



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ

ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ,  
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Θεωρητικός υπολογισμός της κατανομής του ρεύματος εκπομπής από συστοιχία  
νανοσωλήνων άνθρακα σε εφαρμογές οθονών εκπομπής πεδίου.**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Στυλιανός Α. Σιόντας**

**Επιβλέπων:** Ιωάννης Π. Ξανθάκης

Καθηγητής Ε.Μ.Π.

Αθήνα, Ιούνιος 2013





ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ  
ΣΧΟΛΗ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ  
ΚΑΙ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΩΝ  
ΤΟΜΕΑΣ ΗΛΕΚΤΡΟΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ,  
ΗΛΕΚΤΡΟΟΠΤΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

**Θεωρητικός υπολογισμός της κατανομής του ρεύματος εκπομπής από συστοιχία  
νανοσωλήνων άνθρακα σε εφαρμογές οθονών εκπομπής πεδίου.**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Στυλιανός Α. Σιόντας**

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή εξεταστική επιτροπή την 27η Ιουνίου 2013.

.....  
Ι. Ξανθάκης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....  
Δ. Τσαμάκης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π

.....  
Η. Γλύτσης  
Καθηγητής Ε.Μ.Π

Αθήνα, Ιούνιος 2013

.....

Στυλιανός Α. Σιόντας

Διπλωματούχους Ηλεκτρολόγος Μηχανικός και Μηχανικός Υπολογιστών Ε.Μ.Π.

Copyright © Στυλιανός Α. Σιόντας, 2013

Με επιφύλαξη παντός δικαιώματος. All right 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

Λόγω των εξαιρετικών δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων που τους χαρακτηρίζουν, οι νανοσωλήνες άνθρακα χρησιμοποιούνται επιτυχώς ως πηγές παροχής ηλεκτρονίων σε οθόνες εκπομπής πεδίου (Field Emission Displays). Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο υπολογισμός της χωρικής κατανομής της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από μία συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα (CNT array) για εφαρμογή σε οθόνες εκπομπής πεδίου CNT-FED (Carbon Nanotube Field Emission Displays).

Η εργασία αποτελείται από έξι κεφάλαια. Στο κεφάλαιο 1 μελετώνται η δομή και οι ηλεκτρονικές ιδιότητες των νανοσωλήνων άνθρακα. Στο κεφάλαιο 2 απαριθμούνται περιληπτικά μερικές γενικές εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα και στη συνέχεια παίρνει μέρος αναλυτική περιγραφή της δομής και του τρόπου λειτουργίας των οθονών εκπομπής πεδίου (FEDs). Ακολουθούν διαδοχικά τα κεφάλαια 3, 4 και 5 στα οποία παρουσιάζεται η προαπαιτούμενη θεωρία για την κατανόηση του φαινομένου της εκπομπής πεδίου. Ειδικότερα, στο κεφάλαιο 3 περιγράφεται η μονοδιάστατη προσέγγιση WKB, στο κεφάλαιο 4 αναπτύσσεται η θεωρία Fowler - Nordheim για την εκπομπή πεδίου από επίπεδες μεταλλικές επιφάνειες και τελικά στο κεφάλαιο 5 αναλύεται η τρισδιάστατη θεώρηση της προσέγγισης WKB. Στο 6ο και τελευταίο κεφάλαιο παρουσιάζεται το μοντέλο της διάταξης, η μέθοδος υπολογισμού και τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων με σκοπό τον υπολογισμό της χωρικής κατανομής της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από την συστοιχία των νανοσωλήνων.

## Λέξεις κλειδιά

εκπομπή πεδίου, οθόνη εκπομπής πεδίου, FED, συντελεστής διέλευσης, προσέγγιση WKB, φαινόμενο σήραγγας, νανοσωλήνας άνθρακα, CNT, θεωρία Fowler - Nordheim

## **Ευχαριστίες**

Σε αυτό το σημείο θα ήθελα να εκφράσω τις ειλικρινείς ευχαριστίες μου στον επιβλέποντα της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθηγητή Ιωάννη Ξανθάκη και στον υποψήφιο διδάκτορα Αντρέα Κυριτσάκη. Τους ευχαριστώ θερμά για την προθυμία που εκδήλωσαν στην διευκρίνηση πολυάριθμων αποριών και επιπλέον για τις γνώσεις που απλόχερα μου μετέδωσαν κατά την διάρκεια της συνεργασίας μας. Θέλω τελικά να ευχαριστήσω την αδελφή μου Νταϊάνα για την τεχνική της συμβολή στον σχεδιασμό της εικόνας 6.3.

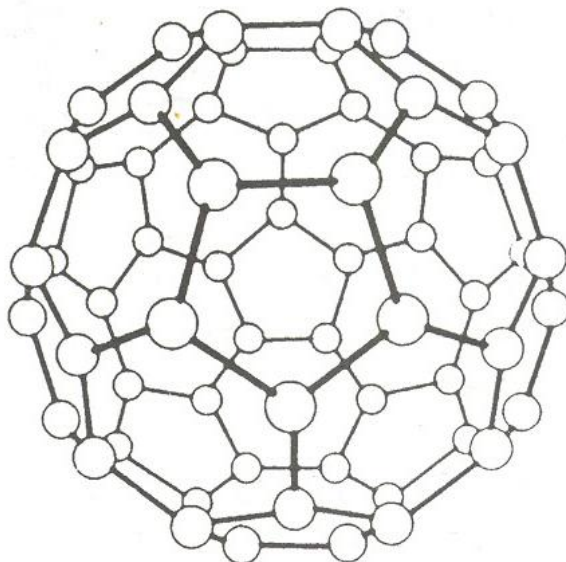
## Περιεχόμενα

Κεφάλαιο 1: Νανοςωλήνες άνθρακα.....	8
Εισαγωγή .....	8
Χημικοί δεσμοί στις αλλότροπες μορφές του άνθρακα.....	16
Δομή των μονοτοιχωματικών νανοςωλήνων .....	21
Δομή των πολυτοιχωματικών νανοςωλήνων .....	27
Ηλεκτρονικές ιδιότητες.....	30
Κεφάλαιο 2: Εφαρμογές των νανοςωλήνων άνθρακα - Οθόνες εκπομπής πεδίου (FEDs) .....	36
Αρχή λειτουργίας.....	37
Ιστορική εξέλιξη .....	39
Παράγοντες που επηρεάζουν την εκπομπή .....	42
Περιγραφή της διάταξης οθόνης CNT-FED.....	45
Κεφάλαιο 3: Η μονοδιάστατη προσέγγιση Wentzel - Kramers - Brillouin .....	51
Κεφάλαιο 4: Η θεωρία Fowler - Nordheim .....	59
Κεφάλαιο 5: Η τρισδιάστατη προσέγγιση Wentzel - Kramers - Brillouin .....	72
Περιγραφή της μεθόδου.....	72
Σχόλια για την εφαρμογή των θεωριών WKB και F-N στην εκπομπή πεδίου.....	78
Κεφάλαιο 6: Θεωρητικός υπολογισμός της χωρικής κατανομής της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από συστοιχία νανοςωλήνων άνθρακα .....	82
Περιγραφή μοντέλου .....	82
Μέθοδος υπολογισμού.....	84
Αποτελέσματα.....	93
Συμπεράσματα .....	107
Παράρτημα προγραμμάτων Matlab.....	109
Βιβλιογραφία .....	112

## Κεφάλαιο 1: Νανοσωλήνες άνθρακα

### Εισαγωγή

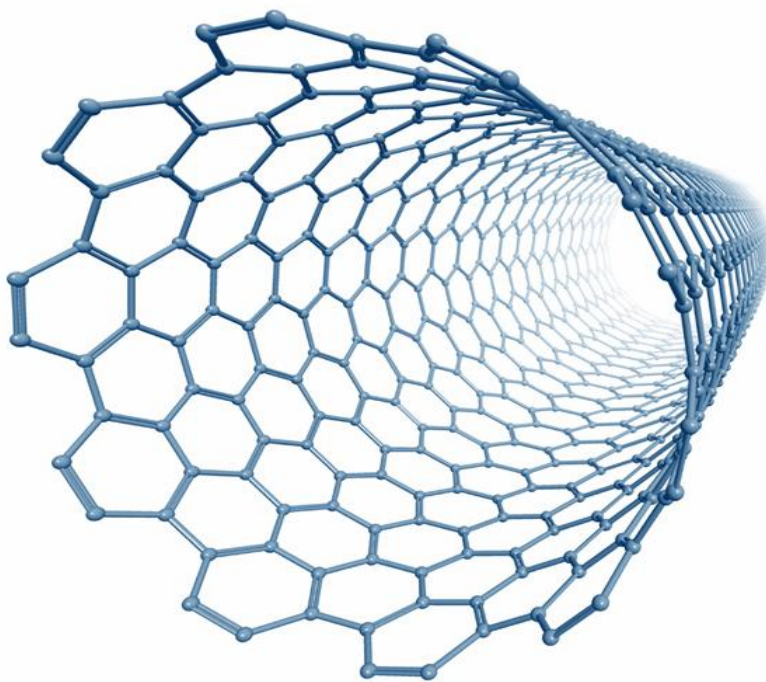
Το 1985 η ανακάλυψη μιας καινούργιας οικογένειας αλλότροπων του άνθρακα, των φουλερένιων (fullerenes), ήρθε να διευρύνει σημαντικά τις ήδη γνωστές αλλότροπες μορφές του οι οποίες ήταν έως τότε περιορισμένες στο διαμάντι, τον γραφίτη και τον άμορφο άνθρακα. Το πρώτο φουλερένιο που παρατηρήθηκε ήταν ο άνθρακας  $C_{60}$  από τους Richard Smalley, Robert Curl, James Heath, Sean O'Brien και Harold Kroto στο πανεπιστήμιο Rice [19]. Η ανακάλυψη πήρε μέρος κατά την διάρκεια πειραμάτων εξάτμισης γραφίτη με laser στα οποία παρατηρήθηκαν συσσωματώματα που περιείχαν σε μεγάλο ποσοστό μόρια  $C_{60}$  και  $C_{70}$ . Έκτοτε φουλερένια έχουν παρατηρηθεί στην φύση αλλά και στο διάστημα. Στον άνθρακα  $C_{60}$  δόθηκε το όνομα Buckminsterfullerene ή αλλιώς Buckyball. Το όνομα προήλθε από το γεγονός ότι το μόριό του μοιάζει σε μεγάλο βαθμό με τους γαιωδεσιακούς θόλους, σήμα κατατεθέν του αρχιτέκτονα Buckminster Fuller. Όσον αφορά την δομή του, το μόριο του άνθρακα  $C_{60}$  είναι ένα κενό σφαιρικό φουλερένιο που μοιάζει πολύ στην μορφή με την μπάλα του ποδοσφαίρου.



Εικόνα 1.1: Το μόριο του άνθρακα  $C_{60}$

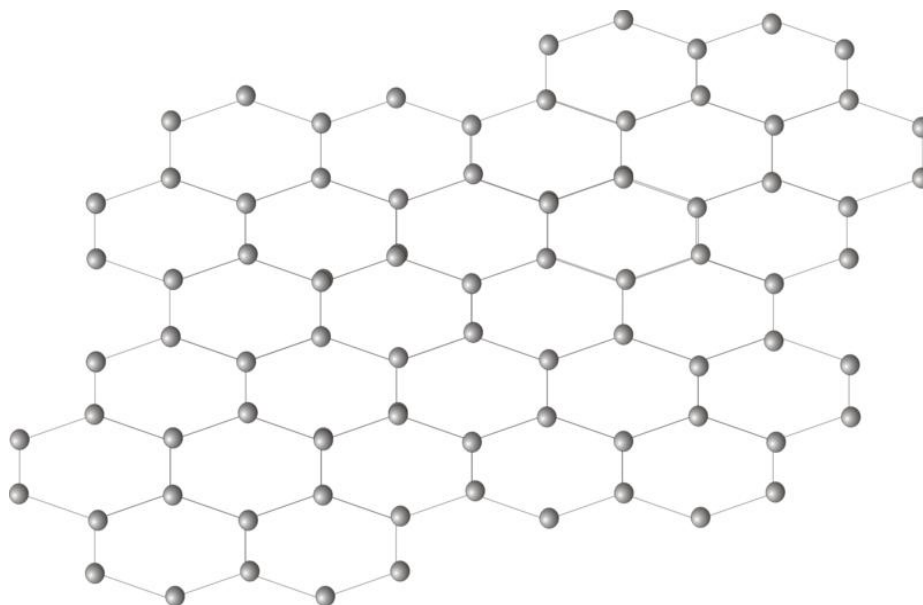


Ο άνθρακας  $C_{60}$  αποτελείται από είκοσι εξάγωνα και δώδεκα πεντάγωνα, περιέχει από ένα άτομο άνθρακα σε κάθε κορυφή πολυγώνου και από έναν δεσμό σε κάθε ακμή. Ένα μέλος της οικογένειας των φουλερένιων αποτελούν οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes, CNTs) οι οποίοι παρατηρήθηκαν τυχαία το 1991 από τον Iijima Sumio στα εργαστήρια της NEC στην Ιαπωνία [18]. Οι νανοσωλήνες παρατηρήθηκαν στην στάχτη ηλεκτροδίων γραφίτη κατά την διάρκεια πειραμάτων τόξου ηλεκτροστατικής διάσπασης (dc arc discharge) μεταξύ ηλεκτροδίων γραφίτη που είχαν ως πρωταρχικό σκοπό την παραγωγή φουλερένιων. Είναι αλλότροπα του άνθρακα, κυλινδρικού σχήματος που διαθέτουν την δυνατότητα κατασκευής με εξαιρετικά μεγάλο λόγο μήκους προς διάμετρο (aspect ratio), μεγαλύτερο από κάθε άλλο γνωστό υλικό. Το όνομά τους προέρχεται κατά κύριο λόγο από την κενή και μακριά σε μήκος κατασκευή που διαθέτουν.



