπερεκτιμά τη δυναμική ενέργεια V_{im} , ενώ ο κατοπτρισμός από σφαίρα την υποεκτιμά. Όντως μπορούμε να φανταστούμε από τη γεωμετρία του τόρου πως ο καθρεπτισμός στην επιφάνειά του στο παραπάνω εύρος γωνιών θα είναι μία παρεμβολή μεταξύ καθρεπτισμού στην επιφάνεια του επιπέδου και της σφαίρας. Οπότε, με ικανοποιητική προσέγγιση μπορούμε να πάρουμε μία γραμμική παρεμβολή, καταλήγοντας στην εξίσωση:

$$V_{tot}(\theta, r) = E_F + \varphi - 0.5 \cdot V_{im,sp} - 0.5 \cdot V_{im,pl} - V(\theta, r) \quad (6.9)$$

Όσον αφορά τις γωνίες θ στο εύρος μεταξύ $\pi/2$ και π , εκεί τα πράγματα γίνονται πιο περίπλοκα, αφού σε αυτές τις γωνίες βρισκόμαστε στο εσωτερικό πλέον του τόρου. Άρα δεν είναι τόσο προφανές πώς μπορούμε να φανταστούμε τον καθρεπτισμό. Γενικά αναμένουμε τον όρο από τον καθρεπτισμό να έχει μεγαλύτερο βάρος σε αυτές τις γωνίες. Όμως σε αυτές ακριβώς τις γωνίες ο συντελεστής ενίσχυσης γ μειώνεται σημαντικά και το φράγμα δυναμικού μειώνεται με πιο αργό ρυθμό από ότι στο εύρος γωνιών μεταξύ 0 και $\pi/2$. Αυτό φαίνεται καθαρά και στο σχήμα 6.3, όπου οι ισοδυναμικές γραμμές είναι πολύ πιο πυκνές για $0 \leq \theta \leq \pi/2$ από ότι για $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$, αλλά και στο σχήμα 6.4 αν συγκρίνουμε την καμπύλη του V_1 στις διάφορες γωνίες. Άρα η εκπομπή πεδίου αναμένεται να είναι πολύ μειωμένη σε αυτές τις γωνίες ούτως ή άλλως και η συνεισφορά του όρου από κατοπτρισμό δεν μπορεί να μεταβάλει αισθητά την κατάσταση. Έτσι μπορούμε να κρατήσουμε την έκφραση (6.9) για να περιγράψουμε το ηλεκτρικό πεδίο γύρω από την απόληξη του νανοσωλήνα παρουσία εκπεμπόμενου φορτίου e .

Οι ισοδυναμικές γραμμές του $V_{tot}(\theta, r)$ όπως αυτό δίνεται από τη σχέση (6.9) για

$$V_{appl} = 500V \quad \text{έχουν σχεδιαστεί στο παρακάτω σχήμα.}$$



Σχήμα 6.5

6.4 Υπολογισμός τροχιών ηλεκτρονίων

Τώρα έχουμε μία έκφραση για τη δυναμική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου που έχει εκπεμφθεί από το νανοσωλήνα. Για να υπολογίσουμε τον συντελεστή διέλευσης δε μένει παρά να χρησιμοποιήσουμε τη WKB σε τρεις διαστάσεις:

$$D(\theta) = \left[\frac{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_2}}{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_1}} \right]^{1/2} \exp(-T_{12}(\theta)) \quad (6.10)$$

όπου

$$T_{12}(\theta) = \frac{2}{\hbar} \int_{x_i}^{x_{out}} dx [2m[V_{tot}(\vec{r}, \theta) - E]]^{1/2} \times \left[1 + \left[\frac{dy}{dx} \right]^2 \right]^{1/2} \quad (6.11)$$

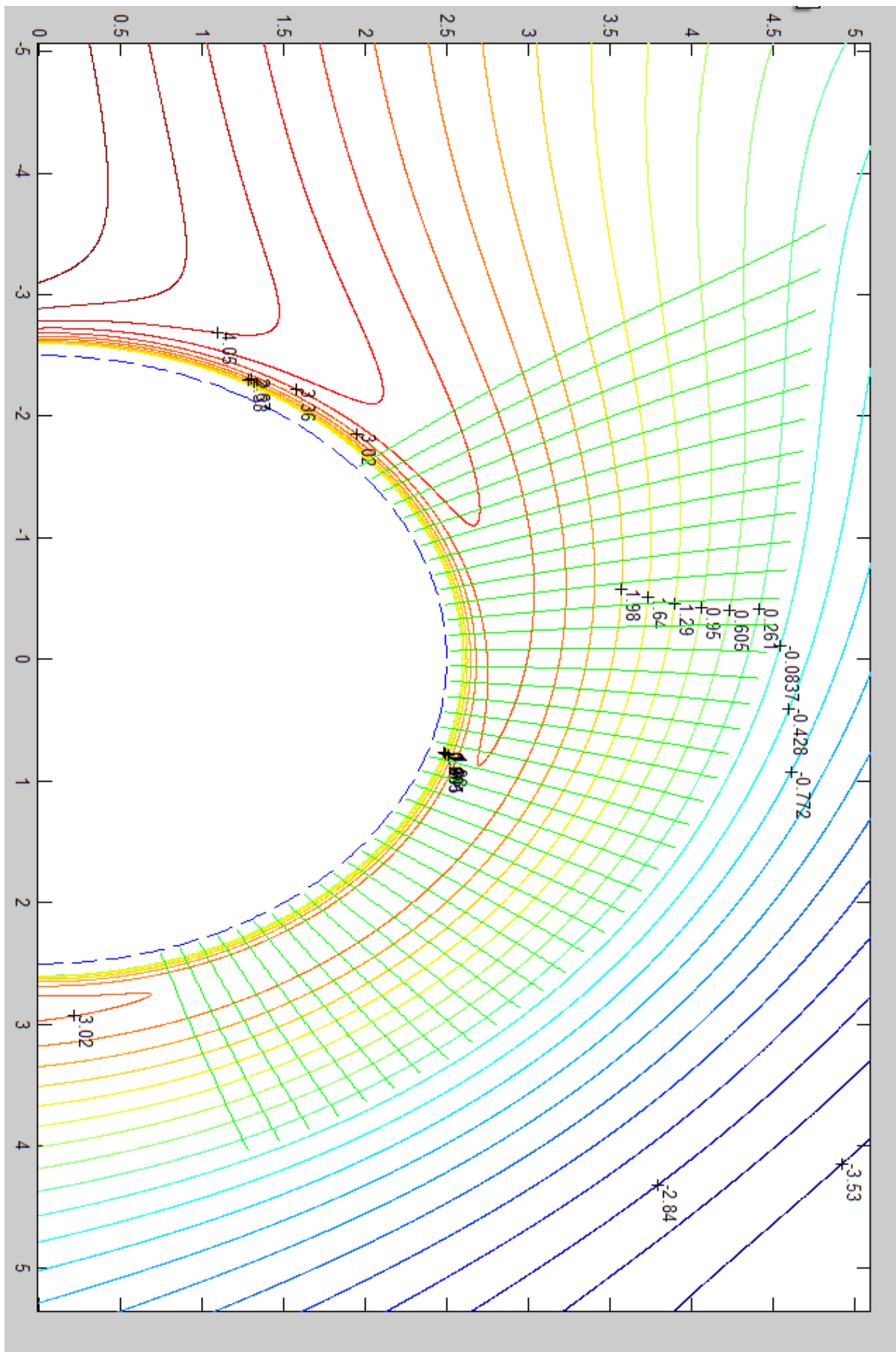
Όπως είπαμε και στο εδάφιο 1.2.4 η τροχιά του ηλεκτρονίου υπολογίζεται με την αριθμητική επίλυση της εξίσωσης (1.54) που εδώ γράφεται:

$$\frac{d^2 y}{dx^2} = \frac{-1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2}{2(-E + V_{tot})} \left(\frac{dy}{dx} \frac{\partial V_{tot}}{\partial x} - \frac{\partial V_{tot}}{\partial y} \right) \quad (6.12)$$

Στις παραπάνω σχέσεις E είναι η ενέργεια του ηλεκτρονίου. Εφόσον έχουμε υποθέσει το νανοσωλήνα τέλεια αγωγίμο, οι γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου καταλήγουν κάθετα στην επιφάνεια του τόρου και τα ηλεκτρόνια εισέρχονται κάθετα στην απαγορευμένη περιοχή. Στο

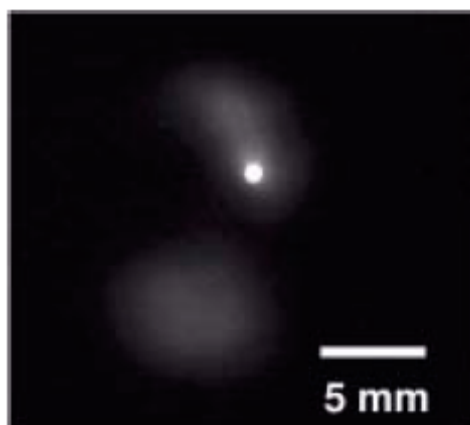
παρακάτω σχήμα έχουν σχεδιαστεί οι τροχιές των ηλεκτρονίων ενέργειας E_F μέχρι το σημείο που εξέρχονται της απαγορευμένης περιοχής, εφαρμόζοντας την (6.12).

Παρατηρούμε πως για μεγάλες τιμές της γωνίας θ η διαδρομή των ηλεκτρονίων στην απαγορευμένη περιοχή αυξάνεται σημαντικά. Αυτό, όπως αναμένουμε και θα διαπιστώσουμε παρακάτω συνεπάγεται υπερεκθετική αύξηση του συντελεστή διέλευσης.



Σχήμα 6.6 Τροχιές των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων

Τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται της απαγορευμένης περιοχής επιταχύνονται από το ηλεκτρικό πεδίο προς την άνοδο. Βέβαια καθώς απομακρυνόμαστε από το νανοσωλήνα και πλησιάζουμε στην άνοδο, οι ισοδυναμικές γραμμές τείνουν να γίνουν επίπεδα παράλληλα στην επιφάνεια της ανόδου, έτσι ώστε το πεδίο να καταλήξει κάθετα στην επιφάνεια της ανόδου. Έτσι τα ηλεκτρόνια, ανεξαρτήτως της γωνίας από την οποία εκπέμφθηκαν, σύντομα επιταχύνονται κάθετα στο επίπεδο της ανόδου, για να καταλήξουν σαν μία στενή δέσμη στην άνοδο. Πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις παραπάνω σκέψεις. Στην παρακάτω φωτογραφία φαίνεται η αποτύπωση του ρεύματος εκπομπής ενός πολυτοιχωματικού νανοσωλήνα σε φωσφορίζουσα οθόνη.



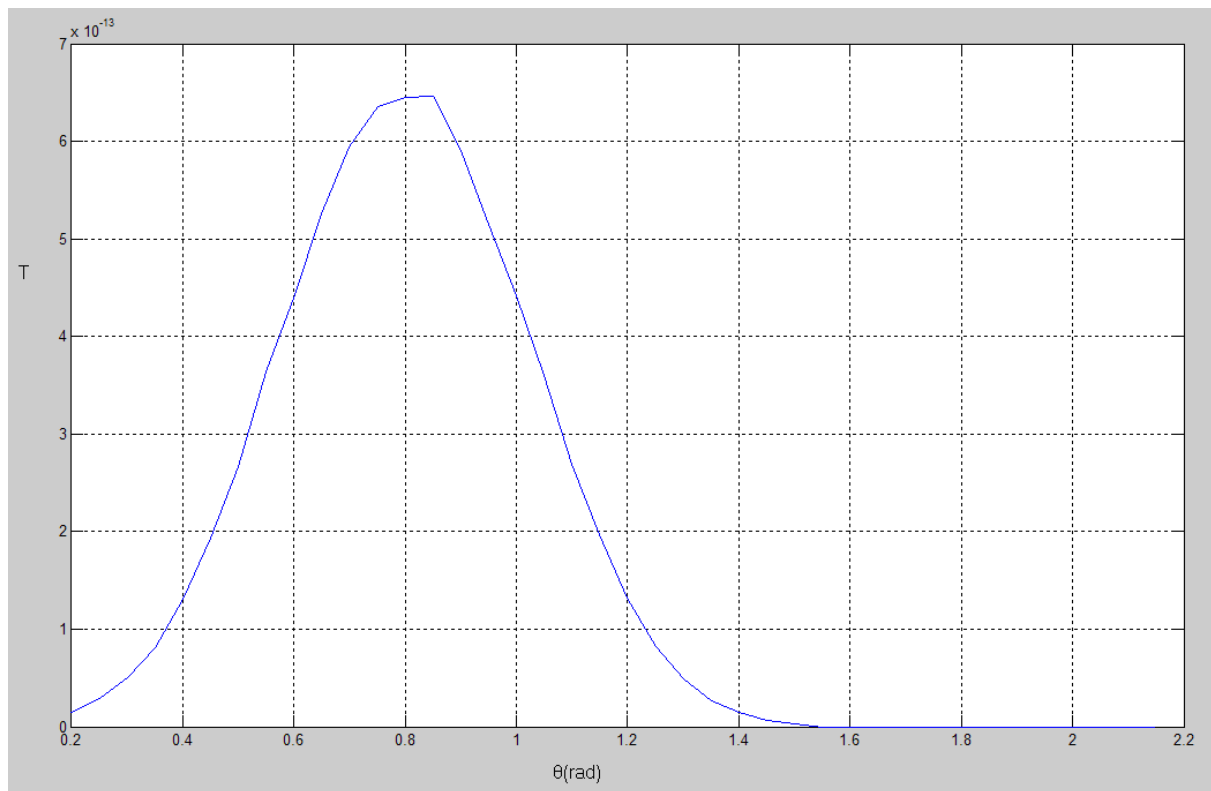
Σχήμα 6.7(από [23])

Στο σχήμα φαίνεται καθαρά πως τα περισσότερα ηλεκτρόνια καταλήγουν στην άνοδο σε μία δέσμη. Βέβαια παρατηρούνται αρκετές κηλίδες γύρω από το πιο φωτεινό σημείο που αντιστοιχούν σε μικρά ποσοστά του συνολικού ρεύματος[23].

6.5 Υπολογισμός του συντελεστή διέλευσης

Τέλος, υπολογίζουμε το συντελεστή διέλευσης T για $V_{appl} = 400, 500$ και $600V$ και ενέργεια ηλεκτρονίων $E = E_F$. Οι τιμές που προκύπτουν είναι καταχωρημένες στους παρακάτω πίνακες. Για κάθε τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης σχεδιάζουμε και την αντίστοιχη γραφική παράσταση $T(\theta)$. Το πρόγραμμα, που υλοποιεί την αριθμητική επίλυση της (6.11) δίδεται στο παράρτημα. Για την επίλυση της (6.12) χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος Runge-Kutta δευτέρου βαθμού[22].

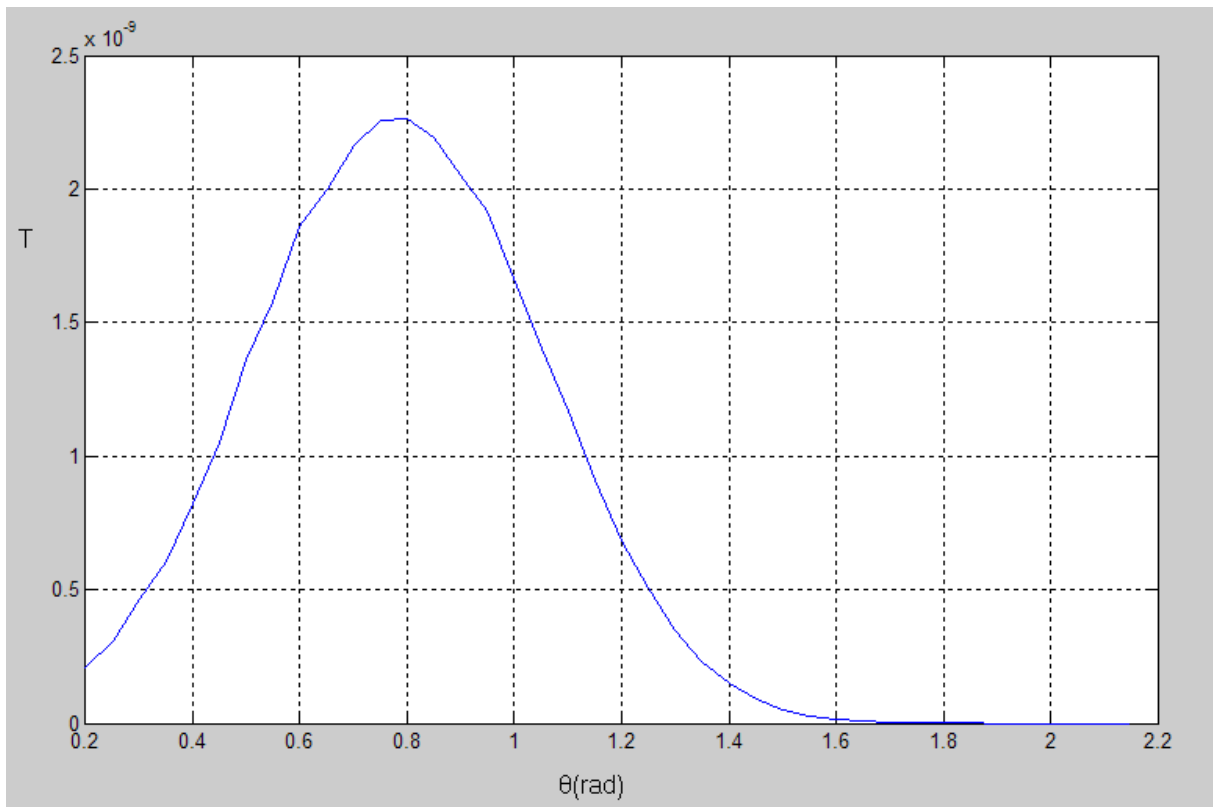
V _{appl} =400V			
θ(rad)	T		
0.20	1,44E-014	1.2	1,32E-013
0.25	2,88E-014	1.25	8,20E-014
0.3	4,97E-014	1.3	4,87E-014
0.35	8,10E-014	1.35	2,72E-014
0.4	1,31E-013	1.4	1,45E-014
0.45	1,94E-013	1.45	7,02E-015
0.5	2,67E-013	1.5	3,12E-015
0.55	3,63E-013	1.55	0,00E+000
0.6	4,39E-013	1.6	0,00E+000
0.65	5,25E-013	1.65	0,00E+000
0.7	5,94E-013	1.7	0,00E+000
0.75	6,35E-013	1.75	0,00E+000
0.8	6,45E-013	1.8	0,00E+000
0.85	6,46E-013	1.85	0,00E+000
0.9	5,91E-013	1.9	0,00E+000
0.95	5,16E-013	1.95	0,00E+000
1	4,42E-013	2	0,00E+000
1.05	3,60E-013	2.05	0,00E+000
1.1	2,69E-013	2.1	0,00E+000
1.15	1,96E-013	2.15	0,00E+000