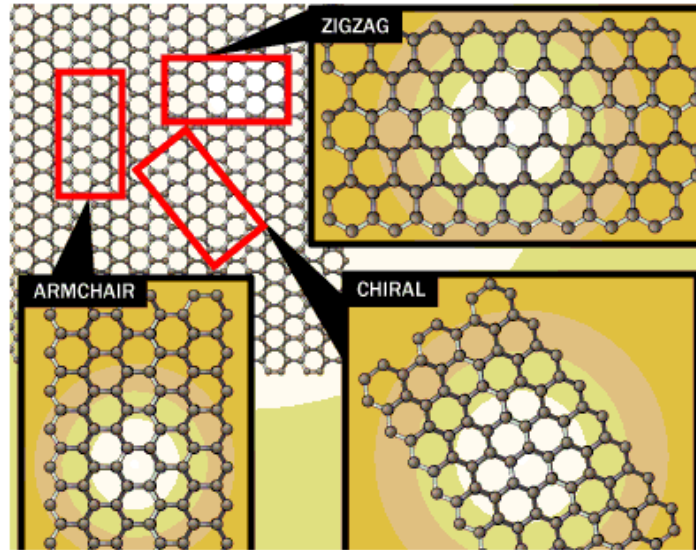
Εικόνα 1.2: Σχηματική αναπαράσταση νανοσωλήνα άνθρακα

Τα τοιχώματα των νανοσωλήνων αποτελούνται από ένα λεπτό φύλλο άνθρακα που ονομάζεται γραφένιο, ενώ τα άκρα εκατέρωθεν σφραγίζονται με μια ημισφαιρική επιφάνεια φουλερένιου που λέγεται κάλυμμα (cap). Ειδικότερα για την δομή του γραφενίου αναφέρουμε πως είναι ένα φύλλο άνθρακα πάχους ενός μόνο ατόμου (monolayer) και συνίσταται από διαδοχικά εξάγωνα εκ των οποίων το καθένα περιέχει από ένα άτομο άνθρακα σε κάθε κορυφή και από έναν δεσμό σε κάθε ακμή. Η επαναλαμβανόμενη αυτή δομή του γραφενίου φέρει μεγάλη ομοιότητα με το πλέγμα της κερήθρας (honeycomb lattice) σε μια φολιά μελισσών. Στην εικόνα 1.3 παρατίθεται η σχηματική αναπαράσταση ενός φύλλου γραφενίου.



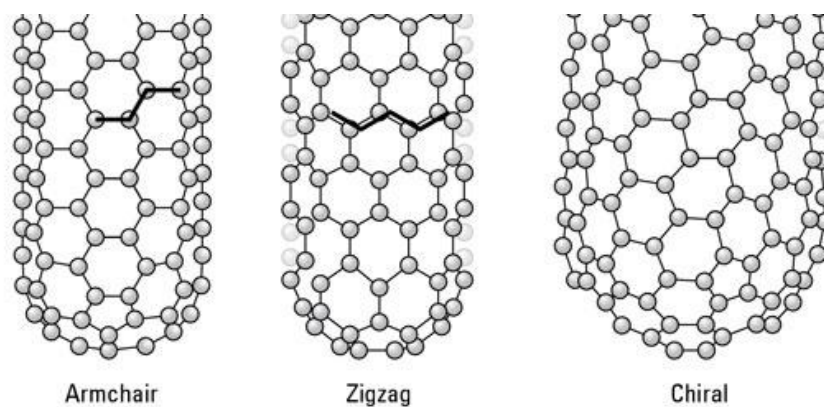
Εικόνα 1.3: Σχηματική αναπαράσταση ενός φύλλου γραφενίου

Νανοσωλήνες που διαθέτουν καλύμματα στα άκρα τους ονομάζονται κλειστοί νανοσωλήνες σε αντίθεση με αυτούς που δεν διαθέτουν και ονομάζονται ανοιχτοί νανοσωλήνες. Η δομή ενός νανοσωλήνα άνθρακα μπορεί να προσομοιωθεί με την εξής θεωρητική κατασκευαστική διαδικασία: Το φύλλο γραφενίου διπλώνεται σε συγκεκριμένες διευθύνσεις σχηματίζοντας κυλίνδρους έτσι ώστε η διεύθυνση δίπλωσης του κυλίνδρου θα προσδίδει κάθε φορά συγκεκριμένες ιδιότητες στον νανοσωλήνα.



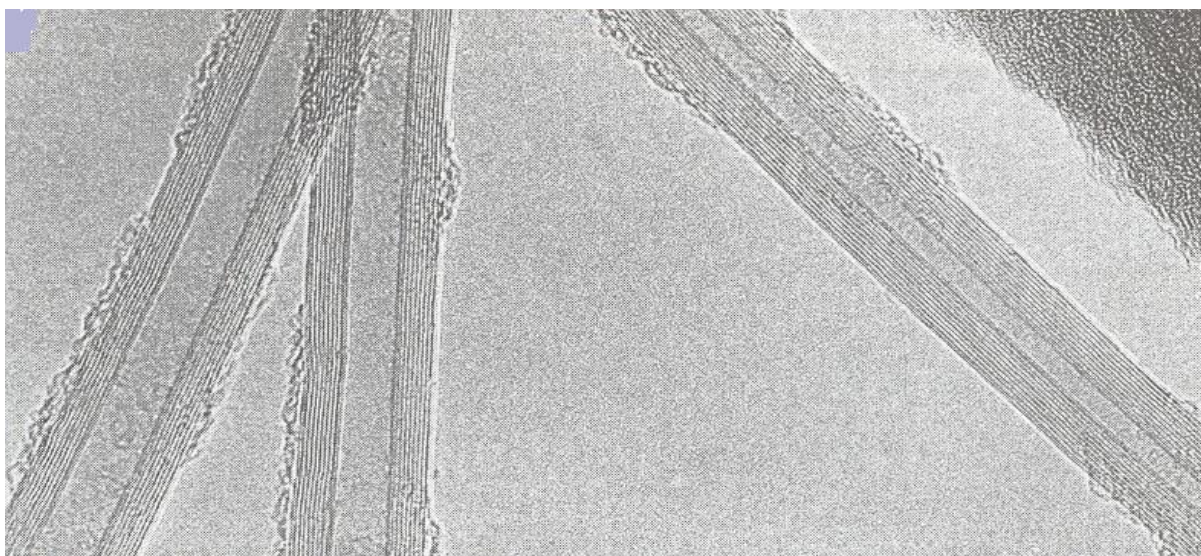
Εικόνα 1.4: Σχηματική διαδικασία κατασκευής νανοσωλήνα μέσω κατάλληλης δίπλωσης φύλλου γραφενίου

Οι τρεις τύποι νανοσωλήνων άνθρακα που προκύπτουν από την παραπάνω διαδικασία είναι ονομαστικά οι armchair, zig-zag και chiral. Οι συγκεκριμένες ονομασίες προέρχονται από την διάταξη των εξαγώνων στην περιφέρεια του κυλίνδρου που έχει προέλθει από συγκεκριμένη κάθε φορά διεύθυνση δίπλωσης του φύλλου γραφενίου. Στην εικόνα 1.5 φαίνονται καθαρά οι διαφορές των τριών αυτών χαρακτηριστικών δομών νανοσωλήνων άνθρακα.



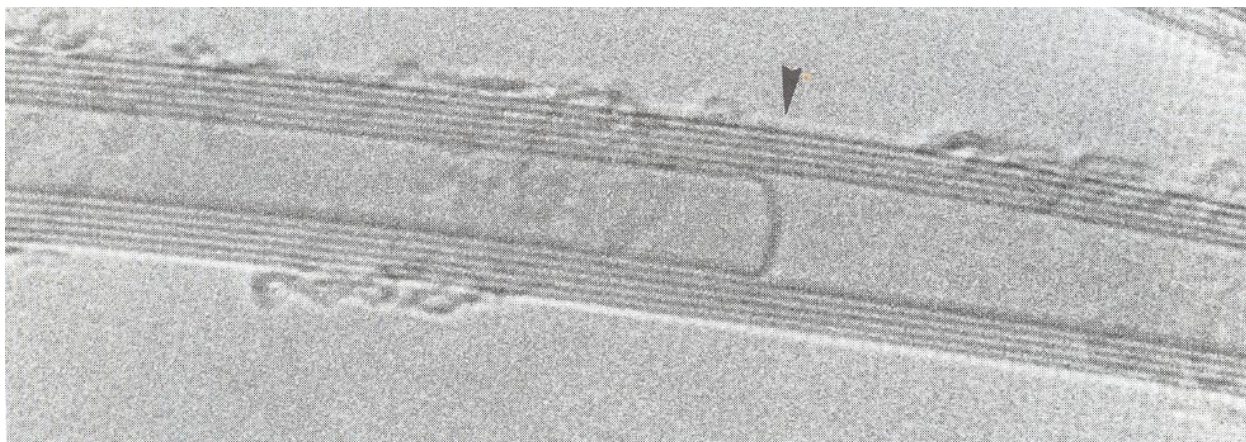
Εικόνα 1.5: Οι τρεις τύποι νανοσωλήνων άνθρακα

Οι νανοσωλήνες μπορούν επίσης να ταξινομηθούν ως μονοτοιχωματικοί (SWNT - single walled nanotubes) ή πολυτοιχωματικοί (MWNT - multi-walled nanotubes). Από τους δύο αυτούς τύπους μόνον οι μονοτοιχωματικοί παρουσιάζουν την εξιδανικευμένη δομή η οποία παρουσιάστηκε παραπάνω. Ο διαχωρισμός μεταξύ μονοτοιχωματικών και πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων έγκειται στο γεγονός ότι οι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες αποτελούνται στην περιφέρειά τους από ξεχωριστές στρώσεις φύλλων γραφενίου οι οποίες και συνιστούν διαδοχικά ομόκεντρα τοιχώματα.



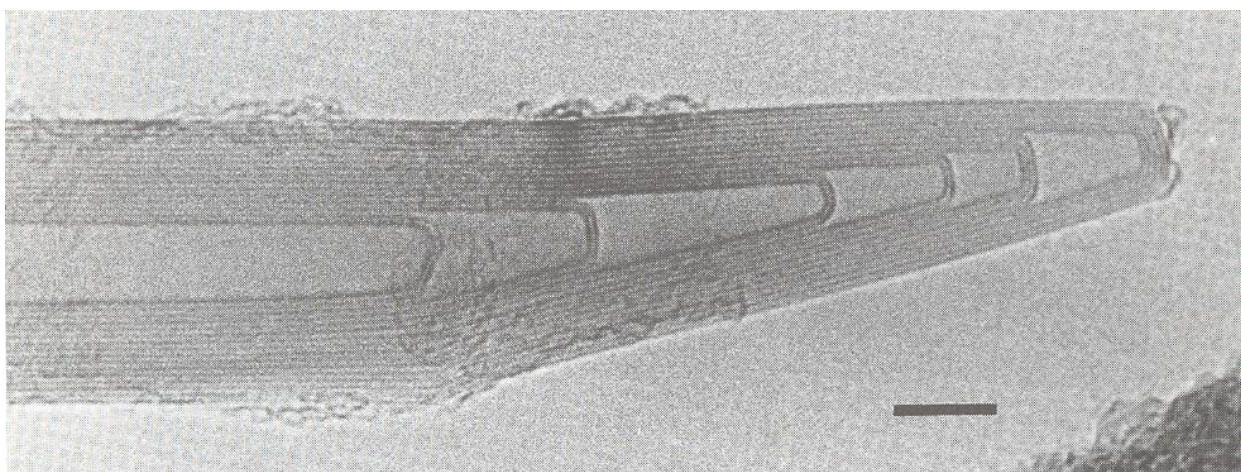
Εικόνα 1.6: Φωτογραφία TEM πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα

Στην εικόνα 1.6 που έχει ληφθεί από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο TEM (Transmission Electron Microscope) διακρίνονται ξεκάθαρα οι ξεχωριστές στρώσεις που αποτελούν τα ομόκεντρα τοιχώματα των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων. Η εξωτερική διάμετρος τους κυμαίνεται μεταξύ 3 - 800nm και τυπικές τιμές για το μήκος τους είναι 0.5 - 50μm. Συχνά παρατηρείται η κεντρική κοιλότητα να διασχίζεται από στρώσεις γραφίτη, έτσι ώστε ένας ή περισσότεροι από τους εσωτερικούς σωλήνες να καλύπτεται και συνεπώς να μειώνεται ο αριθμός στρωμάτων που αποτελούν το νανοσωλήνα. Ένα παράδειγμα αυτού του φαινομένου μπορεί να παρατηρήσει κανείς στην εικόνα 1.7.



Εικόνα 1.7

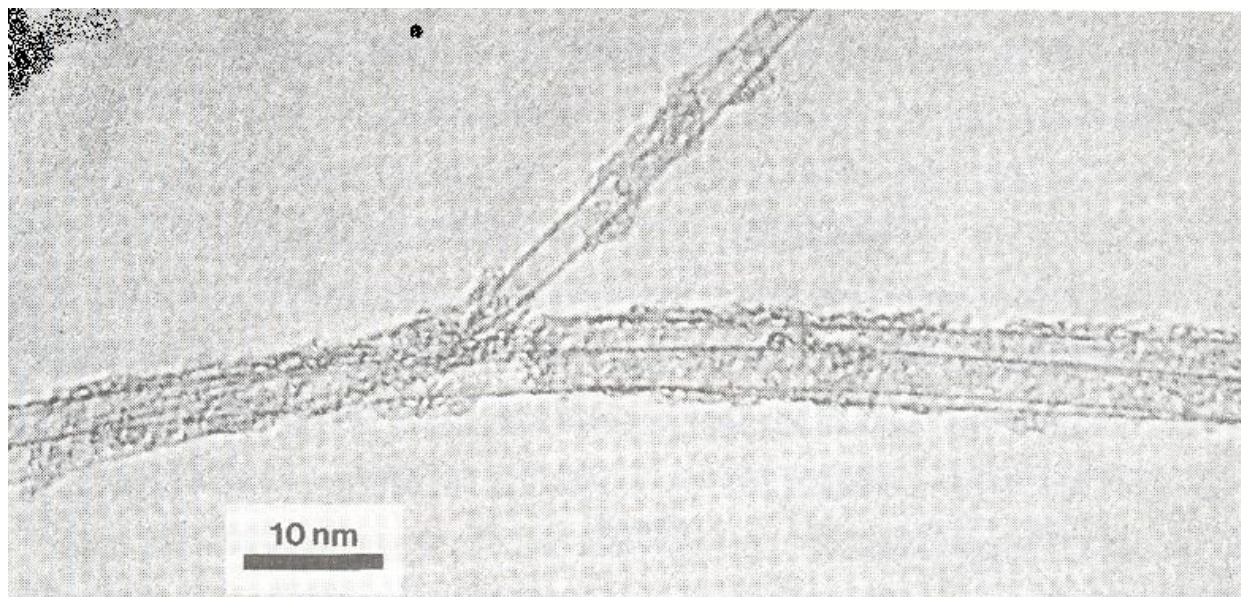
Πρακτικά κατά την κατασκευή τους οι περισσότεροι νανοσωλήνες που προκύπτουν είναι κλειστοί και στα δύο άκρα με καλύμματα που στην πραγματικότητα είναι σπανίως ημισφαιρικής γεωμετρίας αλλά όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.8 διαθέτουν ποικιλία στη μορφολογία.



Εικόνα 1.8: Φωτογραφία TEM κλειστού πολυτοιχωματικού νανοσωλήνα άνθρακα

Το 1993 αναφέρθηκε για πρώτη φορά η σύνθεση μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα, ένα σημαντικό επίτευγμα μιας και οι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες είναι αυτοί που πλησιάζουν περισσότερο τα ιδανικά χαρακτηριστικά των δομών που παρουσιάστηκαν προηγουμένως. Μία από τις πρώτες φωτογραφίες μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων φαίνεται

στην εικόνα 1.9 από την οποία μπορεί κανείς να συμπεράνει τις διαφορές σε σχέση με την μορφή των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων.



Εικόνα 1.9: Μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα

Οι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες μπορούν να διαθέτουν εξαιρετικά μικρές διαμέτρους, της τάξης του 1nm και επίσης είναι συνήθως καμπυλωμένοι κι όχι ευθείς. Φυσιολογικά μεμονωμένοι νανοσωλήνες άνθρακα τείνουν να ευθυγραμμίζονται μεταξύ τους σχηματίζοντας μορφή "κλωστών" οι οποίες συγκρατούνται μεταξύ τους με ασθενείς δυνάμεις Van Der Valls.

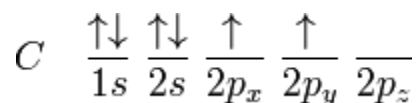
Όσον αφορά την πειραματική διαδικασία σύνθεσης νανοσωλήνων άνθρακα στο εργαστήριο, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές παραγωγής όπως είναι η σύνθεση μέσω τόξου ηλεκτροστατικής διάσπασης (dc arc discharge) σε ηλεκτρόδια γραφίτη [13,16], η εξάτμιση γραφίτη με laser (laser ablation) [12] και η χημική εναπόθεση ατμών (chemical vapor disposition ή αλλιώς CVD) [14,15]. Οι περισσότερες από τις τεχνικές αυτές λαμβάνουν χώρα σε συνθήκες κενού ή σε ατμόσφαιρα αερίων κατεργασίας (process gases). Η χημική εναπόθεση ατμών μπορεί να λάβει μέρος είτε σε συνθήκες κενού, είτε σε συνθήκες ατμοσφαιρικής πίεσης. Με τις προαναφερόμενες τεχνικές δίνεται η δυνατότητα παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα σε μεγάλες ποσότητες. Σημαντικά στην διαδικασία αυτή συμβάλλει η ραγδαία ανάπτυξη των μεθόδων της

κατάλυσης και των τεχνικών συνεχούς σύνθεσης (continuous growth processes), συντελώντας έτσι στην δυνατότητα μαζικής, εμπορικής παραγωγής νανοσωλήνων άνθρακα.

Κλείνοντας αυτήν την εισαγωγική ενότητα αναφέρουμε πως λόγω των ασυνήθιστων ιδιοτήτων που εμφανίζουν οι νανοσωλήνες άνθρακα και ειδικότερα λόγω των εξαιρετικών θερμικών, μηχανικών και ηλεκτρικών ιδιοτήτων που τους χαρακτηρίζουν, αξιοποιούνται για εφαρμογές της νανοτεχνολογίας στους κλάδους της ηλεκτρονικής, της επιστήμης υλικών, της χημείας αλλά και της ιατρικής.

## Χημικοί δεσμοί στις αλλότροπες μορφές του άνθρακα

Ο άνθρακας είναι ένα χημικό στοιχείο που ανήκει στην 14η ομάδα του περιοδικού πίνακα όντας ένα τετρασθενές στοιχείο, δηλαδή ένα στοιχείο που έχει την δυνατότητα να προσφέρει έως και τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους προς την δημιουργία χημικών δεσμών. Η ηλεκτρονική δομή του ελεύθερου ατόμου άνθρακα είναι:  $(1s)^2(2s)^2(2p_x)^1(2p_y)^1$  την οποία παρουσιάζει σχηματικά και η εικόνα 1.10.



Εικόνα 1.10: Η ηλεκτρονική δομή ενός ελεύθερου ατόμου άνθρακα

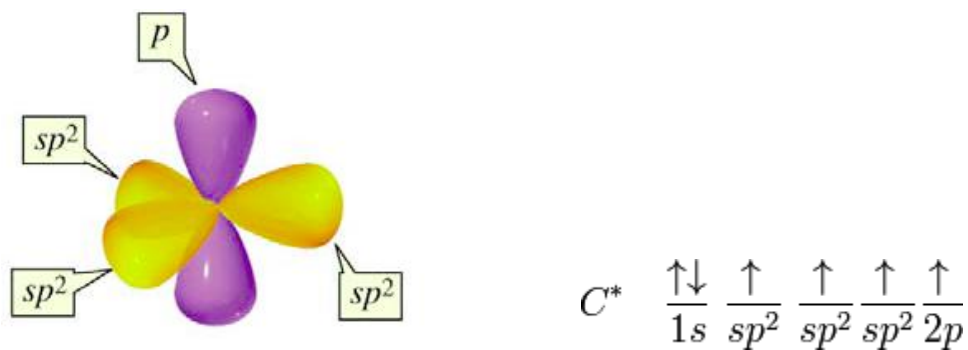
Για να καταφέρει ένα ελεύθερο άτομο άνθρακα να δημιουργήσει δεσμούς είναι απαραίτητο ένα από τα δύο ηλεκτρόνια 2s να προαχθούν σε τροχιακό 2p, διαδικασία κατά την οποία σχηματίζονται υβριδικά τροχιακά τύπου  $sp$ ,  $sp^2$  ή  $sp^3$  ανάλογα με τον δεσμό που θα δημιουργηθεί κάθε φορά.

Συγκεκριμένα για τις τρεις αλλότροπες μορφές του άνθρακα έχουμε:

### Γραφίτης

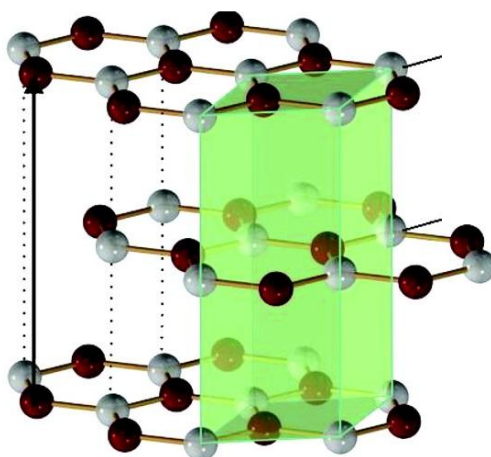
Για την δημιουργία του γραφίτη προκύπτει υβριδισμός μεταξύ του ενός 2s τροχιακού με δύο 2p τροχιακά δίνοντας έτσι τρία  $sp^2$  τροχιακά τα κέντρα συμμετρίας των οποίων σχηματίζουν γωνία  $120^\circ$  μεταξύ τους. Τα τρία αυτά υβριδικά τροχιακά  $sp^2$  βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο και το εναπομείναν τροχιακό  $p_z$  σχηματίζει γωνία  $90^\circ$  με το επίπεδο των  $sp^2$  τροχιακών όπως φαίνεται στην εικόνα 1.11.





Εικόνα 1.11:  $sp^2$  υβριδισμός

Τα  $sp^2$  τροχιακά σχηματίζουν ισχυρούς  $\sigma$ -δεσμούς μεταξύ των ατόμων άνθρακα στα επίπεδα του γραφίτη, ενώ τα  $p_z$  τροχιακά σχηματίζουν ασθενείς δεσμούς ( $\pi$ -δεσμούς) τύπου Van Der Waals μεταξύ των επιπέδων. Καθένα από τα εξαγωνικά στρώματα που συνιστούν τα επίπεδα του γραφίτη και των οποίων τα άτομα συνδέονται με  $\sigma$ -δεσμούς αποτελούν ουσιαστικά φύλλα γραφενίου. Η επικάλυψη των  $\pi$  τροχιακών μεταξύ γειτονικών ατόμων παρέχει το δίκτυο ηλεκτρονίων δεσμού στα οποία οφείλει ο γραφίτης τη σχετικά υψηλή αγωγιμότητά κατά την διεύθυνση παράλληλα με τα εξαγωνικά στρώματα. Επιπρόσθετα, συνέπεια της ασθενούς συνοχής μεταξύ των στρωμάτων είναι η εύκολη δυνατότητα απόσχισης των κρυστάλλων προσδίδοντας στον γραφίτη εξαιρετικές λειαντικές ικανότητες.

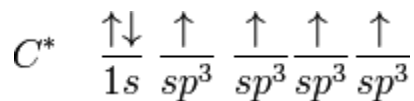
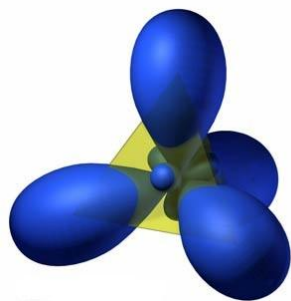


Εικόνα 1.12: Η κρυσταλλική δομή γραφίτη

Η φυλλόμορφη αυτή δομή του γραφίτη απεικονίζεται στην εικόνα 1.12 στην οποία μπορεί κανείς να διακρίνει και την μοναδιαία κυψελίδα του κρυστάλλου, η οποία περιέχει τέσσερα άτομα άνθρακα. Στον γραφίτη οι σειρές στρώσεων είναι γενικά της μορφής ABAB με την απόσταση μεταξύ διαδοχικών στρωμάτων να είναι περίπου 0.334nm. Οι δύο γνωστές μορφές στις οποίες συναντάται είναι ο alpha γραφίτης (εξαγωνικός) και ο beta γραφίτης (ρομβογωνικός) με την διαφορά τους να έγκειται στην σχετική θέση μεταξύ των φύλλων γραφένιου σε κάθε διαδοχικό στρώμα. Τελικά για τον γραφίτη αναφέρουμε πως χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών ως μονωτικό υλικό υψηλών θερμοκρασιών, ως θερμαντικό στοιχείο ηλεκτρικών φούρνων, σε καλούπια μορφοποίησης μεταλλουργικών κραμάτων και κεραμικών, σε ηλεκτρόδια ηλεκτρικών συγκολλήσεων και μπαταριών, σε αντιστάτες και ηλεκτρικές επαφές και τέλος ως υλικό αποτύπωσης και γραφής (μολύβια).

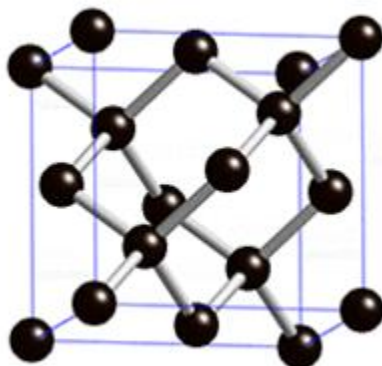
### Αδάμαντας

Διαφορετικά απ' ότι στο γραφίτη, στο διαμάντι τα ηλεκτρόνια καθενός από τα άτομα άνθρακα συμμετέχουν σε ισχυρούς σ-δεσμούς ταυτόχρονα και με τα τέσσερα γειτονικά τους άτομα σχηματίζοντας έτσι μία εξαιρετικά συμπαγή τετραεδρική δομή. Οι δεσμοί για τον σχηματισμό του διαμαντιού προκύπτουν από την επικάλυψη  $sp^3$  υβριδικών τροχιακών. Τα  $sp^3$  υβριδικά τροχιακά δημιουργούνται σαν αποτέλεσμα της μίξης ενός 2s και τριών 2p τροχιακών και στο χώρο σχηματίζουν τετράεδρο με τα κέντρα συμμετρίας των τροχιακών να σχηματίζουν γωνία  $109.5^\circ$  μεταξύ τους όπως φαίνεται στην εικόνα 1.13.



Εικόνα 1.13:  $sp^3$  υβριδισμός

Λόγω της εξαιρετικά συμπαγούς κρυσταλλικής δομής του, το διαμάντι έχει την ιδιότητα να είναι το σκληρότερο γνωστό υλικό. Άλλες ενδιαφέρουσες ιδιότητες του διαμαντιού είναι πως διαθέτει ασυνήθιστα μεγάλη θερμική αγωγιμότητα για μη μεταλλικό υλικό και συνάμα υψηλή χημική σταθερότητα. Παρόλα αυτά, θερμοδυναμικά το διαμάντι είναι λιγότερο σταθερό σε σχέση με τον γραφίτη (το σταθερότερο αλλότροπο του άνθρακα) και μετατρέπεται σε αυτόν στη θερμοκρασία των 1700°C υπό συνθήκες φυσιολογικής πίεσης. Άμορφοι άνθρακες που περιέχουν δεσμούς  $sp^3$  μετατρέπονται επίσης σε γραφίτη σε υψηλές θερμοκρασίες. Όσον αφορά τις χρήσεις του στις τεχνολογικές εφαρμογές χρησιμοποιείται κυρίως στην βιομηχανία για την λείανση και κοπή άλλων υλικών. Στην εικόνα 1.14 παρατίθεται η μοναδιαία κυψελίδα της κυβικής κρυσταλλικής δομής του αδάμαντα. Αναφέρουμε τελικά πως σε αυτή τη δομή που φέρει και το όνομα κρυσταλλική δομή αδάμαντα κρυσταλλώνονται ακόμη τα στοιχεία πυρίτιο (Si) και γερμάνιο (Ge).