Σχήμα 6.8 Γωνιακή Μεταβολή του Συντελεστή Διάδοσης

για Εφαρμοζόμενη Τάση $V_{appl} = 400V$

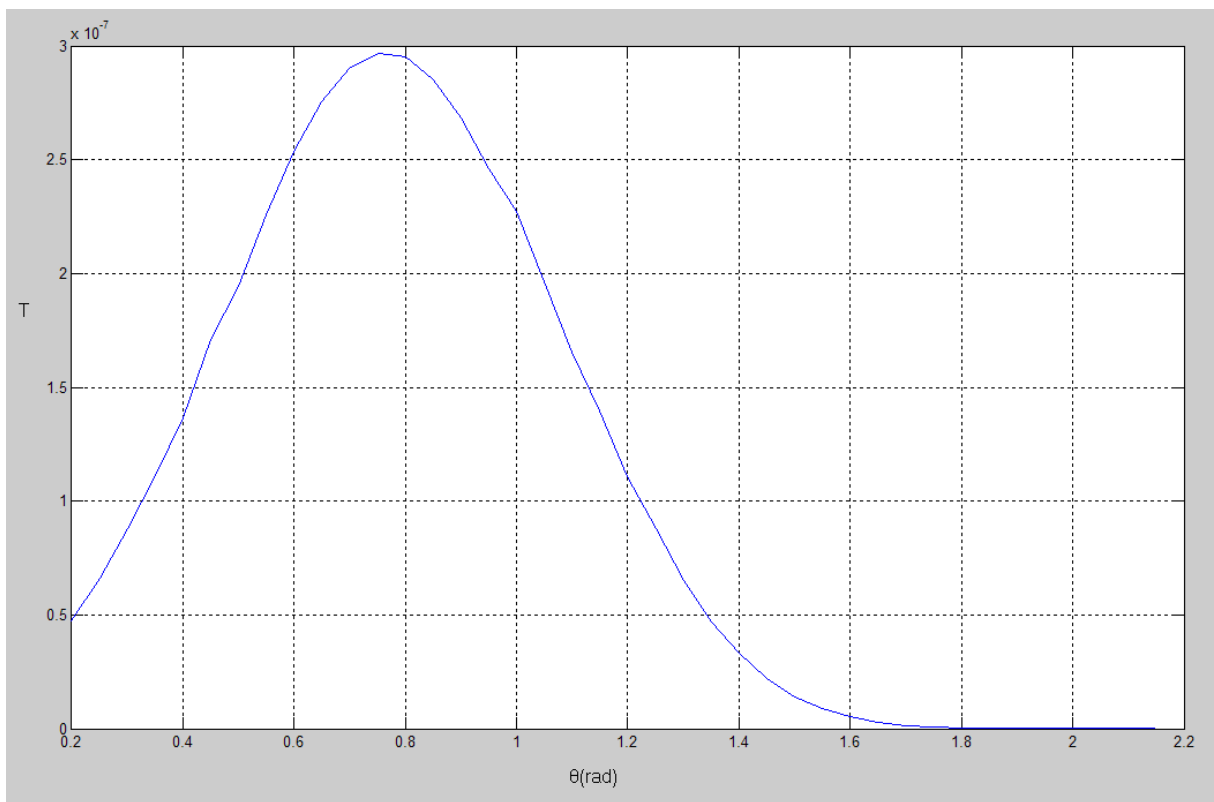
V _{appl} =500V			
θ(rad)	T		
0.20	2,08E-007	1.2	6,82E-007
0.25	3,05E-007	1.25	5,05E-007
0.3	4,66E-007	1.3	3,48E-007
0.35	6,09E-007	1.35	2,29E-007
0.4	8,21E-007	1.4	1,48E-007
0.45	1,05E-006	1.45	8,81E-008
0.5	1,36E-006	1.5	4,97E-008
0.55	1,58E-006	1.55	2,72E-008
0.6	1,86E-006	1.6	1,35E-008
0.65	2,00E-006	1.65	6,27E-009
0.7	2,16E-006	1.7	2,69E-009
0.75	2,26E-006	1.75	1,03E-009
0.8	2,27E-006	1.8	3,53E-010
0.85	2,20E-006	1.85	1,10E-010
0.9	2,05E-006	1.9	0,00E+000
0.95	1,92E-006	1.95	0,00E+000
1	1,67E-006	2	0,00E+000
1.05	1,40E-006	2.05	0,00E+000
1.1	1,17E-006	2.1	0,00E+000
1.15	9,11E-007	2.15	0,00E+000



Σχήμα 6.9

Μεταβολή του συντελεστή διάλειψης για $V_{appl} = 500V$

V _{appl} =400V			
θ(rad)	T		
0.20	4,73E-008	1.2	1,11E-007
0.25	6,60E-008	1.25	8,78E-008
0.3	8,77E-008	1.3	6,52E-008
0.35	1,11E-007	1.35	4,68E-008
0.4	1,36E-007	1.4	3,33E-008
0.45	1,71E-007	1.45	2,21E-008
0.5	1,94E-007	1.5	1,41E-008
0.55	2,26E-007	1.55	8,80E-009
0.6	2,54E-007	1.6	5,09E-009
0.65	2,76E-007	1.65	2,79E-009
0.7	2,90E-007	1.7	1,44E-009
0.75	2,97E-007	1.75	6,95E-010
0.8	2,95E-007	1.8	3,12E-010
0.85	2,85E-007	1.85	1,30E-010
0.9	2,69E-007	1.9	4,91E-011
0.95	2,46E-007	1.95	1,68E-011
1	2,27E-007	2	5,00E-012
1.05	1,97E-007	2.05	1,30E-012
1.1	1,66E-007	2.1	2,80E-013
1.15	1,40E-007	2.15	5,29E-014

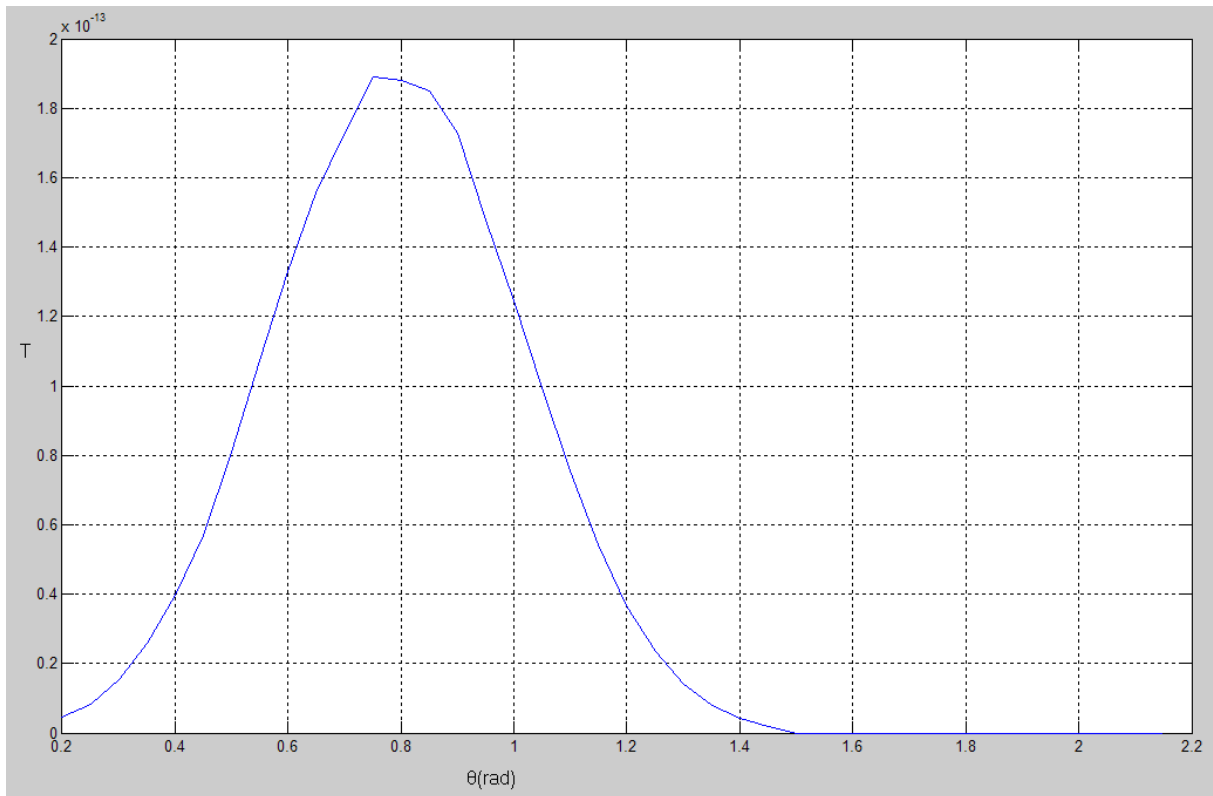


Σχήμα 6.10

Μεταβολή του συντελεστή διέλευσης για $V_{appl} = 600V$

6.6 Συμπεράσματα

Παρατηρούμε πως ενώ η εφαρμοζόμενη τάση δεν αλλάζει τάξη μεγέθους, αλλά μεταβάλλεται γύρω στο 20%, από μέτρηση σε μέτρηση, ο συντελεστής διέλευσης αλλάζει δύο ως τρεις τάξεις μεγέθους. Αυτό εξηγείται αν εξετάσουμε τις σχέσεις (6.10) και (6.11). Η μείωση της τάσης συνεπάγεται αύξηση της ολοκληρωτέας ποσότητας και του δρόμου ολοκλήρωσης. Αυτή η αύξηση μεταφέρεται στον αρνητικό εκθέτη-όπως βλέπουμε στην (6.11). Για να κάνουμε πιο κατανοητή την υπερεκθετική αυτή εξάρτηση του συντελεστή διέλευσης από την ενέργεια, δίνουμε ένα τελευταίο γράφημα, αυτό του συντελεστή διέλευσης σε συνάρτηση με τη γωνία για $V_{appl}=500V$ αλλά για ηλεκτρόνια ενέργειας E_F-1 :



Σχήμα 6.11

Μεταβολή του συντελεστή διέλευσης για $V_{appl}=500V$

και ηλεκτρόνια κινητικής ενέργειας E_F-1

Διαπιστώνουμε λοιπόν, πως ο συντελεστής διέλευσης είναι μειωμένος κατά 4 τάξεις μεγέθους ενώ η ενέργεια των ηλεκτρονίων μειώνεται κατά 1eV, δηλαδή λιγότερο από 10%. Η συνεισφορά αυτών των ηλεκτρονίων στο ρεύμα εκπομπής είναι ουσιαστικά μηδαμινή, πόσο μάλλον για ηλεκτρόνια χαμηλότερης ενέργειας.

Η δεύτερη και πολύ σημαντική παρατήρηση αφορά τη γωνιακή εξάρτηση του συντελεστή διάδοσης. Παρατηρούμε πως για γωνίες 1.5 rad , δηλαδή καθώς κινούμαστε στο εσωτερικό του τόρου αυτός μηδενίζεται σε σχέση με τις τιμές του σε μικρότερες γωνίες. Αυτό συμβαίνει λόγω της μείωσης του συντελεστή ενίσχυσης στο εσωτερικό του τόρου. Στο σχήμα 6.3 φαίνεται άλλωστε ξεκάθαρα η αραίωση των ισοδυναμικών γραμμών όπως κινούμαστε προς το εσωτερικό του τόρου φαινόμενο σύμφωνο με την φυσική μας διαίσθηση.

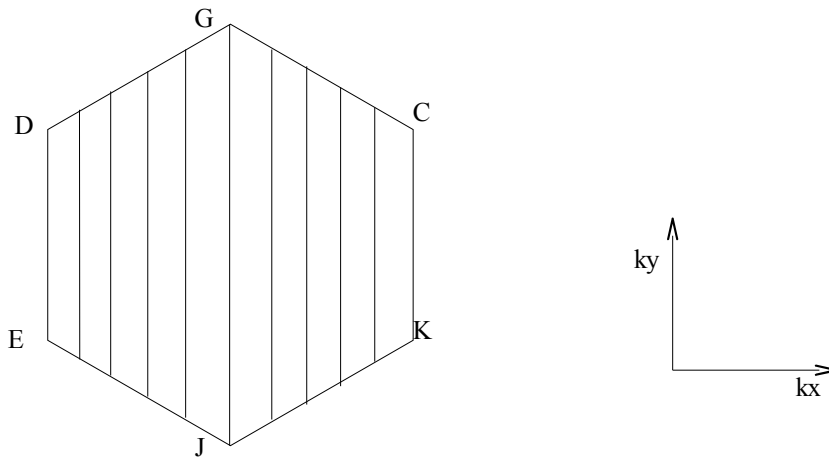
7 Υπολογισμός ρεύματος ηλεκτρονίων

7.1 Ηλεκτρόνια που μπορούν να συνεισφέρουν στο ρεύμα εκπομπής στη διεύθυνση του άξονα ενός νανοσωλήνα

Όπως είδαμε στη σχέση (3.7) η πυκνότητα του ρεύματος των ηλεκτρονίων στο εσωτερικό ενός μετάλλου προς μία κατεύθυνση, έστω τη z, δίνεται από τη σχέση

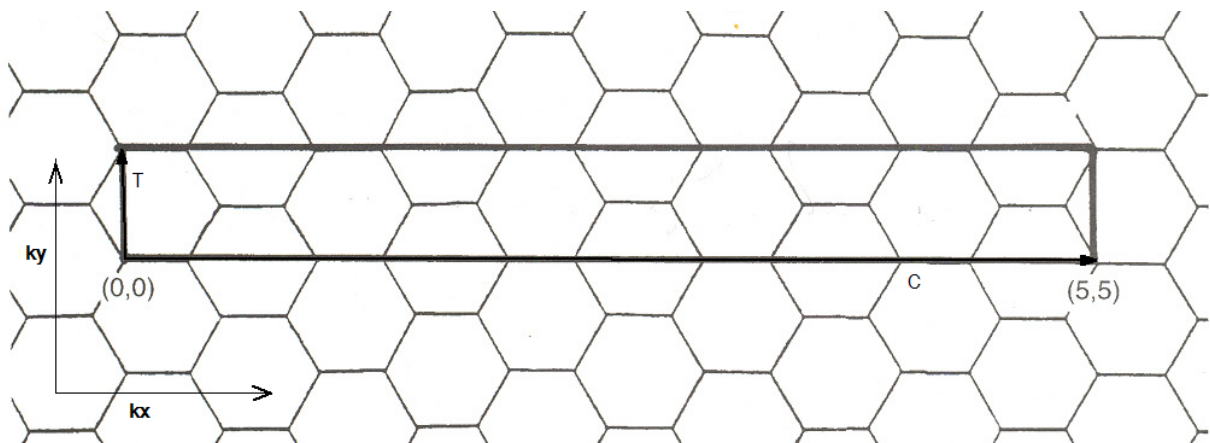
$$J = (-e) 2 \cdot \iiint \vec{v}(v_z > 0) \hat{z} f(\vec{k}) w(\vec{k}) d\vec{k} \quad (7.1)$$

Αν έχουμε νανοσωλήνες armchair, η ζώνη Brillouin είναι όπως είδαμε η εξής:



Σχήμα 7.1

Το παραπάνω γράφημα αναπαριστά τη ζώνη Brillouin του νανοσωλήνα(5,5). Σε ένα νανοσωλήνα (10,10), η μόνη αλλαγή είναι ότι η ζώνη Brillouin θα αποτελείται από 20 και όχι 10 ευθύγραμμα τμήματα, σε νανοσωλήνα (15,15) θα έχουμε 30 ευθύγραμμα τμήματα κοκ. Όπως είδαμε στο 5ο κεφάλαιο η στοιχειώδης κυψελίδα του νανοσωλήνα(5,5) είναι η παρακάτω:



Σχήμα 7.2

Ο νανοσωλήνας δομείται από στοιβάξεις της παραπάνω δομής. Όπως έχουμε πει το διάνυσμα \vec{T} έχει τη διεύθυνση του άξονα του νανοσωλήνα, ενώ το \vec{C} τη διεύθυνση περιτύλιξης-έχουν σχεδιαστεί στο σχήμα 7.2. Έτσι βλέπουμε πως στους νανοσωλήνες armchair το \vec{k}_x έχει τη διεύθυνση του \vec{C} , ενώ το \vec{k}_y τη διεύθυνση του \vec{T} . Για μεγαλύτερους νανοσωλήνες armchair, αυτό που αλλάζει είναι το μήκος του διανύσματος \vec{C} . Πχ. $|C_{(10,10)}| = 2|C_{(5,5)}|$. Εμείς μελετούμε το ρεύμα των ηλεκτρονίων που μπορεί να εκπεμφθεί από την κορυφή του νανοσωλήνα. Έτσι τα ηλεκτρόνια πρέπει να έχουν θετική ταχύτητα κατά τον άξονα \vec{k}_y , που συμπίπτει με τον άξονα του νανοσωλήνα, όπως είδαμε. Άρα η σχέση (7.1) εξειδικεύεται για το ρεύμα ηλεκτρονίων στη θετική διεύθυνση του άξονα ενός νανοσωλήνα armchair ως εξής:

$$J = (-e) 2 \cdot \iint \vec{v}(v_{k_y} > 0) \hat{k}_y f(\vec{k}) w(\vec{k}) d\vec{k} \quad (7.2)$$

Σε αυτό το ρεύμα συμμετέχουν φυσικά ακριβώς τα μισά ηλεκτρόνια. Τα άλλα μισά δημιουργούν το αντίθετο ρεύμα στην αρνητική διεύθυνση κι έτσι το συνολικό ρεύμα εντός του νανοσωλήνα είναι φυσικά μηδενικό σε συνθήκες ισορροπίας.