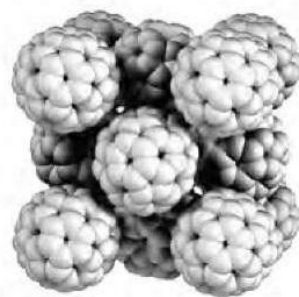


Εικόνα 1.14: Η κρυσταλλική δομή αδάμαντα

### Φουλερένια

Στο μόριο του άνθρακα  $C_{60}$  (βλ. εικόνα 1.1) τα άτομα άνθρακα συνδέονται σε μία απομονωμένη εικοσαεδρική δομή που διαθέτει 60 ακμές, 90 κορυφές και 32 έδρες (12 πεντάγωνα και 20 εξαγωνα). Η μέση εξωτερική διάμετρος του μορίου είναι περίπου 1.02nm. Στον άνθρακα  $C_{60}$  απαντώνται δύο διαφορετικά μήκη δεσμών. Οι δεσμοί μεταξύ των εξαγώνων μπορούν να θεωρηθούν ως διπλοί δεσμοί και είναι μικρότερου μήκους από τους αντίστοιχους απλούς δεσμούς μεταξύ εξαγώνου - πενταγώνου. Το μέσο μήκος δεσμού C-C μεταξύ δύο ατόμων άνθρακα είναι περίπου 0.144nm. Κάθε ένα από τα άτομα άνθρακα στο  $C_{60}$  συνδέεται

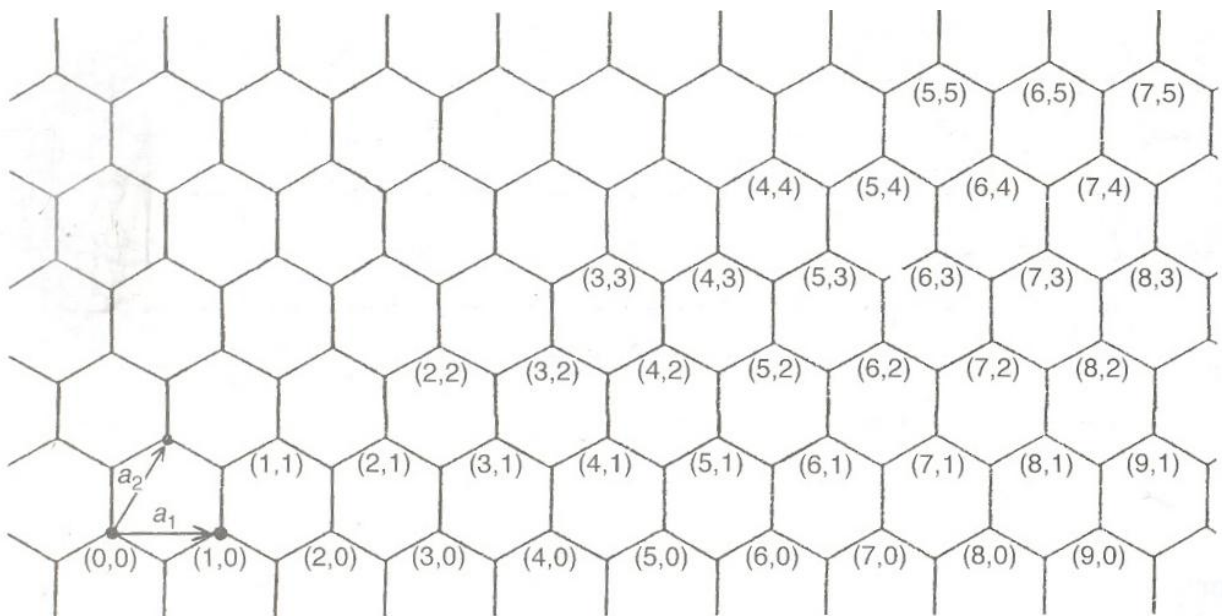
ομοιοπολικά με τρία γειτονικά του άτομα, σχηματίζοντας δεσμούς μεταξύ υβριδικών τροχιακών τύπου  $sp^2$ . Παρ' όλα αυτά υπάρχει ακόμη το ενδεχόμενο να συναντήσουμε δεσμούς από την επικάλυψη μικρού αριθμού υβριδικών τροχιακών τύπου  $sp^3$  λόγω της καμπυλότητας του μορίου. Επιπρόσθετα σημειώνεται εδώ πως και τα εξήντα άτομα άνθρακα στο φουλερένιο  $C_{60}$  είναι πανομοιότυπα υπό την έννοια ότι καθένα καταλαμβάνει την κορυφή δύο εξάεδρων και ενός πεντάεδρου. Οι δεσμοί σε άλλα φουλερένια όπως οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι επίσης στην πλειοψηφία τους αποτέλεσμα επικάλυψης τροχιακών τύπου  $sp^2$ , ωστόσο ενδέχεται και πάλι να υπάρχουν δεσμοί  $sp^3$  σε περιοχές μεγάλης καμπυλότητας. Αναφέρουμε τελικά πως ο άνθρακας  $C_{60}$  είναι ένα εξαιρετικά ευσταθές μόριο διαθέτοντας σημαντική ικανότητα αντοχής σε υψηλές τιμές πιέσεων και θερμοκρασιών. Η εκτεθειμένη επιφάνεια του μορίου δύναται να αντιδράσει με άλλες ενώσεις χωρίς απώλεια της σφαιρικής του δομής. Επίσης η κενή κατασκευή που διαθέτει του δίνει την δυνατότητα να παγιδεύει άτομα και μικρά μόρια τα οποία δεν αντιδρούν με το μόριο του φουλερένιου. Τα μόρια του  $C_{60}$  συγκρατούνται μεταξύ τους με δυνάμεις Van Der Valls και σε χαμηλές θερμοκρασίες κρυσταλλώνουν σε απλό κυβικό πλέγμα. Από την άλλη με θέρμανση αρχίζουν στην θερμοκρασία των  $-20^\circ\text{C}$  να υφίστανται αλλαγή φάσης 1ης τάξης σχηματίζοντας δομή FCC πλέγματος όπως φαίνεται στην εικόνα 1.15 που ακολουθεί.



Εικόνα 1.15: Το FCC κρυσταλλικό πλέγμα του μορίου  $C_{60}$

## Δομή των μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων

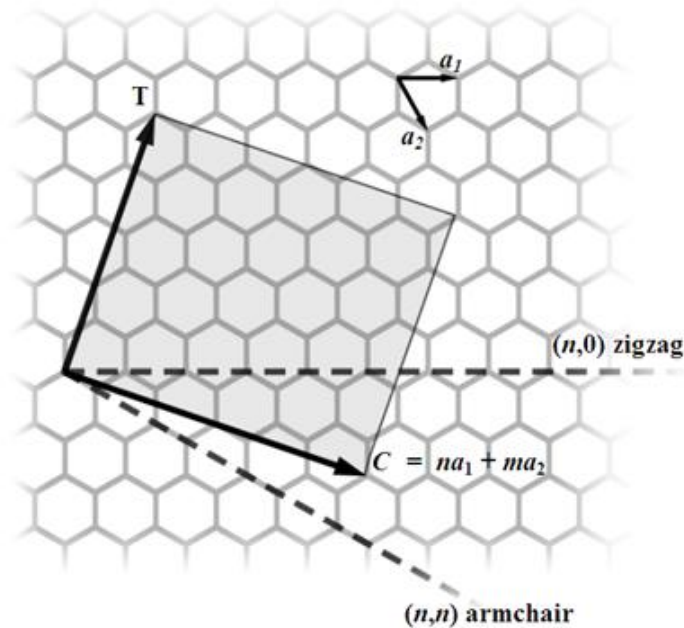
Για την ορθή και αυστηρά μαθηματική περιγραφή της δομής των νανοσωλήνων άνθρακα θα χρησιμοποιήσουμε την θεωρητική διαδικασία που προσομοιώνει την κατασκευή ενός ιδανικού μονοτοιχωματικού νανοσωλήνα μέσω της κατάλληλης δίπλωσης φύλλου γραφένιου όπως αναφέρθηκε περιληπτικά στην εισαγωγή του κεφαλαίου. Θεωρούμε λοιπόν ένα φύλλο γραφένιου με θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης  $\vec{a}_1$  και  $\vec{a}_2$  όπως φαίνεται στην εικόνα 1.16.



Εικόνα 1.16: Τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης στο γραφένιο

Η δομή ενός νανοσωλήνα μπορεί να παρουσιαστεί ως μία σύμμορφη απεικόνιση του δισδιάστατου πλέγματος γραφένιου επάνω στην επιφάνεια ενός κυλίνδρου με κατάλληλες περιοδικές οριακές συνθήκες στην περιφέρεια και στον άξονά του. Οι ορθές συνοριακές συνθήκες ικανοποιούνται μόνο αν η περιφέρεια του κυλίνδρου απεικονίζεται σε ένα από τα διανύσματα πλέγματος στο φύλλο του γραφένιου. Πρέπει δηλαδή ο κύλινδρος να παράγεται περιτυλίγοντας το φύλλο γραφένιου έτσι ώστε η αρχή και το τέλος του διανύσματος πλέγματος, στην διεύθυνση του οποίου γίνεται η δίπλωση, να ταυτίζονται. Συνεπώς καθένα από τα

διανύσματα πλέγματος του εξαγωνικού κρυστάλλου γραφένιου δίνει και διαφορετικό τύπο νανοσωλήνα όσον αφορά την διάταξη των εξαγώνων στην περιφέρεια του κυλίνδρου που προκύπτει. Το συγκεκριμένο διάνυσμα στην διεύθυνση του οποίου πραγματοποιείται η δίπλωση του φύλλου γραφένιου ονομάζουμε  $\vec{C}$  (διάνυσμα δίπλωσης ή αλλιώς rolling vector) και προφανώς όπως κάθε διάνυσμα πλέγματος δίνεται από τον γραμμικό συνδυασμό των δύο θεμελιωδών διανυσμάτων μετατόπισης του πλέγματος,  $\vec{a}_1$  και  $\vec{a}_2$  σύμφωνα με την σχέση:  $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  όπου  $n, m$  ακέραιοι. Η επιλογή διαφορετικών συνδυασμών των ακεραίων  $(n,m)$  δίνει ως αποτέλεσμα την αντίστοιχη διεύθυνση δίπλωσης και συνεπώς διαφορετική δομή νανοσωλήνα. Συνεπάγεται λοιπόν ότι μπορούμε να περιγράψουμε το είδος μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων μέσω του ζεύγους ακεραίων  $(n,m)$  θέτοντας επιπλέον τον περιορισμό  $n \geq m$ , διότι λόγω της συμμετρίας στο πλέγμα γραφένιου οι νανοσωλήνες  $(n,m)$  και  $(m,n)$  ταυτίζονται στην δομή. Στην εικόνα 1.17 που ακολουθεί παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση η οποία διευκολύνει σημαντικά στην κατανόηση της κατασκευαστικής διαδικασίας.

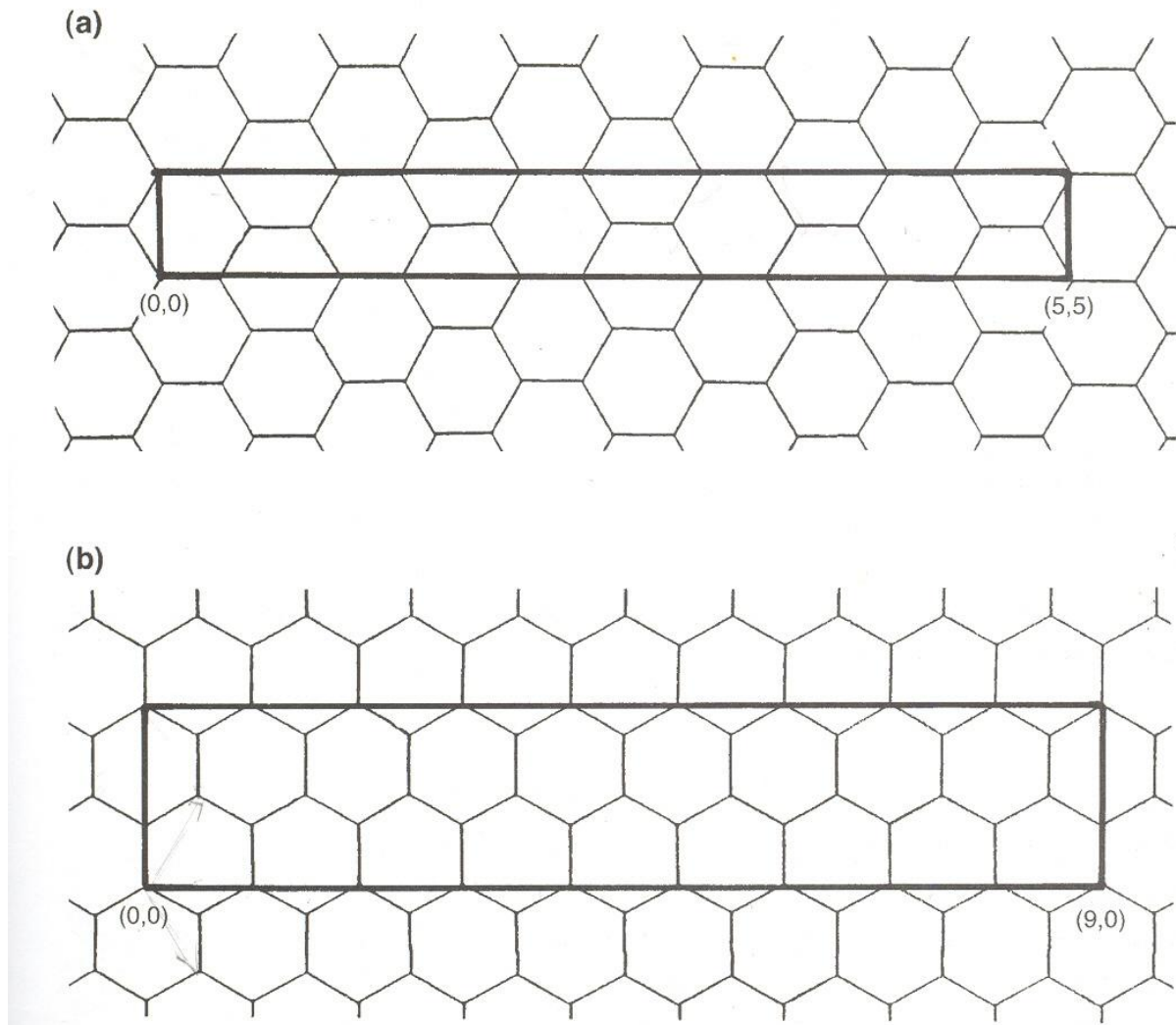


Εικόνα 1.17: Σχηματική αναπαράσταση της θεωρητικής διαδικασίας κατασκευής νανοσωλήνων από την δίπλωση φύλλου γραφένιου

Στην εικόνα 1.17 το διάνυσμα  $\vec{T}$  είναι κάθετο στο  $\vec{C}$  και προσδιορίζει την διεύθυνση του άξονα του κυλίνδρου που θα σχηματιστεί από την δίπλωση κατά την διεύθυνση του διανύσματος  $\vec{C}$ . Ακόμη συμπεραίνει κανείς ότι για τους συνδυασμούς (n,n) προκύπτουν νανοσωλήνες τύπου armchair και για τους συνδυασμούς (n,0) προκύπτουν αντίστοιχα νανοσωλήνες τύπου zig-zag. Για όλες τις υπόλοιπες τιμές των δυάδων (n,m) οι νανοσωλήνες που προκύπτουν είναι τύπου chiral που είναι και η δομή που συναντάται συχνότερα κατά την κατασκευή στο εργαστήριο. Στην περίπτωση των εξιδανικευμένων μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων οι οποίοι στα άκρα τους σφραγίζονται με ημισφαιρικά caps ίσα με το μισό του μορίου  $C_{60}$ , ο νανοσωλήνας zig-zag περιγράφεται με τους ακέραιους (9,0) ενώ ο νανοσωλήνας armchair από τον συνδυασμό (5,5). Επειδή για τα θεμελιώδη διανύσματα μετατόπισης του γραφενίου ισχύει πως  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0.246nm$  συνεπάγεται πως  $|\vec{C}| = 0.246\sqrt{n^2+m^2+nm}$  και επίσης ότι η διάμετρος του νανοσωλήνα ισούται με  $d_t = 0.246\sqrt{n^2+m^2+nm}/\pi$ . Τελικά για τους νανοσωλήνες τύπου chiral προσθέτουμε ότι για την chiral γωνία ισχύει:  $\theta = \sin^{-1}(\sqrt{3mn}/2\sqrt{n^2+nm+m^2})$ .

### Η θεμελιώδης κυψελίδα

Έχοντας γενικεύσει την θεωρητική διαδικασία περιγραφής νανοσωλήνων άνθρακα μέσα από την δίπλωση του δισδιάστατου εξαγωνικού φύλλου γραφενίου στις διευθύνσεις που ορίζουν τα διαφορετικά διανύσματα πλέγματος, παρακάτω θα ορίσουμε την θεμελιώδη κυψελίδα του νανοσωλήνα άνθρακα. Για όλους ανεξαιρέτως τους νανοσωλήνες, η θεμελιώδης κυψελίδα έχει τη μορφή κυλίνδρου, διαδοχικές εναποθέσεις του οποίου δίνουν την τελική ολοκληρωμένη μορφή του εκάστοτε νανοσωλήνα άνθρακα. Για τους ιδανικούς μονοτοιχωματικούς νανοσωλήνες armchair (5,5) και zig-zag (9,0) των οποίων η μορφολογία παρουσιάστηκε προηγουμένως έχουμε πως οι μη περιτυλιγμένες θεμελιώδεις κυψελίδες είναι αυτές που φαίνονται στην εικόνα 1.18.

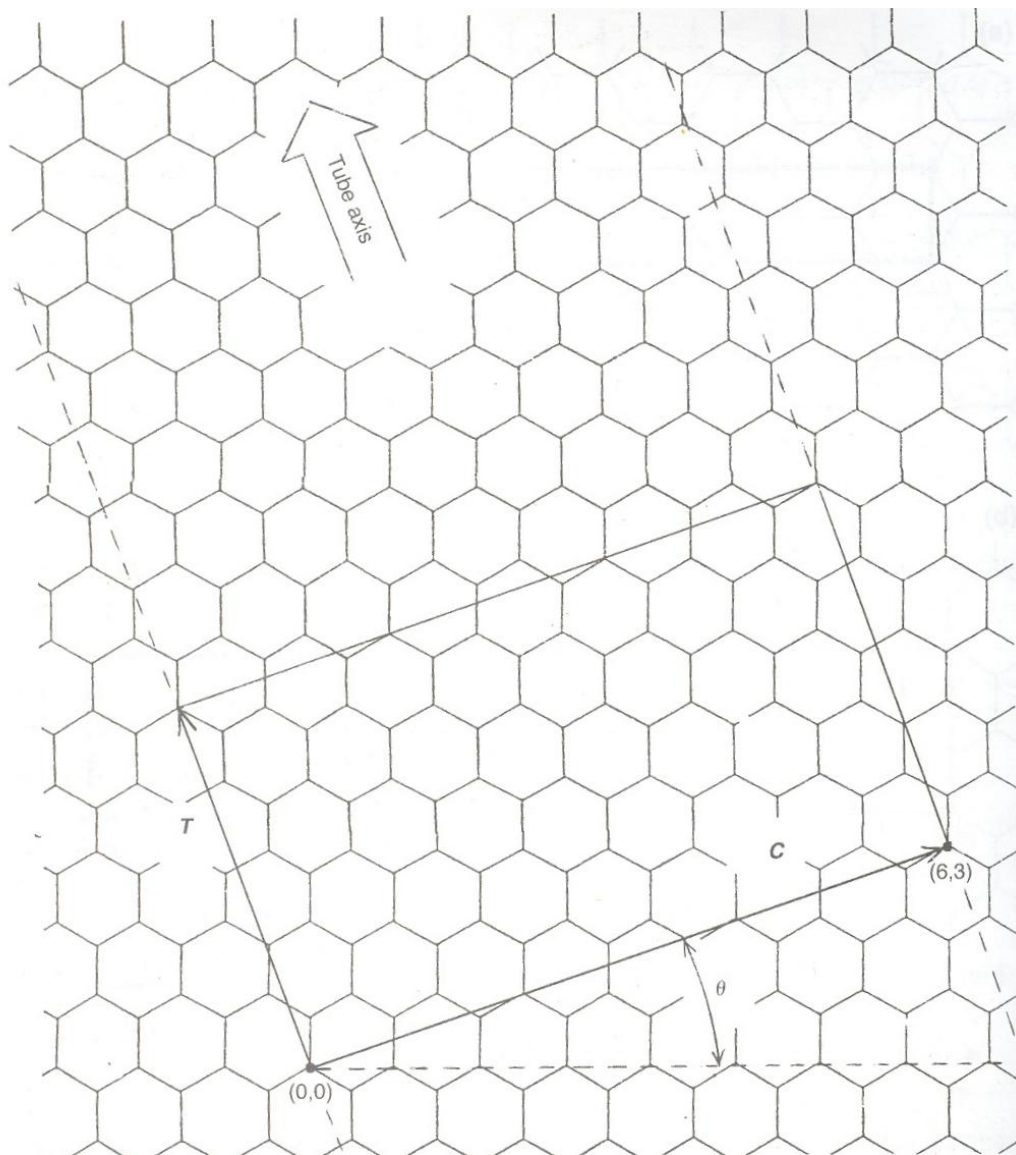


Εικόνα 1.18: (a) Η θεμελιώδης κυψελίδα του (5,5) armchair νανοσωλήνα και (b) η θεμελιώδης κυψελίδα του (9,0) zig-zag νανοσωλήνα

Για τον νανοσωλήνα τύπου σωλήνα armchair (5,5), όπως φαίνεται και από την εικόνα 1.18, το ύψος της θεμελιώδους κυψελίδας ισούται με το μέτρο του θεμελιώδους διανύσματος μετατόπισης του δισδιάστατου πλέγματος γραφενίου, ήτοι  $a = |\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 0.246nm$ . Αντίστοιχα στον νανοσωλήνα zig-zag (9,0) το ύψος της θεμελιώδους κυψελίδας ισούται με  $\sqrt{3}a$ . Όσον αφορά νανοσωλήνες τύπου armchair και zig-zag μεγαλύτερης διαμέτρου η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι διαθέτουν θεμελιώδη κυψελίδα μεγαλύτερου μήκους. Για νανοσωλήνες τύπου chiral η ύπαρξη λιγότερης συμμετρίας στην δομή έχει σαν αποτέλεσμα μεγαλύτερες σε



μέγεθος στοιχειώδεις κυψελίδες. Ένας τρόπος να κατασκευάσουμε τις θεμελιώδεις κυψελίδες είναι ο εξής: Από την αρχή του εκάστοτε διανύσματος  $\vec{C}$  σχεδιάζουμε διάνυσμα  $\vec{T}$ , κάθετο στο  $\vec{C}$ , τέτοιο ώστε να περνάει από πλησιέστερο σημείο πλέγματος ισοδύναμο της αρχής (0,0). Η παραπάνω διαδικασία απεικονίζεται στην εικόνα 1.19 για την περίπτωση ενός (6,3) νανοςωλήνα.



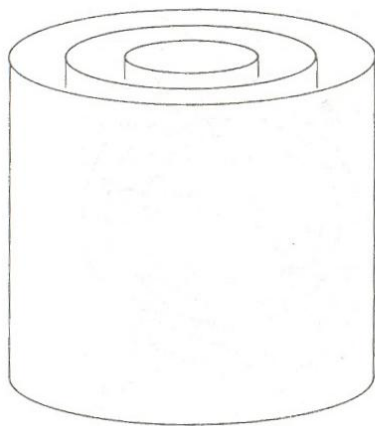
Εικόνα 1.19: Η διαδικασία κατασκευής της θεμελιώδους κυψελίδας

Το ύψος της θεμελιώδους κυψελίδας, δηλαδή το μέτρο της παραμέτρου πλέγματος κατά τη διεύθυνση του άξονα, ισούται με το μέτρο του διανύσματος  $\vec{T}$ . Μαθηματικές εκφράσεις για το  $T$  μπορούμε να υπολογίσουμε μέσω του διανύσματος δίπλωσης  $\vec{C}$  και του μέγιστου κοινού διαιρέτη των  $n$  και  $m$ , που συμβολίζουμε με  $d_H$ . Έχουμε λοιπόν πως αν  $n - m \neq 3rd_H$  όπου  $r$  ακέραιος τότε  $T = \sqrt{3C}/d_H$  ενώ αν  $n - m = 3rd_H$  τότε  $T = \sqrt{3C}/3d_H$ . Μπορούμε επίσης να υπολογίσουμε την έκφραση η οποία θα παρέχει τον αριθμό ατόμων  $N$  που περιέχονται στη θεμελιώδη κυψελίδα συναρτήσει των χαρακτηριστικών  $(n,m)$  καθενός νανοσωλήνα υπό μελέτη. Συγκεκριμένα, ο αριθμός ατόμων ανά θεμελιώδη κυψελίδα δίνεται από την σχέση  $N = 4(n^2 + m^2 + nm)/d_H$  όταν  $n - m \neq 3rd_H$  και  $N = 4(n^2 + m^2 + nm)/3d_H$  όταν  $n - m = 3rd_H$ .

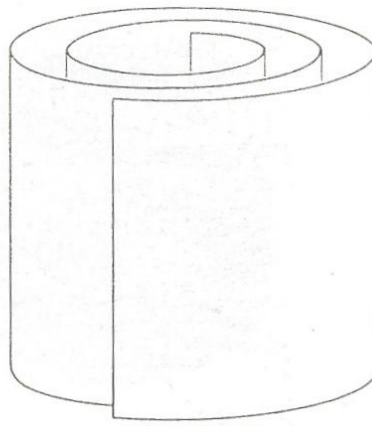
Οι μαθηματικές εκφράσεις που παρουσιάστηκαν παραπάνω μας επιτρέπουν τον εύκολο υπολογισμό μεγεθών όπως είναι η διάμετρος, οι παράμετροι της θεμελιώδους κυψελίδας και ο αριθμός ατόμων ανά κυψελίδα. Στους νανοσωλήνες που παρατηρούνται πειραματικά με συνήθεις τιμές διαμέτρων από 2 έως και 30nm, η θεμελιώδης κυψελίδα είναι πολύ μεγάλη σε μέγεθος. Για παράδειγμα στον νανοσωλήνα (80,67) με διάμετρο περίπου 10nm, η θεμελιώδης κυψελίδα έχει ύψος 54.3nm και περιέχει 64996 άτομα ενώ στο νανοσωλήνα (10,9) με διάμετρο λιγότερο από 1.4nm η στοιχειώδης κυψελίδα περιέχει 1084 άτομα. Η δραματική αύξηση στον αριθμό των ατόμων που περιέχονται στην θεμελιώδη κυψελίδα καθιστά πρακτικά απαραίτητη την χρήση συμμετριών ομάδας σημείου για τη σπουδή των ιδιοτήτων των νανοσωλήνων συναρτήσει της ακτίνας και του άξονα ελίκωσης. Χρησιμοποιώντας αυτές τις συμμετρίες, ο αριθμός των ατόμων που χρειάζονται για να παραχθεί η δομή ενός νανοσωλήνα περιορίζεται στο μισό. Εκμεταλλευόμενοι λοιπόν αυτό το γεγονός μπορούμε να ανάγουμε τη στοιχειώδη κυψελίδα ενός μονοτοιχωματικού νανοσωλήνα στη θεμελιώδη κυψελίδα του γραφενίου. Με αυτό τον τρόπο επιτυγχάνουμε σημαντική μείωση του όγκου των υπολογισμών για την εύρεση της ηλεκτρονικής του δομής (βλ. "Ηλεκτρονικές Ιδιότητες").