Στη σχέση (7.2) το ολοκλήρωμα είναι διπλό και όχι τριπλό γιατί ένας μονοτοιχωματικός νανοσωλήνας είναι ένα δισδιάστατο περιτυλιγμένο φύλλο γραφίνης. Επίσης, όπως αποδείχτηκε στο 5ο κεφάλαιο, το κυματόνυσμα \vec{k} παίρνει διακριτές τιμές στη μία διεύθυνση. Σύμφωνα με τη σύμβαση που ακολουθήθηκε στο 5ο κεφάλαιο, γράφουμε το \vec{k} ως: $\vec{k} = \vec{k}_{\parallel} + \vec{k}_{\perp}$, όπου το \vec{k}_{\perp} παίρνει διακριτές τιμές. Στους νανοσωλήνες armchair $\vec{k}_x = \vec{k}_{\perp}$ και $\vec{k}_y = \vec{k}_{\parallel}$. Έτσι μπορούμε να γράψουμε την (7.2) ως:

$$J = (-e) 2 \cdot \sum_{k_x} \int \vec{v}(v_{k_y} > 0) \hat{k}_y f(k_y) w(k_y) dk_y \quad (7.3)$$

7.2 Πυκνότητα εκπεμπόμενου ρεύματος στη διεύθυνση του άξονα ενός νανοσωλήνα

7.2.1 Εισαγωγή

Το ρεύμα που περιγράφεται από την (7.3) είναι λοιπόν το υποψήφιο να εκπεμφθεί από το νανοσωλήνα. Στο κεφάλαιο 2, που μελετήθηκε η εκπομπή πεδίου στη μία διάσταση, προέκυψαν δύο συμπεράσματα. Πρώτον πως τα ηλεκτρόνια τα υποψήφια να διασχίσουν ένα φράγμα δυναμικού στην κατεύθυνση z, είναι αυτά με θετική ταχύτητα κατά την κατεύθυνση

z. Αυτό το λάβαμε ήδη υπόψη μας, εξειδικεύοντας τη σχέση (7.1) στην (7.2). Το δεύτερο αφορά την ενέργεια: Είδαμε πως εφόσον το φράγμα δυναμικού είναι στη διεύθυνση z, η εξίσωση του Schroedinger για το πρόβλημά $-\hbar^2 \nabla \psi(\vec{r}) + V(z) \cdot \psi(\vec{r}) = E \cdot \psi(\vec{r})$

μπορεί να γραφεί χρησιμοποιώντας τη μέθοδο χωρισμού των μεταβλητών:

$$-\hbar^2 \frac{d^2 u}{dz^2} \cdot u(z) + V(z) u(z) = W \cdot u(z)$$

όπου $W = E - \hbar^2 k_{\parallel}^2 / 2m$ ⁸

Αυτή η εξίσωση επιβεβαιώνει μαθηματικά αυτό που λέει και η φυσική διαίσθηση: Πως η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου που συμμετέχει στην διάσχιση του φράγματος, είναι αυτή στη διεύθυνση του φράγματος. Δηλαδή η κινητική ενέργεια του ηλεκτρονίου που προέρχεται από τη συνεισφορά κυματανύσματος k_{\parallel} παράλληλου στο επίπεδο του φράγματος, δε συντελεί στη διάσχιση του φράγματος.

Κάτι αντίστοιχο είδαμε και στο εδάφιο 1.2, στη θεωρία WKB σε τρεις διαστάσεις. Εκεί είπαμε ότι λαμβάνουμε υπόψιν μας μόνο ηλεκτρόνια που συναντούν το φράγμα κάθετα. Αυτό συμβαίνει γιατί αλλιώς η ενέργεια που πρέπει να αντικαταστήσουμε στην εξίσωση

$$(1.51), \quad T_{12} = \frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} ds \sqrt{2m[V(\vec{r}) - E]}, \quad \text{δεν είναι η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου, αλλά}$$

μόνο η δυναμική και αυτή που προέρχεται από την κάθετη στο φράγμα συνιστώσα της ταχύτητάς του. Έτσι για να βρεθεί η πυκνότητα ρεύματος εκπεμπόμενου από νανοσωλήνα πρέπει να εξειδικευτούν οι γενικές σχέσεις του 3ου κεφαλαίου:

$$J(F, T) = e \int_0^{W_1} N(E_y, T) D(E_y, F) dE_y \quad (7.4)$$

όπου F η ένταση του εφαρμοζόμενου πεδίου, T η θερμοκρασία, $N(E_y, T) dE_y$ η πυκνότητα των ηλεκτρονίων με «κάθετη ενέργεια» μεταξύ E_y και $E_y + dE_y$ που προσκρούουν στην απόληξη του νανοσωλήνα και $D(E_y)$ ο συντελεστής διέλευσης. Ο συντελεστής διέλευσης υπολογίζεται με χρήση της WKB σε τρεις διαστάσεις:

$$D(E_y, F, \theta) = \left[\frac{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_2}}{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_1}} \right]^{1/2} \exp(-T_{12}(E_y, \theta, F)) \quad \text{όπου}$$

$$T_{12}(E_y, \theta, F) = \frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} ds \sqrt{2m[V(\vec{r}, \theta) - E_y]}$$

όπως είδαμε στο κεφάλαιο 6. Στους νανοσωλήνες, ο συντελεστής διέλευσης εξαρτάται από

⁸ Αυτή η μορφή για την ενέργεια προκύπτει κάνοντας χρήση του μοντέλου των ελεύθερων ηλεκτρονίων

τη γωνία θ . Έτσι η (7.4) μπορεί να ξαναγραφεί ως εξής:

$$J(F, T, \theta) = e \int_0^{W_1} N(E_y, T) D(E_y, F, \theta) dE_y$$

Επίσης το πεδίο F εξαρτάται από το εφαρμοζόμενο δυναμικό V_{appl} , οπότε η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$J(V_{appl}, T, \theta) = e \int_0^{W_1} N(E_y, T) D(E_y, V_{appl}, \theta) dE_y$$

Στην εκπομπή πεδίου, που μελετούμε εμείς, οι θερμοκρασίες είναι εξ ορισμού χαμηλές και η πιθανότητα κατάληψης στάθμης ενέργειας μεγαλύτερης της E_F κατά $1eV$, είναι μηδενική.

Έτσι μπορούμε να ξαναγράψουμε την (7.4):

$$J(V_{appl}, T, \theta) = e \int_0^{E_F+1} N(E_y, T) D(E_y, V_{appl}, \theta) dE_y \quad (7.5)$$

Έγινε επίσης φανερό πως η μείωση της ενέργειας του ηλεκτρονίου μειώνει πάρα πολύ το συντελεστή διάδοσης, αφού αυξάνει τόσο την καμπύλη της ολοκλήρωσης όσο και την ολοκληρωτέα ποσότητα και αυτή η αύξηση υψώνεται στον αρνητικό εκθέτη.

Ας θεωρήσουμε μία κλασική περίπτωση εκπομπής πεδίου, με μέταλλο έργο εξόδου

$\phi \simeq 4eV$ και εφαρμοζόμενο πεδίο $F \simeq 0.4V/\text{\AA}$, ο συντελεστής διέλευσης προκύπτει από τη σχέση (31) $3.78 \cdot 10^{-4}$ για ένα ηλεκτρόνιο που βρίσκεται στη στάθμη Fermi. Αντίθετα για ηλεκτρόνιο ενέργειας $1eV$ κάτω της ενέργειας Fermi, ο συντελεστής διέλευσης υπολογίζεται $1.2848 \cdot 10^{-6}$. Δηλαδή για μείωση ενέργειας του ηλεκτρονίου κατά $1eV$, δηλαδή σε ποσοστό 25% του έργου εξόδου, ο συντελεστής διέλευσης μειώνεται κατά 2 τάξεις μεγέθους, πιο συγκεκριμένα κατά 99.7% της τιμής που είχε για ηλεκτρόνια στη στάθμη Fermi.

Άλλωστε, στο κεφάλαιο 6 υπολογίσαμε πως στη διάταξη που μελετούμε εμείς, για

$V_{appl} = 500V$ ο συντελεστής διέλευσης για ηλεκτρόνια ενέργειας $E_F - 1eV$, μειώνεται 4 τάξεις μεγέθους σε σχέση με την τιμή του για ηλεκτρόνια ενέργειας E_F . Άρα μπορούμε να θεωρήσουμε μηδαμινή τη συνεισφορά των ηλεκτρονίων ενέργειας μικρότερης της

$E_F - 1eV$ στο ρεύμα εκπομπής πεδίου και να ξαναγράψουμε τη σχέση (7.5) ως εξής:

$$J(V_{appl}, T, \theta) = e \int_{E_F-1}^{E_F+1} N(E_y, T) D(E_y, V_{appl}, \theta) dE_y \quad (7.6)$$

και για $T=0$:

$$J(V_{appl}, 0, \theta) = e \int_{E_F-1}^{E_F} N(E_y, 0) D(E_y, V_{appl}, \theta) dE_y \quad (7.7)$$

7.2.2 Υπολογισμός του $N(E_y, T)dE_y$

Στη ζώνη Brillouin των νανοσωλήνων οι περιοχές που αντιστοιχούν σε εύρος ενέργειας $E_F \pm 1\text{eV}$ είναι συγκεντρωμένες γύρω από τις κορυφές της εξαγωνικής ζώνης.

Έτσι, είναι απαραίτητο να βρούμε αναλυτικές εκφράσεις για την κινητική και δυναμική ενέργεια αυτών των ηλεκτρονίων βασισμένοι στη σχέση (5.33):

$$E = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_F| \quad (7.8)$$

που περιγράφει την ενέργειά τους. Η στάθμη Fermi θεωρείται το επίπεδο αναφοράς. Η κινητική ενέργεια των ηλεκτρονίων δίδεται από τη σχέση:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e v^2$$

όπου v , το μέτρο της ταχύτητας που δίδεται από τη σχέση (5.64). Η (5.64) για armchair νανοσωλήνες γράφεται:

$$\vec{v}(\vec{k}) = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \left(\frac{\Delta k_y}{|\vec{k} - \vec{k}_F|} \hat{k}_y + \frac{\Delta k_x}{|\vec{k} - \vec{k}_F|} \hat{k}_x \right)$$

Η κινητική ενέργεια στον κατακόρυφο άξονα δίδεται από τη σχέση:

$$E_{kin,y} = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \frac{\Delta k_y}{|\vec{k} - \vec{k}_F|} \right)^2 \quad (7.9)$$

ενώ η συνολική κινητική ενέργεια από τη σχέση:

$$E_{kin} = \frac{1}{2} m_e \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \right)^2 \quad (7.10)$$

επομένως η δυναμική ενέργεια προκύπτει αφαιρώντας την κινητική από τη συνολική, δηλαδή την (7.10) από την (7.8):

$$E_{\delta v} = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_F| - \frac{1}{2} m_e \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \right)^2 \quad (7.11)$$

και η συνολική «κάθετη ενέργεια» προσθέτοντας τη δυναμική και την κινητική στον κατακόρυφο άξονα:

$E_y = E_{\delta v} + E_{kin,y}$ και αντικαθιστώντας την (7.11) και την (7.9):

$$E_y = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_F| - \frac{1}{2} m_e \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \right)^2 + \frac{1}{2} m_e \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \frac{\Delta k_y}{|\vec{k} - \vec{k}_F|} \right)^2 \quad \text{ή}$$

$$E_y = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_F| + \frac{1}{2} m_e \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \right)^2 \left[\left(\frac{\Delta k_y}{|\vec{k} - \vec{k}_F|} \right)^2 - 1 \right] \quad \text{ή}$$

$$E_y = \pm \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} |\vec{k} - \vec{k}_F| - \frac{1}{2} m_e \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \right)^2 \left(\frac{\Delta k_x}{|\vec{k} - \vec{k}_F|} \right)^2 \quad (7.12)$$

Η παραπάνω σχέση περιγράφει την κάθετη ενέργεια ηλεκτρονίων γύρω από τη στάθμη Fermi συναρτήσει του κυματανύσματος τους.

Στο 5ο κεφάλαιο ορίσαμε:

$$\varepsilon_q = \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pp\pi} a \Delta k_{\perp} \quad \text{που για armchair νανοσωλήνες γράφεται:}$$

$$\varepsilon_q = \frac{\sqrt{3}}{2} V_{pp\pi} a \Delta k_x \quad (7.13)$$

Αντικαθιστώντας τις (7.8) και τις (7.13) στην (7.12), η κάθετη ενέργεια μπορεί να εκφραστεί και συναρτήσει της συνολικής ενέργειας και του δείκτη q:

$$E_y = E - \frac{1}{2} \frac{m_e}{\hbar^2} \left(\frac{\varepsilon_q}{E} \right)^2 \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \right)^2 \quad (7.14)$$

Η παραπάνω συνάρτηση είναι πλειότιμη. Αυτό ήταν αναμενόμενο διότι για μία τιμή ενέργειας, αλλά για διαφορετικές τιμές του δείκτη q παίρνουμε διαφορετικές τιμές της κάθετης ενέργειας. Όμως σε ένα ευθύγραμμο τμήμα, η συνάρτηση είναι μονότιμη

($\Delta k_x = \text{const} \Rightarrow q = \text{const}$) . Έτσι μπορούμε να τη χειριστούμε σαν μία οποιαδήποτε συνάρτηση και να υπολογίσουμε τη μερική παράγωγο ως προς το k_y , όπως αυτό μεταβάλλεται κατά μήκος του ευθύγραμμου τμήματος που ορίζεται από τον δείκτη q:

$$\left| \frac{\partial E_y}{\partial k_y} \right| = \left| \frac{\partial E_y}{\partial E} \right| \cdot \left| \frac{\partial E}{\partial k_y} \right| = \frac{\sqrt{3} a V_{pp\pi}}{2} \cdot \frac{\sqrt{E^2 - \varepsilon_q^2}}{|E|} \cdot \left| \pm 1 + \frac{m_e}{\hbar^2} \frac{\varepsilon_q^2}{|E|^3} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \right)^2 \right| \quad (7.15)$$

Έτσι, αντίστοιχα με τη σχέση (5.44) έχουμε για την «πυκνότητα των κάθετων ενεργειακών καταστάσεων» γύρω από την κορυφή J της ζώνης Brillouin:

$$g_{J,\perp}(E_y) = 2 \cdot \sum_q w(k_y) \left| \frac{\partial E_y}{\partial k_y} \right|^{-1} \quad (7.16)$$

$$\text{όπου } w(k_y) = \frac{A}{2\pi^2 d_t} \quad , \quad (7.17)$$

όπως αποδείξαμε στο εδάφιο 5.3.2.

Η σχέση (7.16) δίνει δηλαδή την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων με κάθετη ενέργεια

μεταξύ E_y και $E_y + dE_y$ γύρω από την κορυφή J .

Για μία τιμή του q , δηλαδή σε ένα ευθύγραμμο τμήμα:

$$\rho_{J,\perp}(E_y, q) = \frac{1}{\pi^2 d_t} \left| \frac{\partial E_y}{\partial k_y} \right|^{-1} \quad (7.18)$$

Παρατηρούμε όμως πως έχουμε εκφράσει τη συνάρτηση $\left| \frac{\partial E_y}{\partial k_y} \right|$ συναρτήσει της συνολικής ενέργειας E και όχι της E_y . Έτσι μπορούμε να ξαναγράψουμε την (7.18) ως

$$\rho_{J,\perp}(E, q) = \frac{1}{\pi^2 d_t} \left| \frac{\partial E_y}{\partial k_y} \right|^{-1} \quad (7.19)$$

Αυτή η σχέση δίδει την πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων με κάθετη ενέργεια μεταξύ E_y και $E_y + dE_y$ γύρω από την κορυφή J επί του ευθύγραμμου τμήματος με δείκτη q . Το E_y ορίζεται σύμφωνα με την ενέργεια E και με την τιμή του q -Σχέση (7.14). Με διαφορετικά λόγια για καθορισμένη τιμή της ενέργειας E , η σχέση (7.20) δίνει την πυκνότητα «κάθετων ενεργειακών καταστάσεων» που αντιστοιχεί σε αυτή την ενέργεια επί του ευθύγραμμου τμήματος με δείκτη q .

Με την βοήθεια της (5.44) παρατηρούμε ότι

$$\begin{aligned} \rho_{J,\perp}(E, q) &= \frac{1}{\pi^2 d_t} \left| \frac{\partial E_y}{\partial k_y} \right|^{-1} = \frac{1}{\pi^2 d_t} \left| \frac{\partial E_y}{\partial E} \right|^{-1} \left| \frac{\partial E}{\partial k_y} \right|^{-1} \Rightarrow \\ \rho_{J,\perp}(E, q) &= \rho_J(E, q) \left| \frac{\partial E_y}{\partial E} \right|^{-1} \end{aligned} \quad (7.20)$$

Η ταχύτητα στον κατακόρυφο άξονα δίνεται όπως είδαμε από τη σχέση:

$$v_{ky} = \pm \frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \frac{\Delta k_y}{|\vec{k} - \vec{k}_F|} \quad (7.21)$$

Το + αναφέρεται στη διεγερμένη στάθμη ενώ το – στην βασική. Στην βασική έχουμε:

$$v_{ky} = -\frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \frac{\Delta k_y}{|\vec{k} - \vec{k}_F|}$$

Άρα, για να έχουμε θετική ταχύτητα πρέπει το Δk_y να είναι αρνητικό. Αυτό συμβαίνει για όλα τα σημεία της ζώνης Brillouin γύρω από την κορυφή G και για κανένα γύρω από την J. Στην κορυφή D συμπεριλαμβάνουμε τα 2/3 των καταστάσεων, ενώ στη E, το 1/3-τις συμπληρωματικές αυτών γύρω από τη D. Τα ίδια ισχύουν για τις κορυφές C και K. Έτσι, όπως αναμέναμε, στο ρεύμα συμμετέχουν ακριβώς τα μισά ηλεκτρόνια και η πυκνότητα καταστάσεων αυτών των ηλεκτρονίων είναι η μισή της συνολικής πυκνότητας καταστάσεων.

Οπότε αντίστοιχα με την (7.20), η συνολική πυκνότητα ενεργειακών καταστάσεων με κάθετη ενέργεια μεταξύ E_y και $E_y + dE_y$ και θετική ταχύτητα v_{ky} για μία τιμή του q δίνεται από τη σχέση :

$$\rho_{\perp}(E, q) = \frac{1}{2} \cdot \rho_q(E) \left| \frac{\partial E_y}{\partial E} \right|^{-1} \quad (7.22)$$

όπου

$$\rho_q(E) = \frac{8}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{pp\pi}} f(E, \varepsilon_q) \quad , \quad (7.23)$$

η πυκνότητα καταστάσεων επί ενός ευθύγραμμου τμήματος με δείκτη q , και

$$f(E, \varepsilon_q) = \begin{cases} \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \varepsilon_q^2}}, & |E| > |\varepsilon_q| \\ 0, & |E| \leq |\varepsilon_q| \end{cases}$$

Στη διεγερμένη στάθμη, τα ηλεκτρόνια που συμμετέχουν είναι ακριβώς αυτά που δε συμμετέχουν στην βασική, οπότε για την πυκνότητα των καταστάσεων τους, ισχύει η ίδια σχέση.

Το μέτρο της ταχύτητας μπορεί να γραφεί συναρτήσει της ενέργειας και του δείκτη q χρησιμοποιώντας τις (7.8) και (7.13):

$$v_{ky}(E, q) = \frac{1}{\hbar} \frac{\sqrt{3}}{2} a V_{pp\pi} \cdot \frac{\sqrt{E^2 - \varepsilon_q^2}}{|E|} \quad (7.24)$$

οπότε μπορούμε να εκφράσουμε και την ταχύτητα στον άξονα του νανοσωλήνα σε συνάρτηση με τη συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου και το δείκτη q .

Έχουμε έτσι εκφράσει την πυκνότητα «κάθετων ενεργειακών καταστάσεων» και την ταχύτητα στην διεύθυνση τον άξονα του νανοσωλήνα συναρτήσει της συνολικής ενέργειας και του δείκτη q .

Ο συντελεστής διέλευσης σε μία γωνία θ και με επιβαλλόμενη τάση V_{appl} δίδεται όπως έχουμε δει από τη σχέση:

$$D(E_y, \theta, V_{appl}) = \left[\frac{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_2}}{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_1}} \right]^{1/2} \exp(-T_{12}(E_y, \theta, V_{appl}))$$

$$T_{12}(E_y, \theta, V_{appl}) = \frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} ds \sqrt{2m [V(\vec{r}, \theta) - E_y]}$$

Μπορούμε να γράψουμε το συντελεστή διέλευσης συναρτήσει της συνολικής ενέργειας E και

του δείκτη q και όχι της κάθετης E_y , χρησιμοποιώντας τη σχέση (7.14):

$$T_{12}(E, q, \theta, V_{appl}) = \frac{2}{\hbar} \int_{s_1}^{s_2} ds \sqrt{2m [V(\vec{r}, \theta) - (E - \frac{1}{2} \frac{m_e}{\hbar^2} (\frac{\epsilon_q}{E})^2 (\frac{\sqrt{3}}{2} a V_{ppp})^2)]} \quad (7.25)$$

$$\text{και } D(E, q, \theta, V_{appl}) = \left[\frac{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_2}}{|dV(\vec{r})/ds|_{s=s_1}} \right]^{1/2} \exp(-T_{12}(E, q, \theta, V_{appl}))$$

Επιστρέφοντας στη σχέση (7.6), έχουμε ότι:

$$N(E_y, T) dE_y = \sum_q \rho_{\perp}(E, q) v_{ky}(E, q) f(E, T) dE_y$$

Λόγω του ότι όλες οι συναρτήσεις είναι εκφρασμένες συναρτήσει της συνολικής ενέργειας, κάνουμε αλλαγή στη μεταβλητή ολοκλήρωσης:

$$N(E_y, T) dE_y = \sum_q \rho_{\perp}(E, q) v_{ky}(E, q) f(E, T) \left| \frac{\partial E_y}{\partial E} \right| dE \quad \text{ή αντικαθιστώντας την (7.22)}$$

$$N(E_y, T) dE_y = \sum_q \frac{1}{2} \cdot \rho_q(E) \left| \frac{\partial E_y}{\partial E} \right|^{-1} v_{ky}(E, q) f(E, T) \left| \frac{\partial E_y}{\partial E} \right| dE \quad \text{οπότε}$$

$$N(E_y, T) dE_y = \sum_q \frac{1}{2} \cdot \rho_q(E) v_{ky}(E, q) f(E, T) dE$$

$$\text{όπου } \rho_q(E) = \frac{8}{\pi^2 d_t \sqrt{3} a V_{ppp}} f(E, \epsilon_q)$$

$$\text{και } f(E, \epsilon_q) = \begin{cases} \frac{|\epsilon|}{\sqrt{\epsilon^2 - \epsilon_q^2}}, & |E| > |\epsilon_q| \\ 0, & |E| \leq |\epsilon_q| \end{cases}$$

Τελικά η πυκνότητα του ρεύματος εκπομπής ενός μονοτοιχωματικού νανοσωλήνα μπορεί να γραφεί:

$$J(V_{appl}, T) = (-e) \sum_q \int_{E_{F-1}}^{E_{F+1}} \frac{1}{2} \cdot \rho_q(E) v_{ky}(E, q) f(E, T) D(E, q, \theta, V_{appl}) dE, \quad (7.26)$$

$$J(V_{appl}, 0) = (-e) \sum_q \int_{E_{F-1}}^{E_F} \frac{1}{2} \cdot \rho_q(E) v_{ky}(E, q) D(E, q, \theta, V_{appl}) dE \quad (7.27)$$

Εδώ μπορούμε να κάνουμε την εξής παρατήρηση: Οι παραπάνω σχέσεις θα μπορούσαν να είχαν προκύψει πολύ απλούστερα με το εξής σκεπτικό: Για κάθε ευθύγραμμο τμήμα που βρίσκεται σε εμβέλεια 1eV από τη στάθμη Fermi κάνουμε το εξής: Για κάθε ενέργεια E βρίσκουμε την πυκνότητα καταστάσεων $\rho_q(E) dE$ επί αυτού του τμήματος και την πολλαπλασιάζουμε επί την ταχύτητα v_{ky} που αντιστοιχεί σε αυτή την ενέργεια και σε αυτό

το ευθύγραμμο τμήμα-σχέση (7.24)- και επί το συντελεστή διέλευσης για την κάθετη ενέργεια που αντιστοιχεί σε αυτή την ενέργεια και σε αυτό το q-σχέσεις (7.14), (7.25).

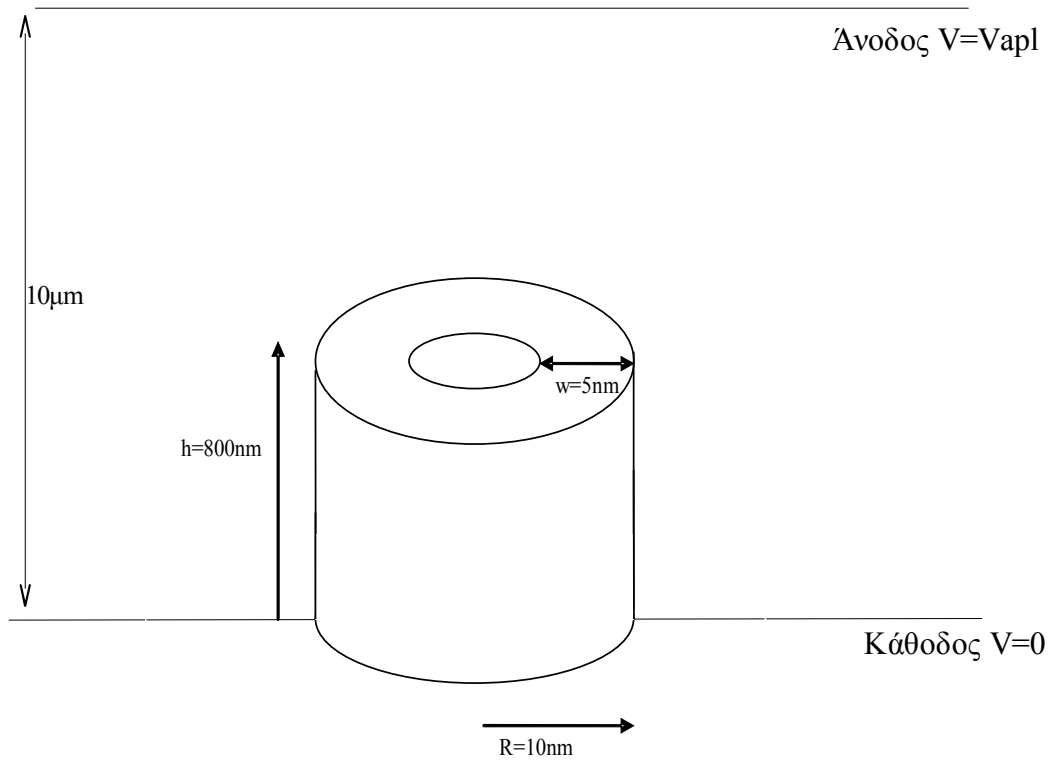
Ολοκληρώνοντας σε όλες τις ενέργειες στην περιοχή $[E_F - 1, E_F + 1]$ βρίσκουμε τη συνολική συνεισφορά αυτού του ευθύγραμμου τμήματος στο εκπεμπόμενο ρεύμα.

Επαναλαμβάνοντας την ίδια διαδικασία σε όλα τα επιτρεπτά q βρίσκουμε το συνολικό εκπεμπόμενο ρεύμα.

7.3 Υπολογισμός του συνολικού ρεύματος που εκπέμπεται από τον πολυτοιχωματικό νανοσωλήνα

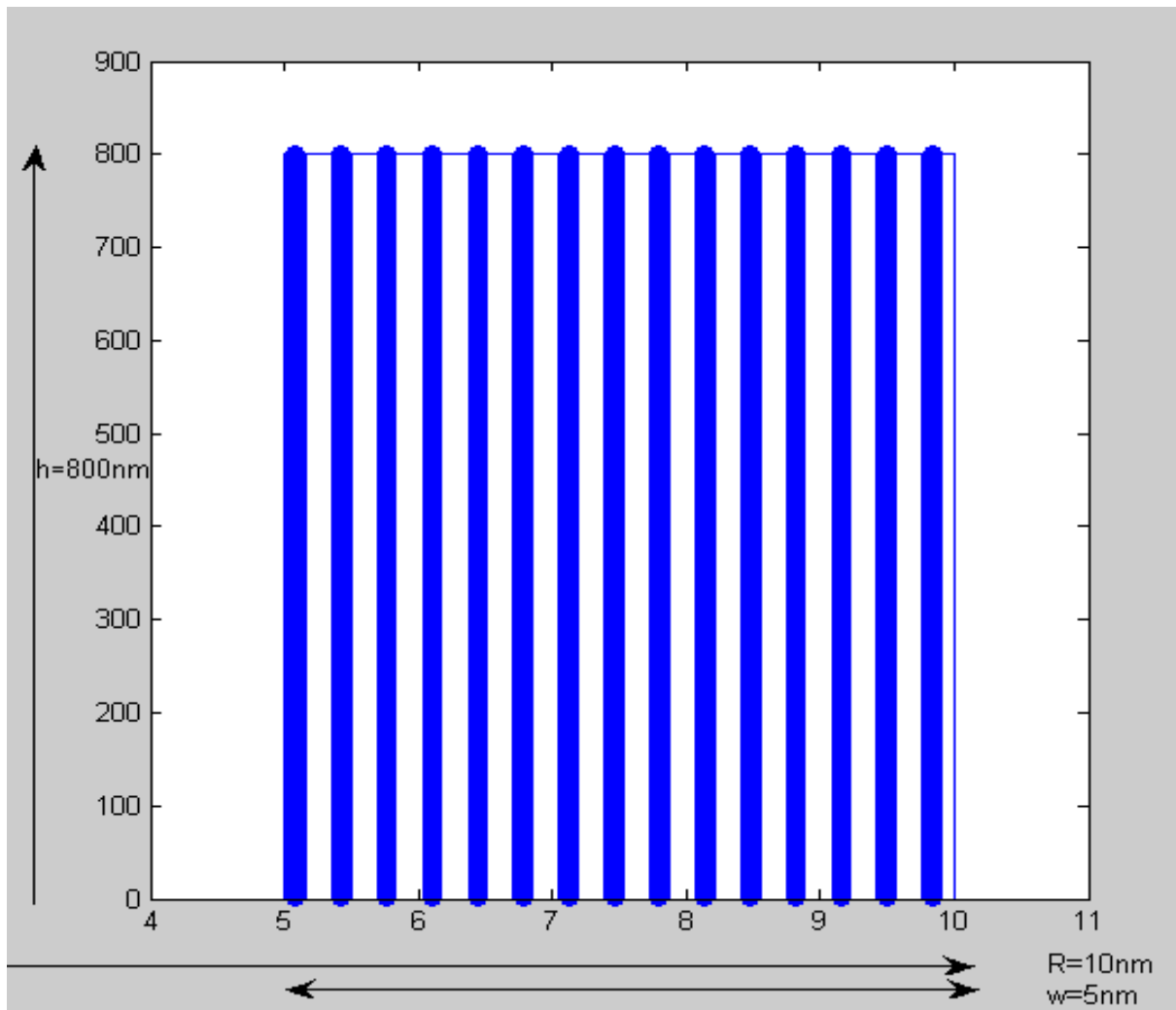
Ένας μονοτοιχωματικός νανοσωλήνας τύπου armchair(n,n) έχει ακτίνα $r = \frac{0.246\sqrt{3}n}{2\pi}$. Το πάχος του είναι ένα ατομικό στρώμα άνθρακα. Έτσι για το πάχος του μπορούμε να πούμε πως ισούται περίπου με 0.142nm, που είναι η απόσταση δύο ατόμων άνθρακα στη γραφίνη. Ο νανοσωλήνας που εμείς μελετούμε είναι ανοικτός νανοσωλήνας εξωτερικής ακτίνας R=10nm και πάχους 5nm. Πρόκειται προφανώς για πολυτοιχωματικό νανοσωλήνα, αποτελείται δηλαδή από διαδοχικά στρώματα μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων τύπου armchair. Ο πρώτος είναι ο (75,75) ακτίνας 5.086nm και πάχους 0.142nm-δηλαδή εσωτερικής ακτίνας 5.015nm \approx 5nm, και εξωτερικής 5.157nm. Ο επόμενος είναι ο (80,80) ακτίνας 5.425nm κ.ο.κ. Ο τελευταίος είναι ο (145,145) ακτίνας 9.833-δηλαδή εξωτερικής ακτίνας 9.9nm \approx 10nm. Έχουμε δηλαδή μία σειρά 15 ανοικτών μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων που σχηματίζουν μία κυλινδρική διάταξη εσωτερικής ακτίνας 5nm, πάχους 5nm και εξωτερικής ακτίνας 10nm. Κάθε νανοσωλήνας απέχει από το γειτονικό του 0.339nm.

Η διάταξη έχει την κυλινδρική δομή που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Σχήμα 7.3

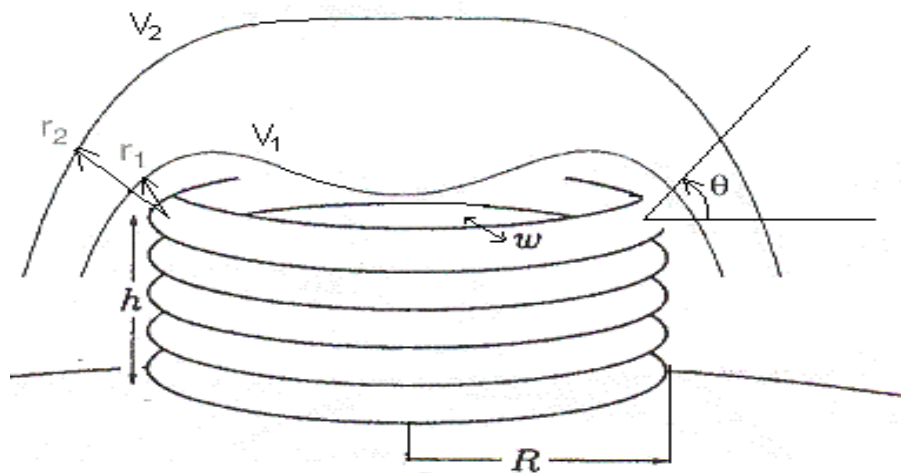
Αν κάνουμε μία τομή, παίρνουμε την εξής εικόνα:



Σχήμα 7.4

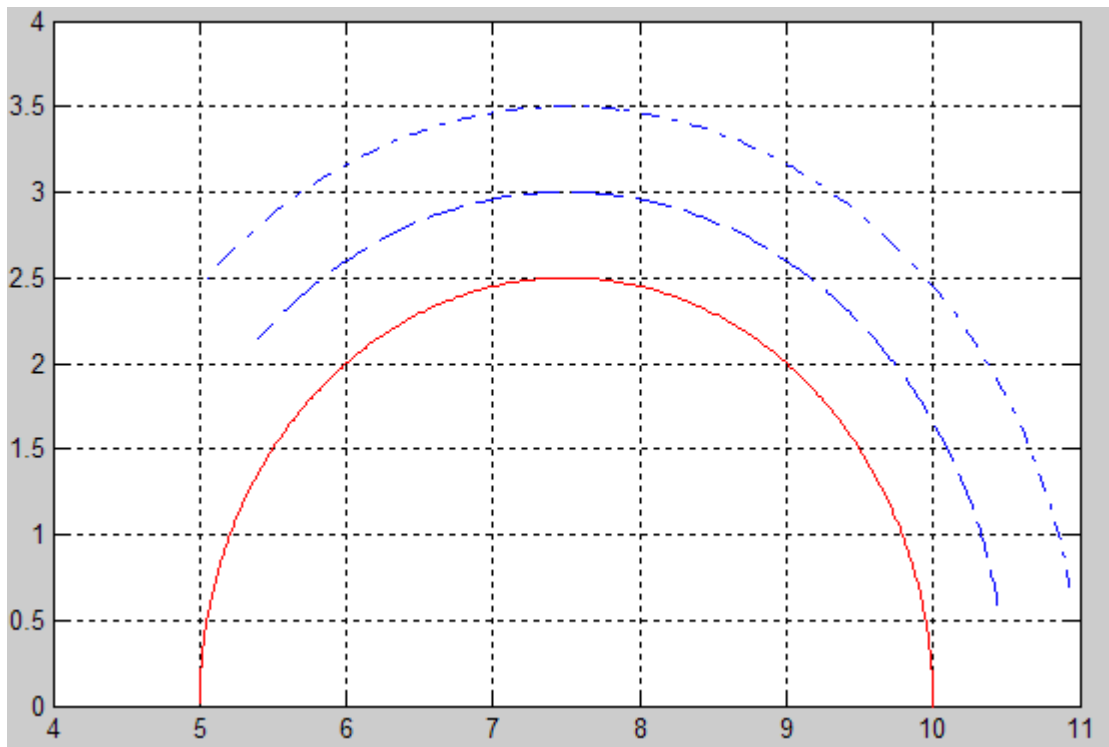
Στο σχήμα 7.4 φαίνονται καθαρά οι 15 μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες που δομούν τον πολυτοιχωματικό νανοσωλήνα που μελετούμε.