## Δομή των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων

Στην επόμενη παράγραφο θα στρέψουμε ξανά την προσοχή μας στους πολυτοιχωματικούς νανοσωλήνες. Όπως έχουμε αναφέρει δεν παρουσιάζουν την ιδανική μορφή που εμφανίζουν οι μονοτοιχωματικοί, παρ' όλα αυτά η μορφολογία τους συναντάται κατά κύριο λόγο στην σύνθεση νανοσωλήνων άνθρακα στο εργαστήριο. Οι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες μπορούν να περιγραφούν ως μία δομή που αποτελείται από πολλαπλά επίπεδα γραφενίου περιτυλιγμένα κατά τέτοιο τρόπο ώστε να παρουσιάζουν κυλινδρική δομή. Υπάρχουν δύο μοντέλα που περιγράφουν τη δομή των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων. Στο πρώτο με την ονομασία Russian Doll Model, τα φύλλα γραφενίου είναι διατεταγμένα σε ομόκεντρους κυλίνδρους όπως για παράδειγμα ένας μονοτοιχωματικός νανοσωλήνας (8,0) μέσα σε ένα (10,0). Στο δεύτερο μοντέλο με ονομασία Parchment Model, ένα μόνο φύλλο γραφενίου περιτυλίσσεται γύρω από τον εαυτό του, όπως συμβαίνει κατά το τύλιγμα μίας περγαμηνής. Οι νανοσωλήνες τύπου Parchment Model ονομάζονται αλλιώς και Swiss Roll. Οι νανοσωλήνες τύπου Russian Doll είναι αυτοί που παρατηρούνται συχνότερα στο εργαστήριο. Στην εικόνα 1.20 φαίνεται η σχηματική μορφή των δύο διαφορετικών μοντέλων που προσομοιώνουν την δομή πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα.



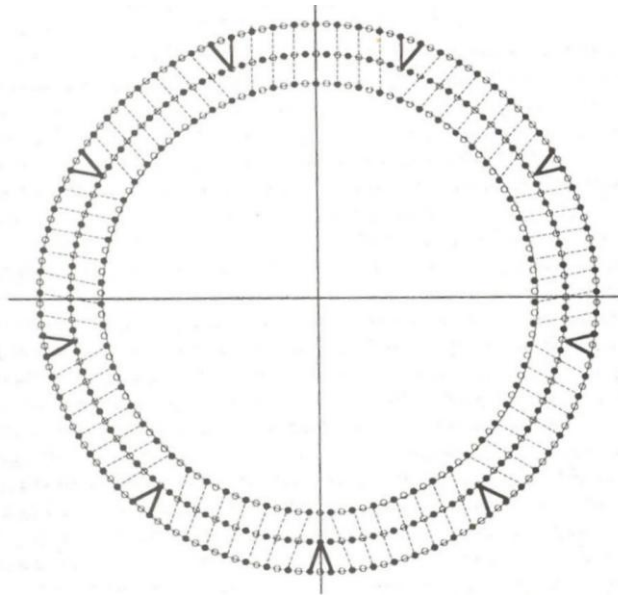
*Russian Doll Model*



*Parchment Model*

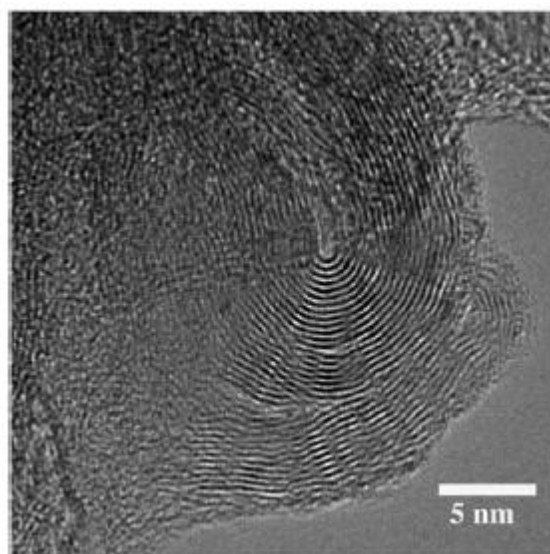
Εικόνα 1.20: Σχηματική αναπαράσταση μοντέλων πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων

Όσον αφορά την απόσταση μεταξύ των φύλλων γραφενίου σε έναν πολυτοχωματικό νανοσωλήνα περιμένει κανείς ότι αυτή θα ισούται με την τιμή που απέχουν μεταξύ τους τα διαδοχικά επίπεδα γραφενίου στον μονοκρύσταλλο του γραφίτη, ήτοι περίπου  $0.334\text{nm}$ . Σε αυτήν την περίπτωση οι διαδοχικοί κύλινδροι πρέπει να διαφέρουν σε περίμετρο  $2\pi \times 0.334\text{nm} \approx 2.1\text{nm}$ . Από την εικόνα 1.18 άμεσα αντιλαμβάνεται κανείς πως το μήκος της θεμελιώδους κυψελίδας του νανοσωλήνα τύπου zig-zag είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μέτρου του θεμελιώδους διανύσματος μετατόπισης  $a_1 = 0.246\text{nm}$ . Συνεπώς άμεσα καταλήγουμε ότι η τιμή των  $0.334\text{nm}$  για την διαστρωματική απόσταση δεν είναι δυνατή σε νανοσωλήνες τύπου zig-zag, αφού τα  $2.1\text{nm}$  δεν είναι ακριβές πολλαπλάσιο του  $a_1$ . Η πιο ακριβής προσέγγιση της διαστρωματικής απόστασης προκύπτει όταν δύο διαδοχικοί κύλινδροι διαφέρουν στην περιφέρειά τους κατά 9 σειρές εξαγώνων κάτι που αντιστοιχεί σε μία απόσταση μεταξύ διαδοχικών κυλίνδρων ίση με  $0.352\text{nm}$ . Στην εικόνα 1.21 παρουσιάζεται μία σχηματική αναπαράσταση ενός νανοσωλήνα τύπου zig-zag με τρία τοιχώματα. Σχετικά εύκολα παρατηρεί κανείς τα 9 επιπλέον άτομα που έχουν προστεθεί στο δεύτερο τοίχωμα και τα 18 επιπλέον άτομα που έχουν προστεθεί στο εξωτερικό τρίτο τοίχωμα αντίστοιχα. Από το σχήμα φαίνεται πως οι σειρές των στρώσεων δεν ακολουθούν την ακολουθία ABAB του ιδανικού πλέγματος γραφίτη. Παρ' όλα αυτά μεταξύ των πρόσθετων ατόμων παρατηρούνται μικρές περιοχές όπου προσεγγίζεται η ακολουθία ABAB.



Εικόνα 1.2: Σχηματική κάτοψη νανοσωλήνα τύπου zig-zag με τρία τοιχώματα

Στην περίπτωση των νανοσωλήνων τύπου armchair, απαντούμε πολυτοιχωματικές δομές στις οποίες διατηρείται η ακολουθία ABAB και η απόσταση μεταξύ διαδοχικών στρώσεων είναι 0.334nm, ίση δηλαδή με την διαστρωματική απόσταση των φύλλων γραφενίου στον κρύσταλλο του γραφίτη. Αυτό συμβαίνει επειδή η τιμή των 2.1nm πλησιάζει αισθητά την τιμή του μήκους της θεμελιώδους κυψελίδας των νανοσωλήνων armchair. Όσον αφορά τους νανοσωλήνες τύπου chiral η κατάσταση είναι πιο περίπλοκη, αφού γενικά δεν είναι δυνατόν να διαθέτουμε δύο πολυτοιχωματικούς νανοσωλήνες με ίδια chiral γωνία, των οποίων τα τοιχώματα να απέχουν μεταξύ τους ίση με την διαστρωματική απόσταση των επιπέδων γραφενίου στον γραφίτη. Συνοψίζοντας αναφέρεται πως δεν φαίνεται πιθανό να παρατηρηθεί η ακολουθία ABAB του ιδανικού πλέγματος γραφίτη σε πολυτοιχωματικούς νανοσωλήνες εκτός περιοχών περιορισμένης έκτασης. Πρόσφατα πειραματικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν την παραπάνω πρόταση διαφωτίζοντας περισσότερο σε ότι έχει να κάνει με τη δομή των πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα [25].



Εικόνα 1.22: Φωτογραφία πολυτοιχωματικού νανοσωλήνα τύπου Russian Doll

Στην παραπάνω φωτογραφία της εικόνας 2.13 επιβεβαιώνεται το μοντέλο πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων Russian Doll. Οι νανοσωλήνες αποτελούνται από περίπου 15 στρώματα με την απόσταση μεταξύ τους να είναι ίση με περίπου 0.34nm. Η διάμετρός τους κυμαίνεται μεταξύ 9 και 14.2nm.

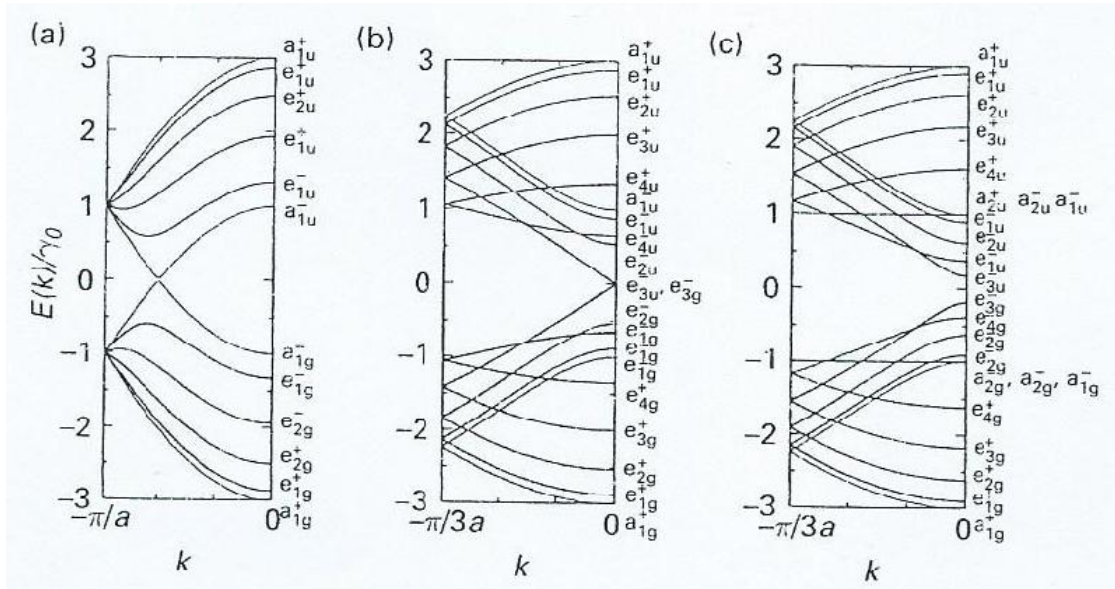
## Ηλεκτρονικές ιδιότητες

Όπως έχουμε αναφέρει προηγούμενα στο παρόν κεφάλαιο, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ένας μονοτοιχωματικός νανοσωλήνας άνθρακα κατασκευάζεται διπλώνοντας ένα φύλλο γραφενίου στην διεύθυνση του διανύσματος δίπλωσης  $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ . Με την διαδικασία αυτή σχηματίζεται νανοσωλήνας (n,m) με διάμετρο:  $d_t = 0.246\sqrt{n^2+m^2 + nm}/\pi$ . Από εδώ και στο εξής θα αγνοήσουμε την κυρτότητα των νανοσωλήνων θεωρώντας τους μονοτοιχωματικούς νανοσωλήνες ως δισδιάστατους κρυστάλλους γραφενίου φραγμένους κατά τη μία διάσταση. Συνεπώς οι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα θα διαθέτουν την ίδια ακριβώς στοιχειώδη κυψελίδα και 1η ζώνη Brillouin που διαθέτει το γραφένιο. Η ουσιαστική διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η οριακή συνθήκη κατά τη διεύθυνση του διανύσματος δίπλωσης επιβάλλεται πια από το γεγονός ότι η αρχή και το πέρας του διανύσματος  $\vec{C}$  συμπίπτουν. Μία τέτοια θεώρηση, από την μαθηματική προσέγγιση του ζητήματος, δεν επιφέρει καμία διαφορά με το να θεωρήσουμε τον νανοσωλήνα ως έναν άπειρο κρύσταλλο γραφενίου κατά τη μία διάσταση και πεπερασμένου μήκους, ίσο με  $C$  κατά την άλλη, αγνοώντας πάντα τα φαινόμενα κυρτότητας. Καταλήγουμε έτσι στο συμπέρασμα ότι στην μελέτη ηλεκτρονικών ιδιοτήτων (πχ ενεργειακές στάθμες, ενέργεια Fermi κ.α.) μπορούμε για νανοσωλήνες άνθρακα να χρησιμοποιήσουμε τα αποτελέσματα που έχουν ήδη αποδειχθεί κατά την μελέτη των αντίστοιχων ιδιοτήτων στο γραφένιο. Έτσι λοιπόν για την διευκόλυνση της μελέτης μας θα κάνουμε χρήση της έκφρασης για την ενέργεια ηλεκτρονίου που κινείται σε δισδιάστατο φύλλο γραφενίου και περιγράφεται από την δυάδα κυματαριθμών  $k_x$  και  $k_y$ . Η ενέργεια του ηλεκτρονίου θα δίνεται από την εξίσωση (1.1) όπως αυτή παρουσιάστηκε το 1947 από τον P.R. Wallace:

$$E(k_x k_y) = \pm \gamma_0 \left\{ 1 + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}k_x a}{2}\right) \cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 4 \cos^2\left(\frac{k_y a}{2}\right) \right\}^{1/2} \quad (1.1)$$

Έχουμε πως  $\gamma_0$  είναι το ολοκλήρωμα μεταφοράς πλησιέστερων γειτόνων (nearest neighbor transfer integral) που προκύπτει κατά την ανάπτυξη του μοντέλου ισχυρού δεσμού (tight binding model) στο γραφένιο (βλ. αντίστοιχη βιβλιογραφία) και  $a = 0.246\text{nm}$  είναι το μέτρο του θεμελιώδους διανύσματος μετατόπισης του πλέγματος γραφενίου.

Αντικαθιστώντας τις επιτρεπτές τιμές των κυματαριθμών  $k$  για τους νανοσωλήνες armchair (5,5) zig-zag (9,0) και zig-zag (10,0) όπως αυτές παρέχονται από τις εξισώσεις (1.2) και (1.3) που ακολουθούν, λαμβάνουμε τα αντίστοιχα διαγράμματα των μονοδιάστατων εξισώσεων διασποράς ενεργειακών καταστάσεων για κάθε εκ των τριών νανοσωλήνων, όπως αυτά φαίνονται στην εικόνα 1.23.



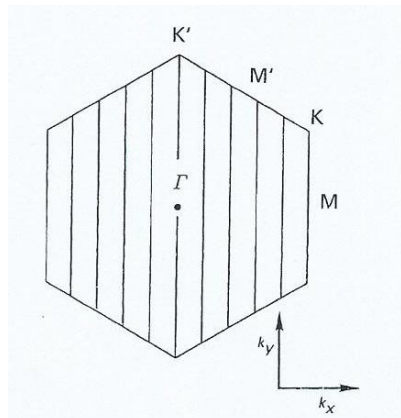
Εικόνα 1.23: Διαγράμματα των μονοδιάστατων εξισώσεων διασποράς ενεργειακών καταστάσεων για νανοσωλήνες: (a) armchair (5,5) (b) zig-zag (9,0) και (c) zig-zag (10,0)

Όπως αναφέραμε λοιπόν, οι νανοσωλήνες άνθρακα διαθέτουν δομή που είναι μακροσκοπική στον κατακόρυφο άξονα αλλά με μία πεπερασμένη περίμετρο ατομικών διαστάσεων. Έτσι ενώ ο αριθμός των επιτρεπτών ηλεκτρονιακών καταστάσεων κατά μήκος του άξονα θα είναι μεγάλος, στη διεύθυνση της περιφέρειας ο αριθμός τους θα είναι σημαντικά περιορισμένος. Οι επιτρεπτές ηλεκτρονιακές καταστάσεις στον νανοσωλήνα είναι διακριτές και σχηματίζουν έναν αριθμό παράλληλων ευθύγραμμων τμημάτων μέσα στην δισδιάστατη 1η ζώνη Brillouin του γραφένιου. Κάτι τέτοιο, όπως γίνεται καθαρά αντιληπτό από τις εικόνες 1.24 και 1.25 που ακολουθούν, συνεπάγεται ότι στους νανοσωλήνες άνθρακα η μεταφορά ηλεκτρονίων και συνεπώς η αγωγιμότητα λαμβάνει μέρος μόνο κατά την διεύθυνση του άξονα.

Ας θεωρήσουμε για περαιτέρω ανάλυση τον νανοσωλήνα τύπου armchair. Οι περιοδικές οριακές συνθήκες μας παρέχουν την σχέση που καθορίζει τις επιτρεπτές τιμές για τον κυματαριθμό  $k$  στην διεύθυνση της περιφέρειας του νανοσωλήνα όπως αυτή φαίνεται παρακάτω:

$$k_x^v = \frac{v}{N_x} \frac{2\pi}{\sqrt{3}a} \quad (1.2) \quad \text{όπου } v = 1, \dots, N_x$$

Επιλέγοντας για παράδειγμα τον νανοσωλήνα armchair (5,5) το  $v$  θα λαμβάνει τις τιμές 1, ..., 5. Συνεπώς όπως φαίνεται και στην εικόνα 1.24 υπάρχουν πέντε επιτρεπόμενες καταστάσεις στην διεύθυνση του άξονα  $y$  έτσι ώστε οι μονοδιάστατες εξισώσεις διασποράς των ενεργειακών καταστάσεων να σχηματίζουν πέντε ευθύγραμμα τμήματα σε κάθε πλευρά εκατέρωθεν του κέντρου της 1ης ζώνης Brillouin του γραφενίου με ακόμη ένα να περνά από το κέντρο της.



Εικόνα 1.24: Οι επιτρεπτές τιμές του  $k$  στην πρώτη ζώνη Brillouin του γραφενίου για νανοσωλήνα armchair (5,5)

Γνωρίζοντας από τα δεδομένα της εικόνας 1.23.a ότι η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας του γραφενίου είναι εκφυλισμένες (δηλαδή επικαλύπτονται) στο συνοριακό σημείο K της ζώνης Brillouin συμπεραίνουμε ότι στους νανοσωλήνες που διαθέτουν σύνολο κυματανυσμάτων που περιλαμβάνει το σημείο K, περιμένουμε να παρατηρήσουμε μεταλλική συμπεριφορά. Παρατηρώντας στην εικόνα 1.24 την μορφή των επιτρεπόμενων καταστάσεων εντός της πρώτης ζώνης Brillouin είναι ξεκάθαρο ότι πάντοτε θα υπάρχει μία ομάδα επιτρεπτών κυματαριθμών  $k$

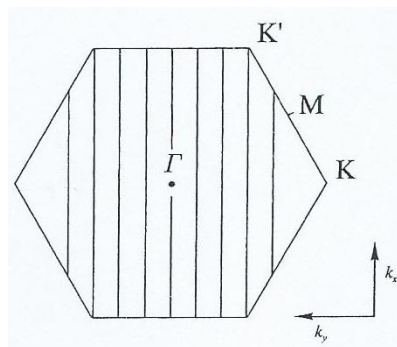


που θα περνούν από το σημείο K, άρα άμεσο επακόλουθο είναι ότι όλοι οι νανοσωλήνες τύπου armchair είναι μεταλλικοί.

Όσον αφορά τον νανοσωλήνα τύπου zig-zag, οι επιτρεπτές τιμές κυματαριθμών  $k$  δίνονται από την σχέση:

$$k_y^v = \frac{v}{N_y} \frac{2\pi}{a} \quad (1.3) \quad \text{όπου } v = 1, \dots, N_y$$

Επιλέγοντας για παράδειγμα τον νανοσωλήνα zig-zag (9,0), αυτή τη φορά οι επιτρεπτές καταστάσεις σχηματίζουν εννέα παράλληλα ευθύγραμμα τμήματα μέσα στην 1η ζώνη Brillouin του γραφενίου όπως φαίνεται στην εικόνα 1.25.



Εικόνα 1.25: Οι επιτρεπτές τιμές του  $k$  στην πρώτη ζώνη Brillouin του γραφενίου για νανοσωλήνα zig-zag (9,0)

Ανατρέχοντας ξανά στα δεδομένα των διαγραμμάτων για τις μονοδιάστατες εξισώσεις διασποράς των ενεργειακών καταστάσεων της εικόνας 1.23.b παρατηρούμε πως η ζώνη σθένους και η ζώνη αγωγιμότητας δεν είναι εκφυλισμένες (δηλαδή δεν επικαλύπτονται) αλλά εφάπτονται για  $k = 0$ . Συνεπάγεται λοιπόν πως ο νανοσωλήνας (9,0) έχει μεταλλικό χαρακτήρα. Κάτι τέτοιο δικαιολογείται και από το γεγονός ότι οι επιτρεπτές τιμές των κυματανυσμάτων περνούν από το σημείο K της πρώτης ζώνης Brillouin όπως φαίνεται άλλωστε και στην εικόνα 1.25. Σημειώνουμε εδώ πως δεν διαθέτουν όλοι οι νανοσωλήνες τύπου zig-zag μεταλλικό χαρακτήρα αλλά κάτι τέτοιο ισχύει μόνο στις περιπτώσεις όπου το  $n$  είναι πολλαπλάσιο του 3. Συνεπώς

στον νανοσωλήνα (10,0) οι ζώνες σθένους και αγωγιμότητας δεν επικαλύπτονται όπως παρατηρεί κανείς στην εικόνα 1.23.c, αλλά υφίσταται ενεργειακό διάκενο για  $k = 0$  καθιστώντας έτσι τον νανοσωλήνα ημιαγωγίμο. Για τους νανοσωλήνες τύπου chiral αναφέρουμε ότι διαθέτουν είτε μεταλλικό είτε ημιαγωγίμο χαρακτήρα ανάλογα με την γωνία chiral και την διάμετρο του νανοσωλήνα. Παραθέτουμε λοιπόν μία γενική σχέση που προέκυψε από την ανάλυση των Dresselhaus et al. η οποία καθορίζει πότε ένας νανοσωλήνας διαθέτει μεταλλικό χαρακτήρα. Η σχέση αναφέρει πως όταν  $n - m = 3q$  (1.3) όπου  $q$  ακέραιος, τότε ο νανοσωλήνας είναι μεταλλικός. Απορρέει από την σχέση (1.3) ότι περίπου το ένα τρίτο των νανοσωλήνων chiral είναι μεταλλικοί ενώ τα δύο τρίτα είναι ημιαγωγίμοι. Ανακεφαλαιώνοντας λοιπόν αναφέρουμε πως όλοι οι νανοσωλήνες τύπου armchair και το ένα τρίτο των νανοσωλήνων zig-zag και chiral αναμένουμε να διαθέτουν μεταλλικό χαρακτήρα ενώ όλοι οι υπόλοιποι νανοσωλήνες είναι ημιαγωγίμοι.

Παρακάτω θα εξετάσουμε τα χαρακτηριστικά της μεταφοράς ηλεκτρονίων σε νανοσωλήνες άνθρακα. Ξεκινώντας από τους νανοσωλήνες που παρουσιάζουν μεταλλική συμπεριφορά έχουμε, όπως αναφέρθηκε και προηγούμενα στην ενότητα, ότι οι επιτρεπτές ηλεκτρονιακές καταστάσεις σε νανοσωλήνες άνθρακα είναι σημαντικά περιορισμένες σχετικά με αυτές του που διαθέτει ο κρύσταλλος γραφενίου. Συνεπάγεται λοιπόν ότι τα χαρακτηριστικά μεταφοράς που αναμένουμε να παρατηρήσουμε στους νανοσωλήνες θα είναι όμοια με αυτά ενός κβαντικού σύρματος (quantum wire) όπου η αγωγή ηλεκτρονίων λαμβάνει μέρος μόνο σε διακριτές επιτρεπτές καταστάσεις. Από το γεγονός αυτό συμπεραίνουμε ότι η αντίσταση του νανοσωλήνα δεν θα μεταβάλλεται με την αύξηση του μήκους του, αλλά θα παραμένει ανεξάρτητη θεωρώντας ότι δεν υφίστανται φαινόμενα σκέδασης. Ένα σημαντικό χαρακτηριστικό των διατάξεων όπως τα quantum wires είναι πως η μεταφορά ηλεκτρονίων συμβαίνει βαλλιστικά κατά την διεύθυνση του άξονα (ballistic transport). Αυτό σημαίνει ότι τα ηλεκτρόνια άγονται κατά μήκος της διάταξης χωρίς να σκεδάζονται από ιόντα του πλέγματος ή προσμίξεις (impurities) και άρα δεν εναποθέτουν καθόλου ενέργεια στο κρυσταλλικό πλέγμα. Συνεπώς τα ηλεκτρόνια κατά την κίνησή τους δεν συναντούν αντίσταση γεγονός που σημαίνει ότι η διάταξη δεν θερμαίνεται και έτσι είναι δυνατόν να άγεται μεγάλη ποσότητα ρεύματος χωρίς ωμικές απώλειες. Κανείς αντιλαμβάνεται άμεσα ότι η ιδιότητα αυτή καθιστά μεγάλο πλεονέκτημα για την κατασκευή νανοηλεκτρονικών κυκλωμάτων. Πρέπει εδώ να αναφέρουμε πως η αγωγιμότητα σε καμία

περίπτωση δεν είναι άπειρη όπως συμβαίνει στους υπεραγωγούς αλλά το κβάντο της,  $G_0$ , δίνεται από την σχέση  $2e^2/h$ . Η θεωρία της κβαντισμένης αγωγιμότητας στους νανοσωλήνες άνθρακα δείχνει ότι μονοτοιχωματικοί νανοσωλήνες διαθέτουν δύο κανάλια αγωγιμότητας και συνεπώς διαθέτουν αγωγιμότητα ίση με  $2G_0$ . Κάτι τέτοιο ισοδυναμεί με μία αντίσταση περίπου  $6.5K\Omega$ , υποθέτοντας και πάλι ότι δεν συμβαίνει σκέδαση κατά την αγωγή ηλεκτρονίων. Πειραματικά έχει επιβεβαιωθεί ότι αμφοτεροί μονοτοιχωματικοί και πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα παρουσιάζουν όμοια συμπεριφορά με αυτήν των quantum wires. Συνεχίζοντας στην μελέτη των ημιαγωγικών μονοτοιχωματικών νανοσωλήνων, αναφέρουμε πως τα φαινόμενα μεταφοράς είναι αρκετά πιο πολύπλοκα και φαίνεται να ισχύει πως στην πλειονότητα των περιπτώσεων η μεταφορά φορέων υλοποιείται με διάχυση και όχι βαλλιστικά. Παρ' όλα αυτά πειράματα έχουν δείξει πως ακόμη και στους ημιαγωγικούς νανοσωλήνες η κινητικότητα των ηλεκτρονίων είναι ασυνήθιστα υψηλή. Τελευταία σημειώνεται ότι η φύση των φαινομένων σκέδασης στους ημιαγωγικούς νανοσωλήνες δεν έχει εξακριβωθεί πλήρως και συνεπώς αποτελεί αντικείμενο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας.