Όμως προκειμένου να έχουμε μία αναλυτική έκφραση για το ηλεκτρικό πεδίο, ο νανοσωλήνας μοντελοποιήθηκε ως εξής (πρβλ. Σχήμα 6.5):



Σχήμα 7.5

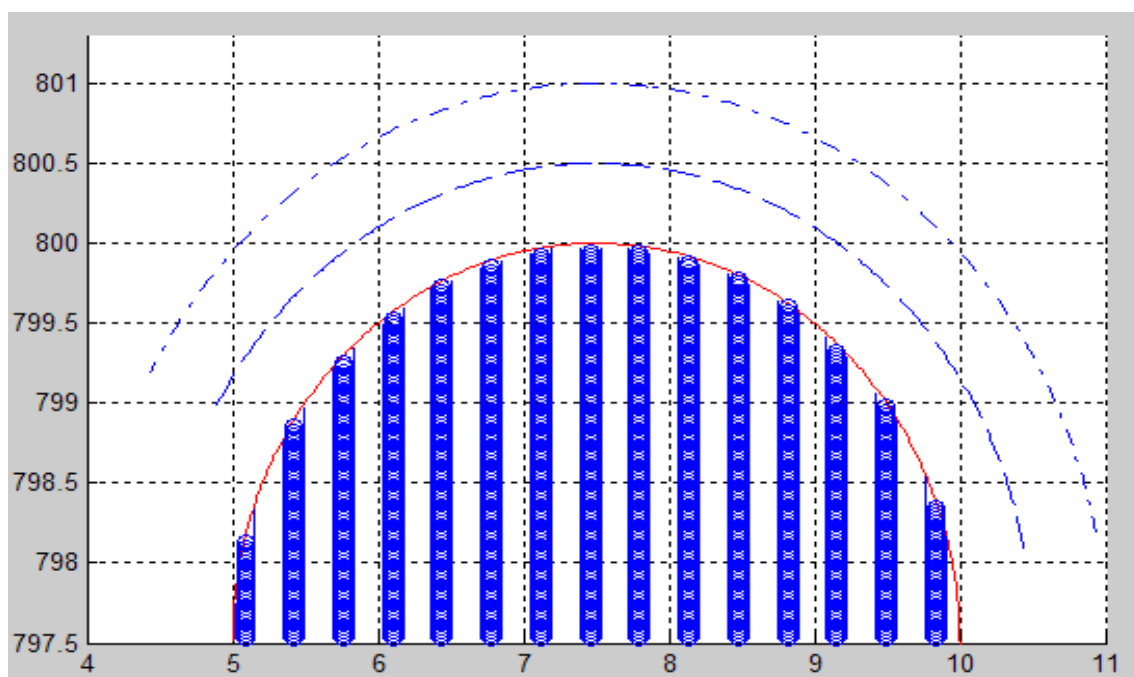
Δηλαδή η κυλινδρική διάταξη αντικαθίσταται από μία σειρά τόρων. Οι κάτω τόροι δεν επηρεάζουν πρακτικά καθόλου το πεδίο στην απόληξη του νανοσωλήνα. Η ουσιαστική διαφορά μεταξύ μοντέλου και πραγματικότητας είναι στην απόληξη του νανοσωλήνα. Για αυτό το λόγο έγινε και η μοντελοποίηση με τους τόρους: Θεωρήθηκε ένας καλός συμβιβασμός μεταξύ της απαίτησης για ακρίβεια κοντά στις ακμές και της απαίτησης μιας απλής γεωμετρίας [21]. Στο μοντέλο που έχουμε η απόληξη του νανοσωλήνα έχει ως εξής:



Σχήμα 7.6

Οι διακεκομμένες γραμμές αναπαριστούν ισοδυναμικές καμπύλες, οι οποίες, όπως είδαμε και στο κεφάλαιο 6 και αναμέναμε, αφού οι τόροι θεωρούνται τέλεια αγωγάμοι, «αγκαλιάζουν» τον άνω τόρο σε απόσταση μερικών \AA από αυτόν. Στην πραγματικότητα ο νανοσωλήνας έχει μία απόληξη που μοιάζει με την παραπάνω, αλλά η τοροειδής επιφάνεια είναι πιο ακανόνιστη. Ενδέχεται επίσης οι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες να παρουσιάζουν κι αυτοί μία κυρτότητα προς την απόληξη και να μην προσεγγίζουν την απόληξη με τελείως κατακόρυφη διεύθυνση. Το βέβαιο είναι πως λόγω του μεταλλικού χαρακτήρα των νανοσωλήνων οι γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου καταλήγουν κάθετα σε αυτούς κι έτσι μπορούμε με πολύ καλή προσέγγιση να θεωρήσουμε πως τα ηλεκτρόνια που εξέρχονται από τους νανοσωλήνες εισέρχονται στην κλασσικά απαγορευμένη περιοχή κάθετα, καθώς αυτή ξεκινά ακριβώς πάνω (λιγότερο από ένα \AA) από την απόληξη του νανοσωλήνα.

Έτσι μπορούμε να πούμε πως η επόμενη εικόνα αντιπροσωπεύει την απόληξη του νανοσωλήνα στη μοντελοποίηση που κάνουμε:



Σχήμα 7.7

Θεωρούμε όμως πως ανεξάρτητα από τη θέση του κάθε μονοτοιχωματικού νανοσωλήνα, τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται κατά τη διεύθυνση του k_y από το εσωτερικό του προσπίπτουν κάθετα στην κλασσικά απαγορευμένη περιοχή.

Ο κάθε νανοσωλήνας θεωρούμε ότι εκπέμπει στο πάχος του. Πχ. Ο νανοσωλήνας (140,140) που βρίσκεται μεταξύ $\rho=9.422\text{nm}$ και $\rho=9.565\text{nm}$ εκπέμπει σε εύρος γωνιών μεταξύ $\theta=0.6$ και $\theta=0.7\text{rad}$. Ο νανοσωλήνας (135,135) που βρίσκεται μεταξύ $\rho=9.084\text{nm}$ και $\rho=9.226\text{nm}$ εκπέμπει σε εύρος γωνιών μεταξύ $\theta=0.81$ και $\theta=0.89\text{rad}$ κοκ. Από τα κενά διαστήματα

μεταξύ των νανοσωλήνων θεωρούμε πως δεν μπορούν να εκπεμφθούν ηλεκτρόνια.

Συνοψίζοντας όλα τα συμπεράσματα αυτής της ενότητας έχουμε:

Για έναν νανοσωλήνα η πυκνότητα του ρεύματος που εκπέμπει υπολογίζεται βάσει της σχέσης (7.25) σε μηδενική θερμοκρασία:

$$J(V_{appl}, 0) = (-e) \sum_q \int_{E_F-1}^{E_F} \frac{1}{2} \cdot \rho_q(E) v_{ky}(E, q) D(E, q, \theta, V_{appl}) dE$$

Η παραπάνω σχέση μας δίνει επιφανειακή και όχι χωρική πυκνότητα ρεύματος, αφού για να καταλήξουμε σε αυτή τη σχέση θεωρήσαμε ένα νανοσωλήνα μηδενικού πάχους και η πυκνότητα καταστάσεων είναι ανά μονάδα επιφάνειας [16]. Εμείς όμως θεωρούμε τελικά πως ένας νανοσωλήνας έχει πάχος $w = 0.142 \text{ nm}$ και εκπέμπει σε ένα γωνιακό εύρος $\Delta\theta$ το οποίο αντιστοιχεί σε αυτό το πάχος. Το πάχος αυτό αντιστοιχίζεται σε καμπύλη εκπομπής

$$\int_{\Delta\theta} r d\theta$$

του νανοσωλήνα, όπως φαίνεται και στο σχήμα 7.8. Η επιφάνεια εκπομπής είναι

λοιπόν μια λωρίδα πάχους $\int_{\Delta\theta} r d\theta$ πάνω στην επιφάνεια του τόρου. Η συνολική επιφάνεια εκπομπής προκύπτει από τη γεωμετρία του τόρου: $\int_{\Delta\theta} 2\pi(R - w/2 + r \cos\theta) r d\theta$. Πρόκειται

για ένα δακτύλιο πάχους $\int_{\Delta\theta} r d\theta$. Άρα λοιπόν οι νανοσωλήνες θεωρούμε πως έχουν πάχος Δw , το οποίο αντιστοιχίζεται σε μία «ενεργή», δηλαδή εκπέμπουσα επιφάνεια

$\int_{\Delta\theta} 2\pi(R - w/2 + r \cos\theta) r d\theta$, η οποία διαφέρει για κάθε νανοσωλήνα ανάλογα με τη θέση του. Το $\Delta\theta$ οριοθετείται από τα θ_1 και θ_2 για ένα νανοσωλήνα(n,n):

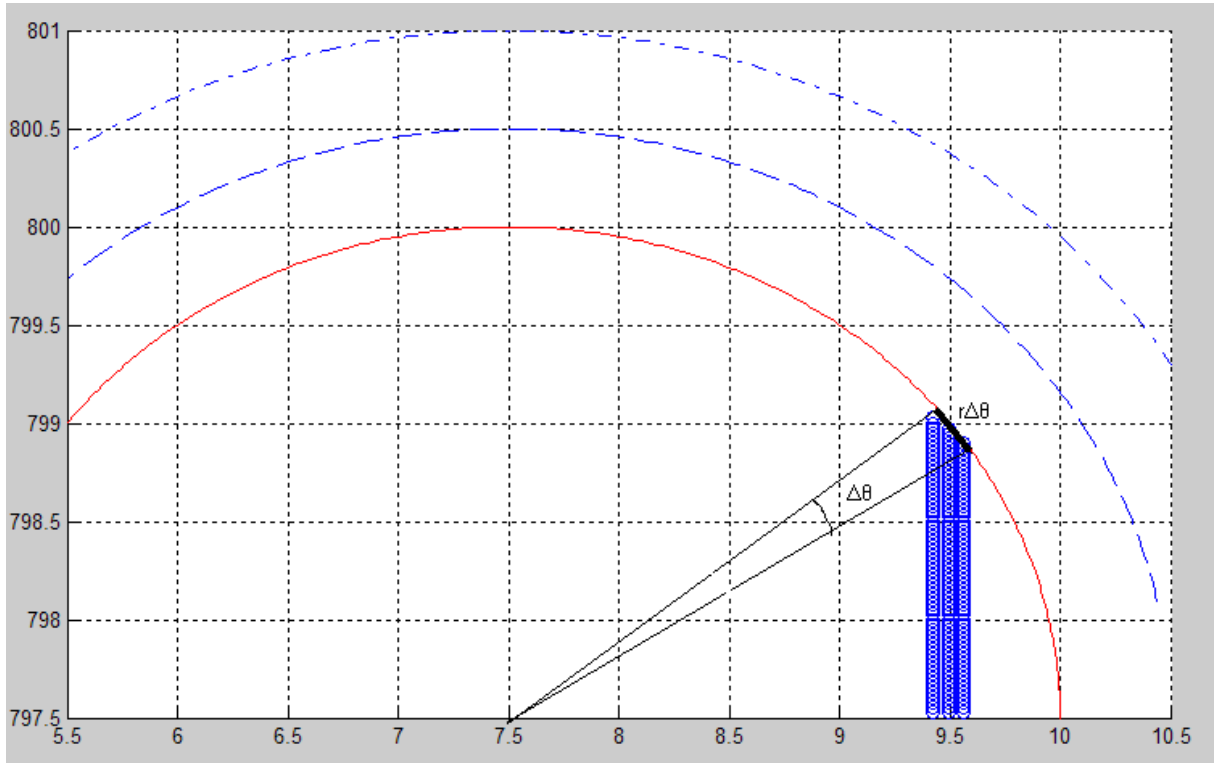
$$\Delta\theta(n, n) = |\theta_2(n, n) - \theta_1(n, n)| = \left| \cos^{-1} \left[\frac{(\sqrt{3}) a n / 2\pi - (R - w/2) + 0.071}{r} \right] \right. \\ \left. - \cos^{-1} \left[\frac{(\sqrt{3}) a n / 2\pi - (R - w/2) - 0.071}{r} \right] \right|$$

Πάνω σε αυτή την επιφάνεια υπολογίζουμε το ρεύμα που εκπέμπει ένας νανοσωλήνας

πάχους w , κι έτσι αυτός θεωρούμε πως έχει «ενεργό» πάχος $\int_{\Delta\theta} r d\theta = r \Delta\theta$. Έτσι

μπορούμε να διαιρέσουμε την επιφανειακή πυκνότητα καταστάσεων με αυτό το ενεργό πάχος, και να τη μετατρέψουμε σε χωρική. Στη συνέχεια μπορούμε να ολοκληρώσουμε πάνω σε αυτή την επιφάνεια την, χωρική πλέον, πυκνότητα ρεύματος και να πάρουμε το ρεύμα που εκπέμπει ο νανοσωλήνας:

$$I(V_{appl}, 0, \Delta\theta) = e \frac{\int_{E_F-1}^{E_F} \frac{1}{2} \cdot \rho_q(E) v_{ky}(E, q) T(E, q, \theta, V_{appl}) dE 2\pi (R - w/2 + r \cos\theta) r d\theta}{r \Delta\theta} \quad (7.28)$$



Σχήμα 7.8

Για να βρούμε το ρεύμα εκπομπής του νανοσωλήνα συνολικά δεν έχουμε παρά να αθροίσουμε τα ρεύματα που εκπέμπει ο κάθε νανοσωλήνας.

Τελικά το ρεύμα εκπομπής ισούται με:

$$I(V_{appl}, 0) = \sum_{i=1}^{i=15} I_i(V_{appl}, 0, \Delta\theta_i) \quad (7.29)$$

Το άθροισμα γίνεται σε όλους τους νανοσωλήνες. Η παραπάνω σχέση μας δίνει το συνολικό ρεύμα που εκπέμπεται από ένα πολυτοιχωματικό νανοσωλήνα πάχους $w=5\text{nm}$, εξωτερικής ακτίνας $R=10\text{nm}$ και ύψους $h=0.8\mu\text{m}$, ο οποίος δομείται από 15 armchair νανοσωλήνες.

Ένας άλλος πιο απλός και άμεσος τρόπος να υπολογίσουμε το ρεύμα είναι να θεωρήσουμε πως όντως οι νανοσωλήνες έχουν μηδενικό πάχος. Έτσι μπορούμε να θεωρήσουμε τους νανοσωλήνες(n,n) φύλλα μηδενικού πάχους, τοποθετημένα στο κέντρο τους:

$$r_i(n, n) = \frac{\sqrt{3} a n}{2\pi} \quad \text{που εκπέμπουν υπό γωνία} \quad \theta(n, n) = \cos^{-1} \left[\frac{\sqrt{3} a n / 2\pi - (R - w/2)}{r} \right]$$

Το ρεύμα που εκπέμπουν μπορεί να υπολογιστεί εύκολα, ολοκληρώνοντας την επιφανειακή πυκνότητα του ρεύματος πάνω στην εκπέμπουσα καμπύλη, την περίμετρο δηλαδή του «φύλλου». Η ολοκλήρωση εκφυλίζεται σε έναν πολλαπλασιασμό λόγω της κυλινδρικής συμμετρίας:

$$I(V_{appl}, 0, \theta) = e \int_{E_F-1}^{E_F} \frac{1}{2} \cdot \rho_q(E) v_{ky}(E, q) D(E, q, \theta, V_{appl}) dE_y \cdot 2\pi r_t(n, n) \quad (7.30)$$

και σε θερμοκρασία T:

$$I(V_{appl}, T, \theta) = e \int_{E_F-1}^{E_F+1} \frac{1}{2} \cdot \rho_q(E) v_{ky}(E, q) f(E, T) D(E, q, \theta, V_{appl}) dE_y \cdot 2\pi r_t(n, n) \quad (7.31)$$

Στους παρακάτω πίνακες δίνουμε τα αποτελέσματα για το ρεύμα κάθε μονοτοιχωματικού νανοσωλήνα συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης σε μηδενική θερμοκρασία. Οι υπολογισμοί γίνονται με βάση τις σχέσεις (7.29) και (7.30), δηλαδή θεωρώντας πως ο κάθε νανοσωλήνας εκπέμπει επιφανειακό ρεύμα. Επίσης δίνουμε το συνολικό εκπεμπόμενο ρεύμα σε θερμοκρασία T=0 και T=300K.

V=400V	T=0 Kelvin
νανοσωλήνας(n,n)	Ρεύμα(A)
70	0,00E+000
75	0,00E+000
80	0,00E+000
85	0,00E+000
90	0,00E+000
95	0,00E+000
100	0,00E+000
105	0,00E+000
110	7,38E-021
115	1,01E-019
120	2,31E-019
125	1,90E-018
130	5,06E-018
135	7,55E-018
140	5,23E-018
145	2,28E-019
Συνολικό ρεύμα	2,02E-017

V=450V	T=0 Kelvin
νανοσωλήνας(n,n)	Ρεύμα(A)
70	0,00E+000
75	0,00E+000
80	0,00E+000
85	0,00E+000
90	0,00E+000
95	0,00E+000
100	5,76E-021
105	2,83E-019
110	3,36E-018
115	2,89E-017
120	1,41E-016
125	4,44E-016
130	9,63E-016
135	1,37E-015
140	1,08E-015
145	1,74E-016
Συνολικό ρεύμα	4,20E-015

V=500V		T=0 Kelvin	
νανοσωλήνας(n,n)		Ρεύμα(A)	
70		0,00E+000	
75		0,00E+000	
80		0,00E+000	
85		0,00E+000	
90		0,00E+000	
95		2,40E-020	
100		1,24E-018	
105		3,54E-017	
110		3,61E-016	
115		2,08E-015	
120		7,95E-015	
125		2,16E-014	
130		4,26E-014	
135		5,93E-014	
140		4,93E-014	
145		1,10E-014	
Συνολικό ρεύμα		1,94E-013	

V=550V		T=0 Kelvin	
νανοσωλήνας(n,n)		Ρεύμα(A)	
70		0,00E+000	
75		0,00E+000	
80		0,00E+000	
85		0,00E+000	
90		1,06E-020	
95		2,22E-018	
100		1,08E-016	
105		1,58E-015	
110		1,18E-014	
115		5,57E-014	
120		1,84E-013	
125		4,49E-013	
130		8,31E-013	
135		1,13E-012	
140		9,84E-013	
145		2,73E-013	
Συνολικό ρεύμα		3,92E-012	

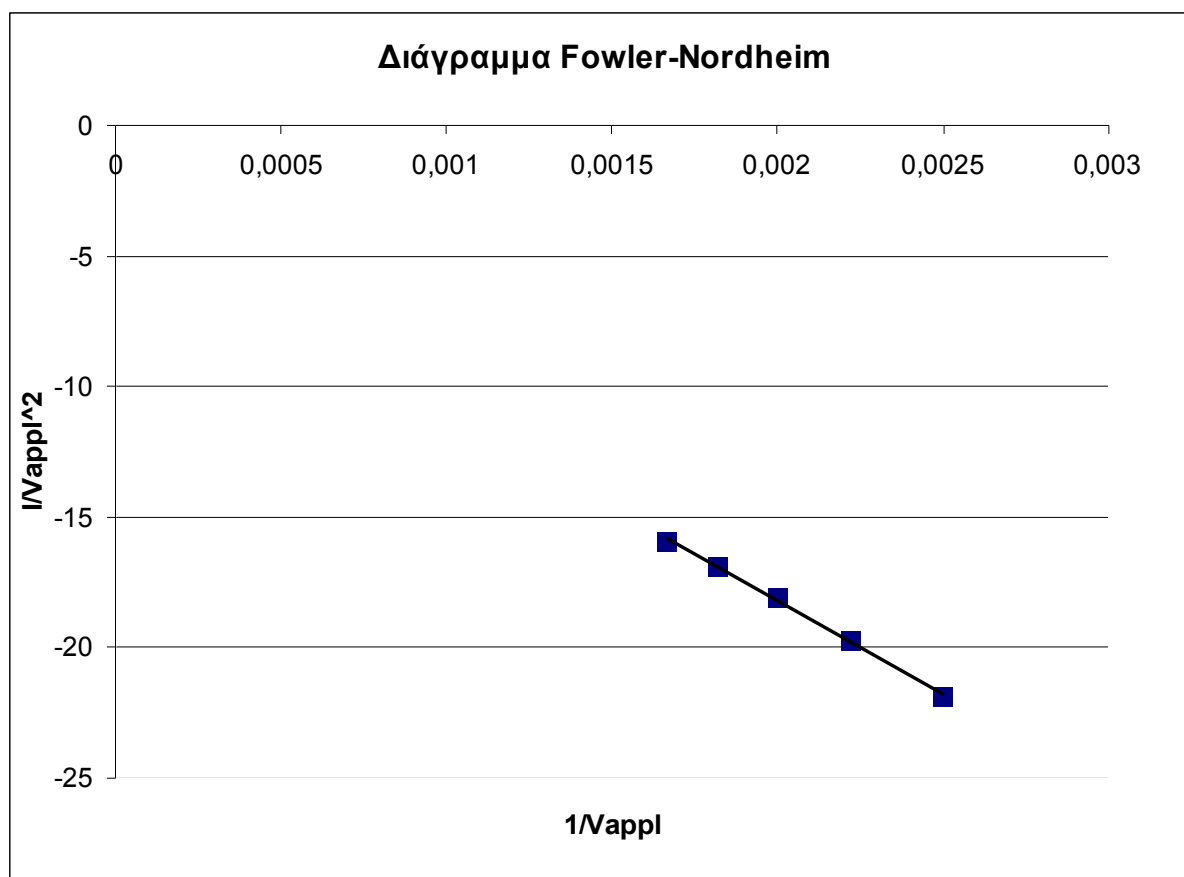
V=600V		T=0 Kelvin	
νανοσωλήνας(n,n)		Ρεύμα	
75		0,00E+000	
75		0,00E+000	
80		0,00E+000	
85		0,00E+000	
90		4,69E-019	
95		1,09E-016	
100		2,92E-015	
105		3,71E-014	
110		1,93E-013	
115		7,85E-013	
120		2,32E-012	
125		5,24E-012	
130		9,22E-012	
135		1,23E-011	
140		1,11E-011	
145		3,60E-012	
Συνολικό ρεύμα		4,48E-011	

Συνολικό εκπεμπόμενο ρεύμα Από τον πολυτοιχωματικό Νανοσωλήνα		
	T=0 Kelvin	T=300Kelvin
V=400V	2,02E-17	2,49E-17
V=450V	4,20E-15	4,64E-15
V=500V	1,94E-13	2,07E-13
V=550V	3,92E-12	4,10E-12
V=600V	4,48E-11	4,62E-11

7.4 Διαγράμματα Fowler-Nordheim και συμπεράσματα

Από τους πίνακες που δίνουν το ρεύμα που εκπέμπει ο κάθε νανοσωλήνας παρατηρούμε ότι για κάθε εφαρμοζόμενη τάση οι 6 εξωτερικοί νανοσωλήνες ((120,120)...(145,145)) εκπέμπουν πάνω από το 97% του συνολικού ρεύματος και είναι αυτοί που καθορίζουν την τάξη μεγέθους του εκπεμπόμενου ρεύματος. Αυτό ήταν αναμενόμενο λόγω της γωνιακής εξάρτησης του συντελεστή διέλευσης που μελετήσαμε στο 6ο κεφάλαιο.

Στο παρακάτω γράφημα δίνουμε το διάγραμμα Fowler-Nordheim για $T=0$ Kelvin, όπως αυτό προκύπτει από τους υπολογισμούς.



Σχήμα 7.10

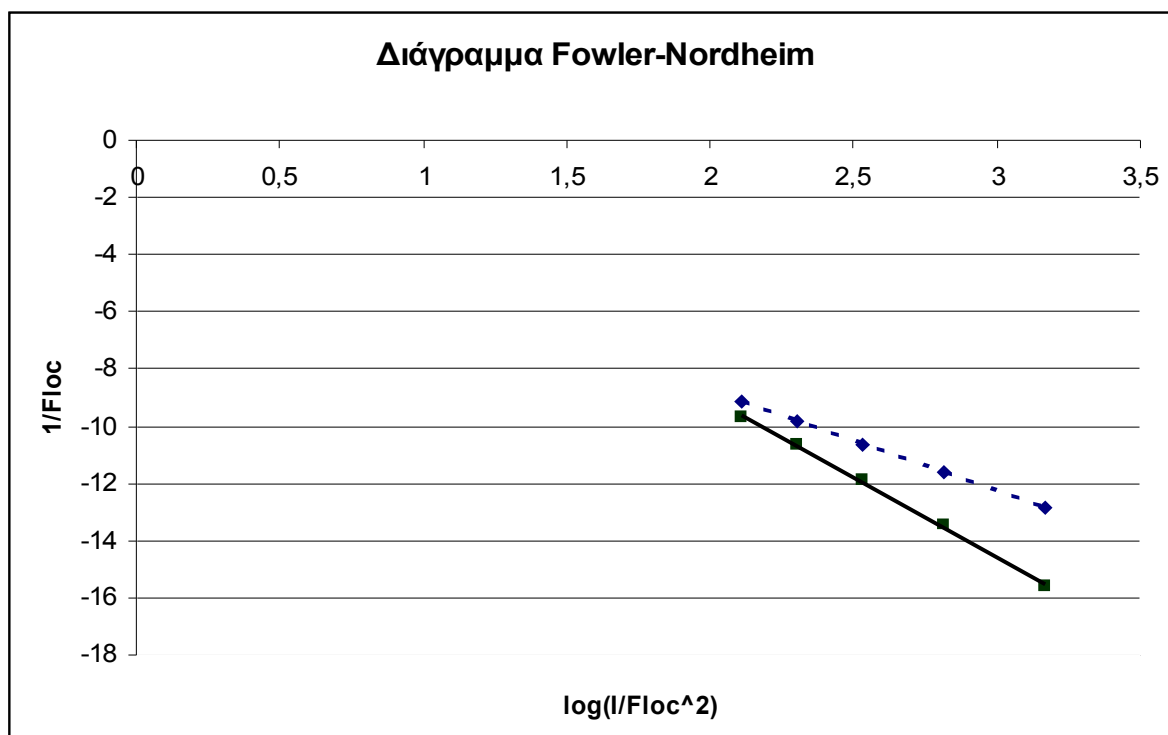
Παρατηρούμε πως ο νόμος Fowler-Nordheim ικανοποιείται και εδώ. Βέβαια, στην περίπτωση των νανοσωλήνων, το διάγραμμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να εξαχθούν τα συμπεράσματα (πχ. για το έργο εξόδου) που εξάγονται σε εκπομπή από πρακτικά άπειρα αγωγήματα επίπεδα[19].

Να τονίσουμε πως οι υπολογισμοί έγιναν και με βάση τις σχέσεις (7.28) και (7.29) και τα αποτελέσματα εμφάνισαν μία απόκλιση μικρότερη από 2%, γεγονός που δείχνει πως δεν έχει μεγάλη σημασία πόσο πάχος θεωρούμε πως έχει ένας μονοτοιχωματικός νανοσωλήνας.

Το ερώτημα που παραμένει ανοιχτό είναι, πόσο επηρεάζεται το πεδίο κοντά στην απόληξη

του νανοσωλήνα από τη σχετικά μεγάλη απόσταση μεταξύ διαδοχικών μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων (~0.334nm). Δηλαδή, η εσωτερική δομή του πολυτοιχωματικού νανοσωλήνα και η σχετικά μεγάλη απόσταση μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων αναμένεται να αλλοιώσει το πεδίο, και αυτό να μην είναι όπως γύρω από ένα τέλεια αγωγίμο τοροειδές.

Στο παρακάτω γράφημα(σχήμα 7.11) έχει σχεδιαστεί με τη συνεχή γραμμή ξανά το διάγραμμα Fowler-Nordheim από υπολογισμούς που έγιναν για θερμοκρασία T=300K.



Σχήμα 7.11

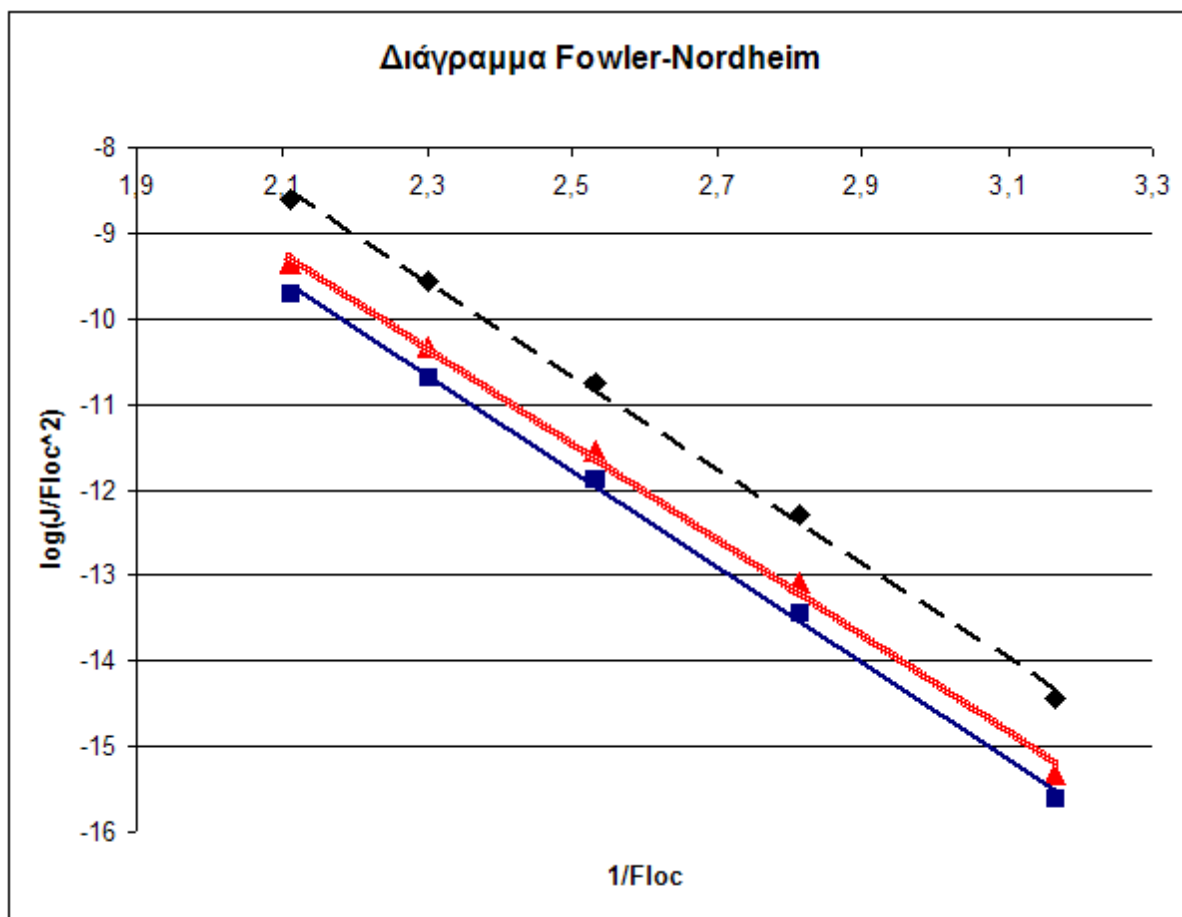
Ως F_{loc} ορίζεται το μέγιστο τοπικό πεδίο $F_{loc} = \frac{V_{appl}}{(10\mu m)} \cdot \beta$, όπου $\beta=79$ ο συντελεστής ενίσχυσης. Η κλίση της ευθείας υπολογίζεται -5.975. Αν χρησιμοποιήσουμε τη σχέση (3.28) για να εξάγουμε το έργο εξόδου, αυτό προκύπτει γύρω στα 4.2eV, ενώ η πραγματική τιμή του είναι 5.25eV. Αυτή η απόκλιση είναι αναμενόμενη, αφού η σχέση (3.28) έχει προκύψει για εκπομπή από άπειρο τέλεια αγωγίμο επίπεδο, με ομοιόμορφο πεδίο και με χρήση του μοντέλου των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Στη διάταξη που μελετούμε όμως, η ένταση του πεδίου μειώνεται όπως απομακρυνόμαστε από το νανοσωλήνα και μεταβάλλεται με τη γωνία. Επίσης έχουμε εκπομπή από μία τοροειδή επιφάνεια και όχι από άπειρο επίπεδο και δεν χρησιμοποιούμε το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα σημαντικό διότι μελετούμε νανοσωλήνες, που είναι περιορισμένοι στη μία διάσταση και οι ηλεκτρονικές τους ιδιότητες αλλάζουν ανάλογα με το είδος του νανοσωλήνα και δε

μελετούμε ένα μέταλλο, όπου ενδέχεται να περιγράφεται από το μοντέλο των σχεδόν ελεύθερων ηλεκτρονίων με καλή προσέγγιση.

Να σημειώσουμε εδώ πως και σε πειράματα που έχουν διεξαχθεί με ελλειψοειδή νανοκρύσταλλο άνθρακα[19], το έργο εξόδου με χρήση της σχέσης (3.28) προέκυψε μικρότερο του πραγματικού.

Στο σχήμα 7.11 έχουμε σχεδιάσει με διακεκομμένη γραμμή την ευθεία Fowler-Nordheim, όπως αυτή προκύπτει με την απευθείας εφαρμογή της σχέσης (3.27), όπου έχουμε αντικαταστήσει την επιφάνεια A , με την άνω επιφάνεια του τόρου, που μπορεί να θεωρηθεί εδώ η επιφάνεια εκπομπής. Προφανώς από αυτή τη γραφική δεν αναμένουμε να εξάγουμε χρήσιμα συμπεράσματα, αφού περιγράφει εκπομπή πεδίου από άπειρη επιφάνεια μετάλλου και με την παραδοχή του μοντέλου των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Τόσο η κλίση, όσο και το σημείο τομής του κάθετου άξονα των δύο ευθειών διαφέρουν. Η μόνη ενδιαφέρουσα παρατήρηση που προκύπτει από την εξίσωση (3.25) είναι πως αυτή προβλέπει πως το εκπεμπόμενο ρεύμα είναι σε πρώτη προσέγγιση ανεξάρτητο από τη θερμοκρασία για χαμηλές θερμοκρασίες, και αυτό ισχύει και στην εκπομπή από νανοσωλήνες, αφού το υπολογιζόμενο ρεύμα για $T=300\text{K}$ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με αυτό για $T=0\text{K}$.

Αντίθετα το παρακάτω διάγραμμα μάς επιτρέπει κάποιες ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις.



Σχήμα 7.12

Εδώ με τη συνεχή γραμμή ενώνουμε πάλι τα σημεία που προκύπτουν από τους υπολογισμούς για $T=300K$. Με τη διακεκομμένη γραμμή έχουμε σχεδιάσει τα αποτελέσματα που προκύπτουν χρησιμοποιώντας το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων για να περιγράψουμε τους μονοτοιχωματικούς νανοσωλήνες. Θεωρούμε δηλαδή κάθε μονοτοιχωματικό νανοσωλήνα δισδιάστατο κρύσταλλο, τα ηλεκτρόνια του οποίου θεωρούνται ένα αέριο ελεύθερων ηλεκτρονίων. Το συνολικό ρεύμα υπολογίζεται ως το άθροισμα του ρεύματος που εκπέμπουν οι 15 μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες της διάταξης.

Με την αχνή και παχιά γραμμή έχουμε σχεδιάσει τα αποτελέσματα που προκύπτουν θεωρώντας τον κυλινδρικό φλοιό ενιαίο μεταλλικό κρύσταλλο που περιγράφεται από το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων. Δηλαδή παρακάμπτουμε τόσο τη δομή του πολυτοιχωματικού νανοσωλήνα όσο και τις ενεργειακές ζώνες των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων που τον αποτελούν και θεωρούμε τον κυλινδρικό φλοιό τρισδιάστατο μέταλλο που εκπέμπει χωρικό ρεύμα από την τοροειδή απόληξή του.

Όπως φαίνεται καθαρά στο παραπάνω διάγραμμα οι 3 ευθείες έχουν την ίδια κλίση. Από αυτό συμπεραίνουμε πως το $\log(I/F^2)$ αυξάνεται γραμμικά με το $1/F$ σε εκπομπή πεδίου από ένα κυλινδρικό φλοιό ανεξάρτητα από τις ενεργειακές ζώνες και τη δομή του

υλικού-αρκεί αυτό να είναι μεταλλικό φυσικά. Φαίνεται πως το εκπεμπόμενο ρεύμα περιγράφεται κι εδώ από μία σχέση της μορφής $I \approx A \cdot F^2 \exp\left(-\frac{B}{F}\right)$ όπως και στην εκπομπή πεδίου από επίπεδο, όπου το A εξαρτάται από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού και το B από τη γεωμετρία της διάταξης. Με διαφορετικά λόγια, ο εκθετικός όρος περιλαμβάνει μόνο εξάρτηση από τη γεωμετρία και το εφαρμοζόμενο πεδίο και μπορεί να αναγνωριστεί έτσι ως ο συντελεστής διέλευσης. Το ρεύμα φαίνεται λοιπόν να προκύπτει ως ένα γινόμενο ενός όρου που εξαρτάται από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες του υλικού και του συντελεστή διέλευσης. Αυτό χρίζει σίγουρα περαιτέρω διερεύνησης, αφού δεν είναι καθόλου προφανές. Άλλωστε, η περίπτωση εκπομπής από ένα ελλειψοειδές με σφαιρική απόληξη έχει μελετηθεί θεωρητικά και η καμπύλη Fowler-Nordheim δεν προκύπτει ευθεία[19]. Τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης ανάλυσης δεν φαίνεται να συσχετίζονται καθόλου με αυτά της συγκεκριμένης εργασίας παρά την φαινομενική ομοιότητα στη γεωμετρία των δύο διατάξεων. Πειραματικά αποτελέσματα όμως δείχνουν συμφωνία με τη μελέτη. Στο [26] αναφέρεται πως ο νόμος Fowler-Nordheim για εκπομπή ηλεκτρονίων από νανοσωλήνες άνθρακα ικανοποιείται σε μία περιοχή εφαρμοζόμενης τάσης-η οποία δε γίνεται να συσχετιστεί άμεσα με την περιοχή τάσεων που εμείς εξετάζουμε λόγω των διαφορών στη διάταξη-και πως βάσει του διαγράμματος Fowler-Nordheim που προκύπτει πειραματικά, το έργο εξόδου προκύπτει από την κλίση της ευθείας και με χρήση της (3.28) 4.2eV, ακριβώς όσο προβλέψαμε θεωρητικά. Επίσης στο [27] αναφέρεται πως παρατηρήθηκε πειραματικά ότι ο νόμος Fowler-Nordheim ικανοποιείται για εκπομπή ηλεκτρονίων από νανοσωλήνες άνθρακα για πυκνότητα εκπεμπόμενου ρεύματος μέχρι 10 A cm^{-2} περίπου. Οι πυκνότητες ρεύματος που υπολογίζουμε εμείς είναι μέχρι 13.5 A cm^{-2} περίπου. Τέλος, προς το παρόν δεν είναι ακόμη δυνατή ο ακριβής καθορισμός ή η ακριβής γνώση της εσωτερικής δομής των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων που παράγονται εργαστηριακά κι έτσι δεν είναι δυνατόν να δούμε αν επιβεβαιώνεται πειραματικά πλήρως το μοντέλο που περιγράφουμε εδώ.

8 Βιβλιογραφία

- [1] J.W. Mintmire and C.T. White, *Phy. Rev. Lett.* **81**, 2506 (1998)
- [2] C.T. White and J.W. Mintmire, *Nature (London)* **394**, 29 (1998)
- [3] J.W. Mintmire, D.H. Robertson and C.T. White, *J. Phys. Chem. Solids* **54**, 1835 (1993)
- [4] P.R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947)
- [5] P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures New Materials for the Twenty-first Century. Introduction* (pp 1-14), Cambridge University Press, Cambridge, 2001
- [6] P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures New Materials for the Twenty-first Century. Structure* (pp 61-107), Cambridge University Press, Cambridge, 2001
- [7] P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures New Materials for the Twenty-first Century. The physics of nanotubes* (pp 111-151), Cambridge University Press, Cambridge, 2001
- [8] H.C. Rosu, *Elementary Quantum Mechanics. The WKB Method*(pp 75-89), Los Alamos Electronic ArXives, available at <http://lanl.arxiv.org/abs/physics/0004072>, 2000
- [9] Ε.Μ.Κυριακόπουλος, *Κβαντομηχανική. Μονοδιάστατα Προβλήματα*(pp 135-194), Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2004
- [10] B.Das and J. Mahanty, *Phys. Rev. B* **36**, 898 (1987)
- [11] Σ.Η. Παπαδόπουλος, *Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος Ι, 3η Έκδοση. Το Μοντέλο των Ελεύθερων Ηλεκτρονίων στα Μέταλλα* (pp, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2003
- [12] Σ.Η. Παπαδόπουλος, *Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος Ι, 3η Έκδοση. Κρυσταλλικές Δομές* (pp 47-82), Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2003
- [13] Σ.Η. Παπαδόπουλος, *Φυσική Στερεάς Κατάστασης, Τόμος Ι, 3η Έκδοση. Ηλεκτρόνια σε Τέλειο Κρυσταλλικό Πλέγμα, Ενεργειακές Ζώνες στα Στερεά* (pp 87-138), Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2003
- [14] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics, 7th Edition. Fermi Surfaces and Metals*(pp 233-269), John Wiley & Sons, 1996
- [15] U. Mizutani, *Introduction to the Electron Theory of Metals. Electronic transport properties in periodic systems*(pp 249-291), Cambridge University Press, Cambridge, 2001
- [16] Ι.Α. Βομβορίδης, *Ηλεκτρομαγνητικά Πεδία Μέρος Α. Κατανομές Ηλεκτρικού Πεδίου και Ρεύματος* (pp 21-33), Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2003
- [17] Ι.Α. Βομβορίδης, *Ηλεκτρομαγνητικά Πεδία Μέρος Β. Κατοπτρισμός* (pp 6.44-6.108), Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, 2001
- [18] S.O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices. Modern Theory of Metals* (pp 241-315), McGraw-Hill, 2001
- [18] A. Modinos. *Field, Thermionic, and Secondary Electron Emission Spectroscopy. Electronic Emission from Free-Electron Metal* (pp1-31), Plenum Press, New York, 1984
- [19] C.J. Edgcombe, *Philosophical Magazine B* **82**, 1009 (2002)
- [20] G.C. Kokkorakis, J.A. Roumeliotis and J.P. Xanthakis, *J. Appl. Phys.* **95**, 1468 (2004)
- [21] G.C. Kokkorakis, A. Modinos and J.P. Xanthakis, *J. Appl. Phys.* **91**,4580 (2002)
- [22] S.C. C. Chapra and R.P. Canale, *Numerical Methods for Engineers, 4th Edition. Runge-Kutta Methods*(pp 701-716), McGraw-Hill, 2002

- [23] N. de Jonge, Y. Lamy, K. Schoots and T. H. Oosterkamp, *Nature* **420**, 393 (2002)
- [24] R.F. Klie, D. Ciuparu, L. Pfefferle and Y. Zhu, *Carbon* **42**, 1953 (2004)
- [25] L. Kapur and R. Peierls, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **163**,606 (1937)
- [26] Philip G. Collins and A. Zettl, *Appl. Phys. Lett.* **69**,13 (1996)
- [27] Jean-Marc Bonard, Jean-Paul Salvetat, Thomas Stöckli, László Forró and André Châtelain, *Proc. Sixth Foresight Conference on Molecular Nanotechnology*
- [28] R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, 'Electronic structure of double-layer graphene tubules', *J. Appl. Physics* **73**,494 (1993)
- [29] J.C. Charlier and J.P. Michenaud, 'Energetics of multilayered carbon tubules', *Phys. Rev. Lett.* **70**,1858(1993)
- [30] P. Lambin, L. Phillippe, J.C. Charlier and J.P. Michenaud, 'Electronic band structure of multilayered carbon tubules', *Comp. Mat. Sci.* **2**,350 (1994)

Παράρτημα

***Προγράμματα αριθμητικών υπολογισμών και γραφικών
παραστάσεων σε Matlab***

I. Υπολογισμός πυκνότητας καταστάσεων γύρω από την ενέργεια Fermi για amchair νανοσωλήνα(n,n) στην ενέργεια E. Σύμφωνα με τη σχέση 5.61. Χρησιμοποιείται για την γραφική παράσταση 5.20

```
function y=DOS_sep(E,n)
    L=3*n/pi;
    Eton=L*E/2.5;
    y=1/(L*2.5)*ScaledDOS_sep(Eton);

function U=ScaledDOS_sep0(Eton)
    A=0;
    for mton=-1000:1000
        emton=3*mton;
        A=A+(8/(pi^2*0.246^2))*giton(Eton,emton);
    end
    U=A;

function g=giton(Eton,emton)
    if abs(Eton)>abs(emton)
        g=abs(Eton)./sqrt(Eton.^2-emton.^2);
    elseif abs(Eton)<abs(emton)
        g=0;
    else
        g=abs(Eton)./sqrt((abs(Eton)+0.0005).^2-emton.^2);
    end
```


II. Υπολογισμός ισοδυναμικών γραμμών γύρω από την απόληξη του ναοσωλήνα ακτίνας R_{meg} , πάχους R για εφαρμοζόμενη τάση V . Για $k=0$ παίρνουμε το πεδίο χωρίς καθρεπτισμό(Σχήμα 6.2), για $k=1$ παίρνουμε το πεδίο με καθρεπτισμό από παρεμβολή σφαίρας-επιπέδου(Σχήμα 6.5)

```
function v=v_sep(R,V,Rmeg,k)
y=-R*3:R/1000:R*3;
x=0.0:R/1000:R*3;
theta=0:0.01:pi;
yb=R*cos(theta);
xb=R*sin(theta);
plot(yb,xb,'--');
hold on;
[Y,X]=meshgrid(y,x);
nx=length(x);
ny=length(y);
f=zeros(nx,ny);
for ro=1:nx
    for co=1:ny
        if sqrt(x(ro)^2+y(co)^2)<=(R+R/25) | sqrt(x(ro)^2+y(co)^2)>3*R
            f(ro,co)=0;
        else
            if k=1
                f(ro,co)=-10.75+16-V*Rmeg*psi(x(ro),y(co),R)
*c(x(ro),y(co),R)-0.5*ima(x(ro),y(co),R)-0.5*ima2(x(ro),y(co),R);
            else
                f(ro,co)=-10.75+16V-V*Rmeg*psi(x(ro),y(co),R)
*c(x(ro),y(co),R);
            end
        end
    end
end

hold on
C=contour(Y,X,f,50);
clabel(C);

function i=ima2(x,y,R)
i=0.72*R/(x^2+y^2-R^2);

function i=ima(x,y,R)
i=0.36/(sqrt(x^2+y^2)-R);

function yi=psi(x,y,R)
yi=-4.63*0.0001*(x^2+y^2)/R^2 +2.75*0.001*sqrt(x^2+y^2)/R-2.27*0.001;

function c=c(x,y,R)
c=cos(0.671*(the(x,y)-thm(x,y,R)));

function tm=thm(x,y,R)
tm=0.08*sqrt(x^2+y^2)/R+0.6614;

function te=the(x,y)
if y>=0.001
    te=atan(x/y);
elseif y<=-0.001
    te=pi+atan(x/y);
else
    te=pi/2;
end
```

III. Υπολογισμός δυναμικής ενέργειας κατά την ακτινική διεύθυνση, σε γωνία θ , για εφαρμοζόμενη τάση v_{app1} , νανοσωλήνα εξωτερικής ακτίνας R_{meg} και πάχους $2 \cdot R$, απουσία καθρεπτισμού. Χρησιμοποιήθηκε για τα γραφήματα του σχήματος 6.4.

```
function v=vrad_sep0(theta,vapp1,R,Rmeg)
ya=(R+R/100)*cos(theta)
xa=(R+R/100)*sin(theta)
for i=1:R*1000
    yb=ya+i/1000*cos(theta);
    xb=xa+i/1000*sin(theta);
    r(i+1)=sqrt(xb^2+yb^2);
    f(i+1)=-10.75+16-vapp1*Rmeg*psi(xb,yb,R)*c(xb,yb,R);
end
hold on
r(1)=R;
f(1)=0;
plot(r,f,'-.');
grid;

function i=ima2(x,y,R)
i=0.72*R/(x^2+y^2-R^2);

function i=ima(x,y,R)
i=0.36/(sqrt(x^2+y^2)-R);

function yi=psi(x,y,R)
yi=-4.63*0.0001*(x^2+y^2)/R^2 +2.75*0.001*sqrt(x^2+y^2)/R-2.27*0.001;

function c=c(x,y,R)
c=cos(0.671*(the(x,y)-thm(x,y,R)));

function tm=thm(x,y,R)
tm=0.08*sqrt(x^2+y^2)/R+0.6614;

function te=the(x,y)
if y>=0.001
    te=atan(x/y);
elseif y<=-0.001
    te=pi+atan(x/y);
else
    te=pi/2;
end
```

IV. Υπολογισμός δυναμικής ενέργειας κατά την ακτινική διεύθυνση, σε γωνία θ , για εφαρμοζόμενη τάση v_{app1} , νανοσωλήνα εξωτερικής ακτίνας R_{meg} και πάχους $2 \cdot R$. Καθρεπτισμός από επίπεδο. Χρησιμοποιήθηκε για τα γραφήματα του σχήματος 6.4.

```
function v=vrad_sep1(theta,vapp1,R,Rmeg)
ya=(R+R/100)*cos(theta)
xa=(R+R/100)*sin(theta)
for i=1:R*1000
    yb=ya+i/1000*cos(theta);
    xb=xa+i/1000*sin(theta);
    r(i)=sqrt(xb^2+yb^2);
    f(i)=-10.75+16-vapp1*Rmeg*psi(xb,yb,R)*c(xb,yb,R)-ima(xb,yb,R);
end
hold on
plot(r,f,'--');
grid;

function i=ima2(x,y,R)
i=0.72*R/(x^2+y^2-R^2);

function i=ima(x,y,R)
i=0.36/(sqrt(x^2+y^2)-R);

function yi=psi(x,y,R)
yi=-4.63*0.0001*(x^2+y^2)/R^2 +2.75*0.001*sqrt(x^2+y^2)/R-2.27*0.001;

function c=c(x,y,R)
c=cos(0.671*(the(x,y)-thm(x,y,R)));

function tm=thm(x,y,R)
tm=0.08*sqrt(x^2+y^2)/R+0.6614;

function te=the(x,y)
if y>=0.001
    te=atan(x/y);
elseif y<=-0.001
    te=pi+atan(x/y);
else
    te=pi/2;
end
```

V. Υπολογισμός δυναμικής ενέργειας κατά την ακτινική διεύθυνση, σε γωνία θ , για εφαρμοζόμενη τάση v_{app1} , νανοσωλήνα εξωτερικής ακτίνας R_{meg} και πάχους $2 \cdot R$. Καθρεπτισμός από σφαίρα. Χρησιμοποιήθηκε για τα γραφήματα του σχήματος 6.4.

```
function v=vrاد_sep2(theta,vapp1,R,Rmeg)
ya=(R+R/100)*cos(theta)
xa=(R+R/100)*sin(theta)
for i=1:R*1000
    yb=ya+i/1000*cos(theta);
    xb=xa+i/1000*sin(theta);
    r(i)=sqrt(xb^2+yb^2);
    f(i)=-10.75+16-vapp1*Rmeg*psi(xb,yb,R)*c(xb,yb,R)-ima2(xb,yb,R);
end
hold on
plot(r,f);
grid;

function i=ima2(x,y,R)
i=0.72*R/(x^2+y^2-R^2);

function i=ima(x,y,R)
i=0.36/(sqrt(x^2+y^2)-R);

function yi=psi(x,y,R)
yi=-4.63*0.0001*(x^2+y^2)/R^2 +2.75*0.001*sqrt(x^2+y^2)/R-2.27*0.001;

function c=c(x,y,R)
c=cos(0.671*(the(x,y)-thm(x,y,R)));

function tm=thm(x,y,R)
tm=0.08*sqrt(x^2+y^2)/R+0.6614;

function te=the(x,y)
if y>=0.001
    te=atan(x/y);
elseif y<=-0.001
    te=pi+atan(x/y);
else
    te=pi/2;
end
```

VI. Υπολογισμός συντελεστή διέλευσης σε νανοσωλήνα πάχους 5nm και εξωτερικής ακτίνας 10nm για ηλεκτρόνια ενέργειας E σε φάσμα γωνιών $0.2 \leq \theta \leq 2.15$. Εφαρμοζόμενη τάση Vapp. Σχεδιασμός τροχιών ηλεκτρονίων (Σχήμα 6.6)

```
function rg=rg_matlab_sep(Vapp,E)
f6=fopen('rg2intres.txt','wt');
f9=fopen('outcomel_2500.txt','wt');
f10=fopen('excell_2500.txt','wt');
for j=1:40
    th=0.2+(j-1)*0.05;
    i=0;
    fprintf(f6,'th= %10.8f\n',th);
    fprintf(f9,'th= %10.8f\n',th);
    k=12;
    h=0.25/(2*k);
    fprintf(f6,'h=%10.8f\n',h);
    x0=2.53*sin(th);
    fprintf(f6,'initial x=%10.8f \n',x0);
    y10=2.53*cos(th);
    y20=1/tan(th);
    i=i+1;
    x(i)=x0;
    y(i)=y10;
    fprintf(f6,'before the loop, f0= %10.8f \n',f0(x0,y10,Vapp,E));
    while f0(x0,y10,Vapp,E)<0
        y10=y10+h*cos(th);
        i=i+1;
        x(i)=x0;
        y(i)=y10;
    end
    fprintf(f6,'x0=%10.8f f0=%10.8f\n',x0, f0(x0,y10,Vapp,E));
    fprintf(f6,'out of the loo\np ');
    in=sqrt(dvx(x0,y10)^2+dvy(x0,y10)^2);
    sum=0;
    axx=x0;ayy1=y10;ayy2=y20;
    while 1
        flag=0;
        txx=x0;tyy1=y10;tyy2=y20;;
        sum=sum+f3(x0,y10,y20,Vapp,E);
        if sum*h>3.3 flag=1; break, end
        x0=x0+h;
        [y10,y20]=ff4(x0,y10,y20,Vapp,E,h);
        i=i+1;
        x(i)=x0;
        y(i)=y10;
        if f0(x0,y10,Vapp,E)<=0.05 break, end
    end
    fprintf(f6,'x0=%10.8f f0=%10.8f\n',x0, f0(x0,y10,Vapp,E));
    fprintf(f6,'out of the 2nd loop\n ');
    if flag==0
        sum=sum-
0.5*(f3(axx,ayy1,ayy2,Vapp,E)+f3(txx,tyy1,tyy2,Vapp,E));
        sum=sum*h;
        out=sqrt(dvx(x0,y10)^2+dvy(x0,y10)^2);
        trans=sqrt(out/in)*exp(-sum*10.24633176);
    else
        trans=0;sum=sum*h;
    end
    plot(y(1:i),x(1:i),'g');hold on
    fprintf(f6,'iteration %10.8f\n',sum);
    fprintf(f10,' %5.3E \n', trans);
```

```

        z(j)=th;
        w(j)=trans;
        fprintf(f9, 'sum=%10.8f\n', sum);
        fprintf(f9, 'angle=%10.8f\n', atan(x0/y10));
        fprintf(f9, 'x=%10.8f\n', x0);
        fprintf(f9, 'y=%10.8f\n', y10);
        fprintf(f9, 'radius=%10.8f\n', r(x0,y10));
        fprintf(f9, '\n');
        fprintf(f9, '\n');
end
plot(z,w);
grid;
fclose(f6);
fclose(f9);
fclose(f10);
end

function r=r(x,y)
r=sqrt(x^2+y^2);
end

function tm=thm(x,y)
tm=0.032*sqrt(x^2+y^2)+0.6614;
end

function te=the(x,y)
if y>=0.001
    te=atan(x/y);
elseif y<=-0.001
    te=pi+atan(x/y);
else
    te=pi/2;
end
end

function yi=psi(x,y)
yi=-0.7408*0.0001*(x^2+y^2) +1.1*0.001*sqrt(x^2+y^2)-2.27*0.001;
end

function c=c(x,y)
c=cos(0.671*(the(x,y)-thm(x,y)));
end

function s=s(x,y)
s=sin(0.671*(the(x,y)-thm(x,y)));
end

function i=im(x,y)
i=0.36/(r(x,y)-2.5);
end

function i=im2(x,y)
i=1.8/(x^2+y^2-6.25);
end

function v=vo(x,y,Vapp)
v=16-0.5*im(x,y)-0.5*im2(x,y)-10*Vapp*psi(x,y)*c(x,y);
end

function t2=they(x,y)
t2=-x/(r(x,y)^2);
end

```

```

function t1=thex(x,y)
t1=y/(r(x,y)^2);
end

function p1=psix(x,y)
p1=-1.4816*0.0001*x+1.1*0.001*x/r(x,y);
end

function p2=psiy(x,y)
p2=-1.4816*0.0001*y+1.1*0.001*y/r(x,y);
end

function t1=thmx(x,y)
t1=0.032*x/r(x,y);
end

function t2=thmy(x,y)
t2=0.032*y/r(x,y);
end

function d1=dvx(x,y)
d1=psix(x,y)*c(x,y)-psi(x,y)*s(x,y)*0.671*(thex(x,y)-thmx(x,y));
end

function d2=dvy(x,y)
d2=psiy(x,y)*c(x,y)-psi(x,y)*s(x,y)*0.671*(they(x,y)-thmy(x,y));
end

function i1=imx(x,y)
i1=-0.36*x/((r(x,y)-2.5)^2)*r(x,y);
end

function i2=imy(x,y)
i2=-0.36*y/((r(x,y)-2.5)^2)*r(x,y);
end

function i1=im2x(x,y)
i1=-3.6*x/(r(x,y)-6.25);
end

function i2=im2y(x,y)
i2=-3.6*y/(r(x,y)-6.25);
end

function v1=vx(x,y,Vapp)
v1=-0.5*imx(x,y)-0.5*im2x(x,y)-10*Vapp*dvx(x,y);
end

function v2=vy(x,y,Vapp)
v2=-0.5*imy(x,y)-0.5*im2y(x,y)-10*Vapp*dvy(x,y);
end

function f1=f1(y2)
f1=y2;
end

function f2=f2(x,y1,y2,Vapp,E)
f2=-((1+y2^2)/(-10.75+E)+vo(x,y1,Vapp))* (y2*vx(x,y1,Vapp)-
vy(x,y1,Vapp))/2;
end

function f3=f3(x,y1,y2,Vapp,E)
f3=sqrt((vo(x,y1,Vapp)-(10.75+E))*(1+y2^2));

```

```

end

function f0=f0(x,y1,Vapp,E)
f0=- (10.75+E)+vo(x,y1,Vapp);
end

function [y1 y2]=ff4(x0,y10,y20,Vapp,E,h);
[x,Y] = ode45(@f4,[x0 x0+h],[y10 y20]);
y1=Y(end,1);
y2=Y(end,2);
    function dy=f4(x,y)
        dy=zeros(2,1);
        dy(1)=y(2);
        dy(2)=(1+y(2)^2)/(-(10.75+E)+vo(x,y(1),Vapp))*(y(2)*vx(x,y(1),Vapp)-
vy(x,y(1),Vapp))/2;
    end
end

```


VII. Το προηγούμενο πρόγραμμα παραμετροποιημένο ως προς τη γωνία θ . Το χρησιμοποιούμε στον υπολογισμό του ρεύματος, όπως θα φανεί παρακάτω.

```
function rg=rg_mat_par_sep(Vapp,E,th)
    k=12;
    h=0.25/(2*k);
    x0=2.53*sin(th);
    y10=2.53*cos(th);
    y20=1/tan(th);
    while f0(x0,y10,Vapp,E)<0
        x0=x0+h*sin(th);
        y10=y10+h*cos(th);
    end
    in=sqrt(dvx(x0,y10)^2+dvy(x0,y10)^2);
    sum=0;
    axx=x0;ayy1=y10;ayy2=y20;
    while 1
        flag=0;
        txx=x0;tyy1=y10;tyy2=y20;
        sum=sum+f3(x0,y10,y20,Vapp,E);
        if sum*h>3 flag=1; break, end
        x0=x0+h;
        [y10,y20]=ff4(x0,y10,y20,Vapp,E,h);
        if f0(x0,y10,Vapp,E)<=0.05 break, end
    end
    if flag==0
        sum=sum-
0.5*(f3(axx,ayy1,ayy2,Vapp,E)+f3(txx,tyy1,tyy2,Vapp,E));
        sum=sum*h;
        out=sqrt(dvx(x0,y10)^2+dvy(x0,y10)^2);
        trans=sqrt(out/in)*exp(-sum*10.24633176);
    else
        trans=0;sum=sum*h;
    end
    rg=trans;

end

function r=r(x,y)
r=sqrt(x^2+y^2);
end

function tm=thm(x,y)
tm=0.032*sqrt(x^2+y^2)+0.6614;
end

function te=the(x,y)
if y>=0.001
    te=atan(x/y);
elseif y<=-0.001
    te=pi+atan(x/y);
else
    te=pi/2;
end
end

function yi=psi(x,y)
yi=-0.7408*0.0001*(x^2+y^2) +1.1*0.001*sqrt(x^2+y^2)-2.27*0.001;
end

function c=c(x,y)
c=cos(0.671*(the(x,y)-thm(x,y)));
```

```

end

function s=s(x,y)
s=sin(0.671*(thex(x,y)-thm(x,y)));
end

function i=im(x,y)
i=0.36/(r(x,y)-2.5);
end

function i=im2(x,y)
i=1.8/(x^2+y^2-6.25);
end

function v=vo(x,y,Vapp)
v=16-0.5*im(x,y)-0.5*im2(x,y)-10*Vapp*psi(x,y)*c(x,y);
end

function t2=they(x,y)
t2=-x/(r(x,y)^2);
end

function t1=thex(x,y)
t1=y/(r(x,y)^2);
end

function p1=psix(x,y)
p1=-1.4816*0.0001*x+1.1*0.001*x/r(x,y);
end

function p2=psiy(x,y)
p2=-1.4816*0.0001*y+1.1*0.001*y/r(x,y);
end

function t1=thmx(x,y)
t1=0.032*x/r(x,y);
end

function t2=thmy(x,y)
t2=0.032*y/r(x,y);
end

function d1=dvx(x,y)
d1=psix(x,y)*c(x,y)-psi(x,y)*s(x,y)*0.671*(thex(x,y)-thmx(x,y));
end

function d2=dvy(x,y)
d2=psiy(x,y)*c(x,y)-psi(x,y)*s(x,y)*0.671*(they(x,y)-thmy(x,y));
end

function i1=imx(x,y)
i1=-0.36*x/(((r(x,y)-2.5)^2)*r(x,y));
end

function i2=imy(x,y)
i2=-0.36*y/(((r(x,y)-2.5)^2)*r(x,y));
end

function i1=im2x(x,y)
i1=-3.6*x/(r(x,y)-6.25);
end

function i2=im2y(x,y)

```

```

i2=-3.6*y/(r(x,y)-6.25);
end

function v1=vx(x,y,Vapp)
v1=-0.5*imx(x,y)-0.5*im2x(x,y)-10*Vapp*dvx(x,y);
end

function v2=vy(x,y,Vapp)
v2=-0.5*imy(x,y)-0.5*im2y(x,y)-10*Vapp*dvy(x,y);
end

function f1=f1(y2)
f1=y2;
end

function f2=f2(x,y1,y2,Vapp,E)
f2=-((1+y2^2)/(-10.75+E)+vo(x,y1,Vapp))*(y2*vx(x,y1,Vapp)-
vy(x,y1,Vapp))/2;
end

function f3=f3(x,y1,y2,Vapp,E)
f3=sqrt((vo(x,y1,Vapp)-(10.75+E))*(1+y2^2));
end

function f0=f0(x,y1,Vapp,E)
f0=-10.75+E+vo(x,y1,Vapp);
end

function [y1 y2]=ff4(x0,y10,y20,Vapp,E,h);
[x,Y]=ode45(@f4,[x0 x0+h],[y10 y20]);
y1=Y(end,1);
y2=Y(end,2);
    function dy=f4(x,y)
        dy=zeros(2,1);
        dy(1)=y(2);
        dy(2)=(1+y(2)^2)/(-10.75+E+vo(x,y(1),Vapp))*(y(2)*vx(x,y(1),Vapp)-
vy(x,y(1),Vapp))/2;
    end
end

```

VIII. Υπολογισμός ρεύματος από το νανοσωλήνα πάχους $w=5\text{nm}$ και εξωτερικής ακτίνας $R=10\text{nm}$. Η θερμοκρασία είναι 0 Kelvin . Το ρεύμα που εκπέμπει ο κάθε νανοσωλήνας θεωρείται επιφανειακό και ο υπολογισμός γίνεται με βάση τις σχέσεις 7.29 και 7.30.

```
function cur_final2

f1=fopen('results-final-400.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:9
    n=95+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(400,theta,n)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
    fprintf(f1,'angle= %10.8f \n current= %5.3e \n',theta,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-final-450.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:9
    n=95+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5)
    cur=angcur(450,theta,n)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
    fprintf(f1,'angle= %10.8f \n current= %5.3e \n',theta,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-final-500.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:10
    n=90+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(500,theta,n)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
    fprintf(f1,'angle= %10.8f \n current= %5.3e \n',theta,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-final-550.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:11
    n=85+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(550,theta,n)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
    fprintf(f1,'angle= %10.8f \n current= %5.3e \n',theta,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-final-600.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:12
    n=80+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
```

```

        cur=angcur(600,theta,n)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
        fprintf(f1,'angle= %10.8f \n current= %5.3e \n',theta,cur);
        tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

function cur=angcur(Vapp,theta,n)
E=-0.99:0.01:0;
cu=0;
for i=1:100
    Eyy=E(i);
    Y(i)=rg_mat_par_sep(Vapp,Eyy,theta);
end
cu=trapz(E,Y);
q=1;
eqq=eq(q,n);
while eqq<=1
    for i=1:100
        if abs(E(i))<eqq
            Y(i)=0;
        else
            Eyy=Ey(E(i),eqq);
            Y(i)=2*rg_mat_par_sep(Vapp,Eyy,theta); %%*2 giati theoro mono
thetika q
        end
    end
    cu=cu+trapz(E,Y);
    q=q+1;
    eqq=eq(q,n);
end
cur=cu;

function e=eq(q,n)
e=q*pi*2.5/n; %%se eV

function Ey=Ey(E,eqq)
Ey=E-1/2*(eqq/E)^2*1.861; %%se eV , i E einai idi arnitiki

```

IX. Υπολογισμός ρεύματος από το νανοσωλήνα πάχους $w=5\text{nm}$ και εξωτερικής ακτίνας $R=10\text{nm}$, σε θερμοκρασία Kelvin (Kelvin). Το ρεύμα που εκπέμπει ο κάθε νανοσωλήνας θεωρείται επιφανειακό και ο υπολογισμός γίνεται με βάση τις σχέσεις 7.29 και 7.31.

```
function cur_final(Kelvin)

f1=fopen('results-Kelvin-400.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=8:10
    n=95+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(400,theta,n,Kelvin)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
    fprintf(f1,'n= %3.1f current= %5.3e \n',n,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-Kelvin-450.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:10
    n=95+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5)
    cur=angcur(450,theta,n,Kelvin)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
    fprintf(f1,'n= %3.1f current= %5.3e \n',n,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-Kelvin-500.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:11
    n=90+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(500,theta,n,Kelvin)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
    fprintf(f1,'n= %3.1f current= %5.3e \n',n,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-Kelvin-550.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:12
    n=85+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(550,theta,n,Kelvin)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
    fprintf(f1,'n= %3.1f current= %5.3e \n',n,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-Kelvin-600.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:13
    n=80+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
```

```

        cur=angcur(600,theta,n,Kelvin)*2/pi*2.434E-04 %%pollaplasiazoume me to
tetragwno tou e kai diairoume he hbar,ola ta alla apaloifodai
        fprintf(f1,'n= %3.1f  current= %5.3e \n',n,cur);
        tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

function cur=angcur(Vapp,theta,n,Kelvin)
E=-0.99:0.02:1.00;
cu=0;
for i=1:100
    Eyy=E(i);
    Y(i)=rg_mat_par_sep(Vapp,Eyy,theta)*FD(E(i),Kelvin);
end
cu=trapz(E,Y);

q=1;
eqq=eq(q,n);
while eqq<=1
    for i=1:100
        if abs(E(i))<eqq
            Y(i)=0;
        else
            f=FD(E(i),Kelvin);
            Eyy=Ey(E(i),eqq);
            Y(i)=2*rg_mat_par_sep(Vapp,Eyy,theta)*f; %%*2 giati theoro mono
thetika q
        end
    end
    cu=cu+trapz(E,Y);
    q=q+1;
    eqq=eq(q,n);
end
cur=cu;

function e=eq(q,n)
e=q*pi*2.5/n; %%se eV

function Ey=Ey(E,eqq)
Ey=E-1/2*(eqq/E)^2*1.861; %%se eV , i E einai idi arnitiki

function dEk=dEk(E,eqq)
    if abs(E)>abs(eqq)
        dEk=abs(E)/sqrt(E^2-eqq^2);
    else
        dEk=abs(E)/sqrt((abs(E)+0.0005).^2-eqq.^2);
    end
end

```

X. Υπολογισμός ρεύματος από το νανοσωλήνα πάχους $w=5\text{nm}$ και εξωτερικής ακτίνας $R=10\text{nm}$, σε θερμοκρασία Kelvin (Kelvin). Το ρεύμα που εκπέμπει ο κάθε μονοτοιχωματικός νανοσωλήνας θεωρείται επιφανειακό και ο υπολογισμός γίνεται με βάση ότι τα ηλεκτρόνια κάθε μονοτοιχωματικού νανοσωλήνα είναι αέριο ελεύθερων ηλεκτρονίων.

```
function cur_trivial2(Kelvin)

f1=fopen('results-trivial2-400.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:10
    n=95+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(400,theta,n,Kelvin)*0.246*sqrt(3)*n*9.9237E-05
    fprintf(f1,'n= %3.1f current= %5.3e \n',n,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-trivial2-450.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:10
    n=95+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5)
    cur=angcur(450,theta,n,Kelvin)*0.246*sqrt(3)*n*9.9237E-05
    fprintf(f1,'n= %3.1f current= %5.3e \n',n,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-trivial2-500.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:11
    n=90+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(500,theta,n,Kelvin)*0.246*sqrt(3)*n*9.9237E-05
    fprintf(f1,'n= %3.1f current= %5.3e \n',n,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-trivial2-550.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:12
    n=85+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(550,theta,n,Kelvin)*0.246*sqrt(3)*n*9.9237E-05
    fprintf(f1,'n= %3.1f current= %5.3e \n',n,cur);
    tot_cur=tot_cur+cur
end
fprintf(f1,'total current= %5.3e \n',tot_cur);
fclose(f1);

f1=fopen('results-trivial2-600.txt','wt');
tot_cur=0;
for i=1:13
    n=80+5*i
    theta=acos((0.246*sqrt(3)*n/(2*pi)-7.5+0.05)/2.5);
    cur=angcur(600,theta,n,Kelvin)*0.246*sqrt(3)*n*9.9237E-05
    fprintf(f1,'n= %3.1f current= %5.3e \n',n,cur);
```



```

        tot_cur=tot_cur+cur
    end
    fprintf(f1, 'total current= %5.3e \n', tot_cur);
    fclose(f1);

function cur=angcur(Vapp,theta,n,Kelvin)
W=-0.99:0.02:1.00;
cu=0;
for i=1:100
    j=1;
    E(1)=W(i);
    while E(j)<1.1
        if E(j)~=W(i)
            Int(j)=FD(E(j),Kelvin)/sqrt(E(j)-W(i));
        else
            Int(j)=FD(E(j),Kelvin)/sqrt(0.005);
        end
        temp=E(j);
        j=j+1;
        E(j)=temp+0.02;
    end
    N=trapz(E(1:(j-1)),Int(1:(j-1)));
    cu(i)=N*rg_mat_par_sep(Vapp,W(i),theta);
end
cur=trapz(W,cu);

function f=FD(E,temp)
f=1/(exp(E/(temp*8.6174E-05))+1);

```

XI. Υπολογισμός ρεύματος από το νανοσωλήνα πάχους $w=5\text{nm}$ και εξωτερικής ακτίνας $R=10\text{nm}$, σε θερμοκρασία Kelvin (Kelvin). Το ρεύμα που εκπέμπει όλος ο πολυτοιχωματικός νανοσωλήνας θεωρείται επιφανειακό και ο υπολογισμός γίνεται θεωρώντας τον πολυτοιχωματικό κρύσταλλο ενιαίο μέταλλο για το οποίο ισχύει το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

```
function cur_trivial4(Kelvin)
cur_trivial3(Kelvin,450);
cur_trivial3(Kelvin,500);
cur_trivial3(Kelvin,550);
cur_trivial3(Kelvin,600);
```

```
function tot=cur_trivial3(Kelvin,Vapp)
W=-0.99:0.02:1.00;
tot_cur=0;
for j=1:38
    th(j)=0.3+(j-1)*0.05;
    for i=1:100
        cu(i)=Ni(W(i),Kelvin)*rg_mat_par_sep(Vapp,W(i),th(j));
    end
    cur(j)=trapz(W,cu)*2*pi*(7.5+2.5*cos(th(j)))*2.5
end
tot=trapz(th,cur)*4.1837E-06
```

```
function n=Ni(W,T)
n=log(1+exp(-W/(T*8.6174E-05)));
```