## **Κεφάλαιο 2: Εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα - Οθόνες εκπομπής πεδίου (FEDs)**

Όπως αναφέρθηκε και στο κεφάλαιο 1, οι νανοσωλήνες άνθρακα λόγω των ασυνήθιστων ιδιοτήτων που τους χαρακτηρίζουν βρίσκουν εφαρμογή σε εύρος επιστημονικών πεδίων στα οποία εμπλέκεται η νανοτεχνολογία. Με το πέρασμα των χρόνων οι επιστήμονες έχουν εκμεταλλευτεί τις μοναδικές ηλεκτρικές τους ιδιότητες, την εξαιρετική μηχανική αντοχή και αποδοτική θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα με σκοπό την ανάπτυξη πλήθους καινοτόμων εφαρμογών. Παρακάτω ακολουθεί μία κατηγοριοποιημένη απαρίθμηση μερικών παρόντων αλλά και μελλοντικών εφαρμογών των νανοσωλήνων άνθρακα.

### Μηχανικές / Δομικές Εφαρμογές

- Συνθετικές ίνες (High tensile strength fibers)
- Αλεξίσφαιρα πλακίδια

### Ηλεκτρομαγνητικές Εφαρμογές

- CNT transistors
- Supercapacitors
- Φωτοβολταϊκές διατάξεις
- Οθόνες εκπομπής πεδίου (Field emission displays)
- Συλλέκτες ηλεκτρικών μηχανών (Electric motor brushes)
- Αισθητήρες
- Υπεραγωγοί

### Χημικές Εφαρμογές

- Αποθήκευση υδρογόνου
- Συσσωρευτές
- Καλούπια (templates) παραγωγής νανοσυρμάτων (nanowires)
- Πολυμερή και κεραμικά υψηλών επιδόσεων

### Ιατρικές Εφαρμογές

- Σύνθεση τεχνητών οστών και μυών

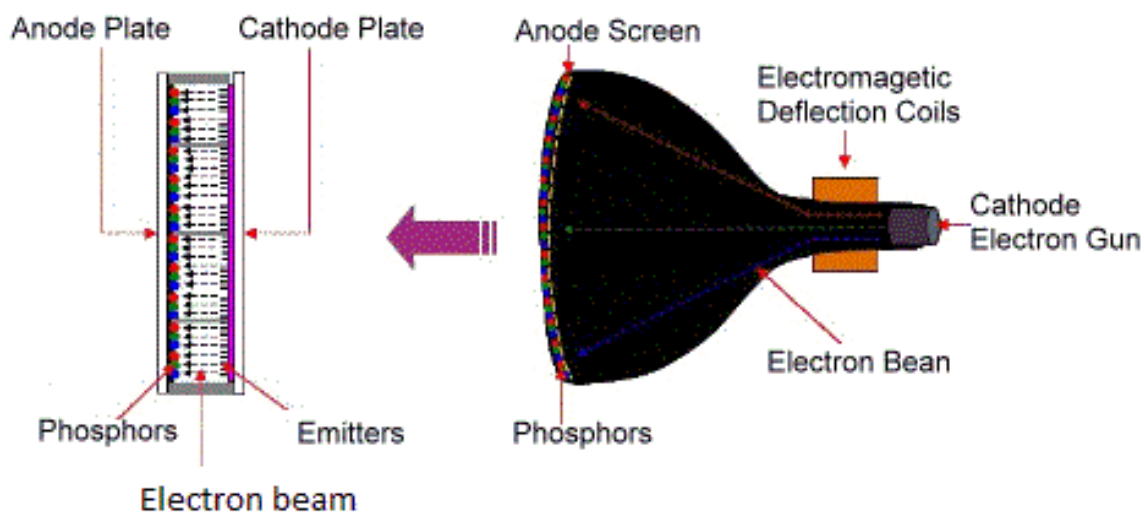
Στην παρούσα εργασία το ενδιαφέρον μας θα στραφεί αποκλειστικά στις ηλεκτρομαγνητικές εφαρμογές των νανοσωλήνων άνθρακα και πιο συγκεκριμένα στις οθόνες εκπομπής πεδίου (Field Emission Displays ή αλλιώς FEDs).

### **Αρχή λειτουργίας**

Οι οθόνες εκπομπής πεδίου (FEDs) χρησιμοποιούν για την λειτουργία τους το φαινόμενο της ψυχρής εκπομπής πεδίου (cold field emission). Περιληπτικά, όταν ένα ηλεκτρικό πεδίο της τάξης των  $10^6 \text{V}/\mu\text{m}$  εφαρμόζεται σε έναν αγωγό που βρίσκεται σε αρνητικό ηλεκτρικό δυναμικό, το φράγμα δυναμικού στην επιφάνειά του μειώνεται σημαντικά και έτσι τα ηλεκτρόνια καταφέρνουν να διαφύγουν από το υλικό μέσω του κβαντομηχανικού μηχανισμού σήραγγας (tunneling effect). Τέτοιες υψηλές τιμές έντασης, απαραίτητες για την εκπομπή πεδίου, μπορούν να επιτευχθούν στην αιχμή μυτερών αγωγίμων ακίδων λόγω του γεγονότος ότι οι δυναμικές γραμμές τείνουν να συγκεντρώνονται γύρω από αυτές. (Αναλυτικότερα για την εκπομπή πεδίου ο αναγνώστης προτρέπεται να ανατρέξει στα κεφάλαια 4 και 5).

Μία οθόνη εκπομπής πεδίου αποτελείται από δύο αντικριστά γυάλινα υποστρώματα μεταξύ των οποίων υπάρχουν διαχωριστικά στηρίγματα (spacers) όπου ο εσωτερικός χώρος βρίσκεται σε συνθήκες κενού. Συνήθεις τιμές κενού μεταξύ των γυάλινων πλακών που συνθέτουν την διάταξη είναι της τάξης των  $10^{-6} \text{Pa}$ . Η εμπρόσθια πλάκα ονομάζεται άνοδος. Στην εσωτερική επιφάνεια της ανόδου είναι τοποθετημένα πλακίδια φωσφόρου. Η οπίσθια πλάκα, που ονομάζεται κάθοδος, αποτελείται από ηλεκτρόδια και από μία διάταξη εκπομπής ηλεκτρονίων (field emission array) η οποία παρέχει ηλεκτρόνια σύμφωνα με τις αρχές της θεωρίας εκπομπής πεδίου. Η αρχή λειτουργίας της διάταξης είναι η εξής: Η κάθοδος εκπέμπει ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται από το ηλεκτρικό πεδίο που εφαρμόζεται μεταξύ ανόδου - καθόδου. Συνεπώς τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια συγκρούονται με την φθορίζουσα οθόνη στην άνοδο προκαλώντας διέγερση των μορίων του φωσφόρου τα οποία κατά την αποδιέγερσή τους εκπέμπουν φωτόνια (luminescence). Η διαδικασία αυτή είναι παρόμοια με την αρχή λειτουργίας στην οποία στηρίζονται οι συμβατικές οθόνες καθοδικού σωλήνα (Cathode Tube Ray ή αλλιώς CRT). Η βασική διαφορά των δύο τεχνολογιών CRT και FED είναι ο τρόπος εκπομπής των ηλεκτρονίων. Στην συμβατική τεχνολογία CRT τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται λόγω θερμιονικής εκπομπής (hot

field emission) από ένα μοναδικό, μεγάλο σε μέγεθος ηλεκτρονικό πολυβόλο και οδηγούνται στην οθόνη φωσφόρου ελεγχόμενα από ισχυρά ηλεκτρομαγνητικά πεδία. Από την άλλη στην οθόνη FED τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται λόγω ψυχρής εκπομπής (cold field emission) από πλήθος μικροσκοπικών εκπομπών, τοποθετημένων πίσω από κάθε ξεχωριστό pixel της οθόνης. Όταν τα ηλεκτρόνια εκπέμπονται, επιταχυνόμενα από το ηλεκτρικό πεδίο θα συγκρουστούν με το αντικριστό πλακίδιο φωσφόρου στην άνοδο "φωτίζοντας" έτσι το αντίστοιχο pixel. Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε πως οι οθόνες FED δύνανται να διατηρήσουν την υψηλή ποιότητα εικόνας των οθονών CRT και τα χαρακτηριστικά όπως είναι η υψηλή λαμπρότητα, η υψηλή αντίθεση και ο γρήγορος χρόνος απόκρισης. Ταυτόχρονα οι οθόνες εκπομπής πεδίου πετυχαίνουν χαμηλή κατανάλωση αφού δεν υπάρχει ανάγκη για θέρμανση μιας και η εξαγωγή ηλεκτρονίων από την κάθοδο εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από την τιμή του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Τελικά διαθέτουν σημαντικά μειωμένες διατάσεις και βάρος. Ειδικότερα αναφέρουμε πως το συνολικό πάχος μίας οθόνης συμπεριλαμβανομένων των γυάλινων υποστρωμάτων στα οποία τοποθετούνται η άνοδος και η κάθοδος συνήθως δεν ξεπερνά τα 2.5mm (βλ. εικόνες 2.5, 2.6). Για τον λόγο αυτό οι οθόνες FED είναι γνωστές και με το όνομα thin CRT. Στην εικόνα 2.1 διακρίνονται οι κύριες κατασκευαστικές διαφορές μεταξύ των οθονών τύπου CRT και FED.



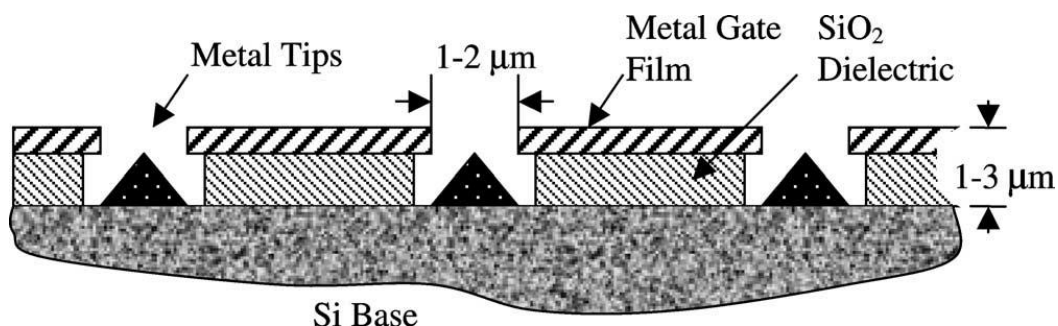
Εικόνα 2.1: Σχηματικό διάγραμμα των κύριων κατασκευαστικών διαφορών μεταξύ οθόνης FED και συμβατικής οθόνης CRT

Σημαντικός παράγοντας για την αποδοτική λειτουργία διάταξης εκπομπής πεδίου όπως οι οθόνες τύπου FED είναι ο συντελεστής ενίσχυσης πεδίου  $\beta$  (enhancement factor). Ο παράγοντας  $\beta$  περιγράφει πόσο υψηλότερη τιμή έχει το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο ( $E_{local}$ ) κοντά στην αιχμή του εκπομπού σε σχέση με το εφαρμοζόμενο πεδίο μεταξύ ανόδου - καθόδου. Το  $\beta$  εξαρτάται εν γένει από τον λόγο ύψους προς την ακτίνα του νανοσωλήνα ( $h / R$ ). Σε ένα μεταλλικό υλικό με σύννητες έργο εξόδου  $\phi$  (work function) και επίπεδη επιφάνεια, η καταφλκική τιμή πεδίου για ψυχρή εκπομπή ηλεκτρονίων (cold emission) είναι περίπου  $10^4 \text{V}/\mu\text{m}$ , τιμή η οποία καθίσταται απαγορευτική για εμπορικές εφαρμογές. Το έργο εξόδου είναι μία βασική παράμετρος που σχετίζεται με το υλικό υπό μελέτη και συνεπώς δεν μπορεί να μεταβληθεί σημαντικά. Συνεπώς όλες οι πηγές εκπομπής πεδίου στηρίζονται αποκλειστικά στην ενίσχυση πεδίου, μέσω του παράγοντα  $\beta$ , που συμβαίνει στις αιχμηρές άκρες των αγωγίων εκπομπών. Έχουμε λοιπόν πως υψηλότερη τιμή του  $\beta$  συνεπάγεται πυκνότερη συγκέντρωση δυναμικών γραμμών γύρω από τις μυτερές αιχμές του αγωγού και ακολούθως αυξημένη τιμή του τοπικού πεδίου. Η υψηλή τιμή τοπικού ηλεκτρικού πεδίου  $E_{local}$  συντελεί άμεσα στην μείωση του ύψους και του μήκους του φράγματος δυναμικού επιφανείας, διευκολύνοντας έτσι σημαντικά την δυνατότητα διαφυγής των ηλεκτρονίων μέσω φαινομένου σήραγγας. Συνεπώς, σε διατάξεις που διαθέτουν ικανό παράγοντα ενίσχυσης πεδίου, ηλεκτρόνια μπορούν να εξαχθούν για σημαντικά χαμηλότερες τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης, γεγονός που ευνοεί σε μεγάλο βαθμό τις εμπορικές εφαρμογές.

## Ιστορική εξέλιξη

Ιστορικά η τεχνολογία των οθονών εκπομπής πεδίου ξεκίνησε το 1976 όταν η ερευνητική ομάδα του C.A. Spindt στην εταιρία SRI International στις ΗΠΑ ανέπτυξε την τεχνολογία εκπομπής ηλεκτρονίων από αιχμηρές μεταλλικές ακίδες μολυβδαίνιου (Mo) [23]. Η πιθανότητα για εφαρμογή σε οθόνες ήταν ακόμη άγνωστη. Το 1986 η ερευνητική ομάδα του R. Meyer στο ερευνητικό ινστιτούτο LETI της Γαλλίας χρησιμοποίησε ακίδες (microtips) μολυβδαίνιου πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου ως κάθοδο με σκοπό την ακτινοβολήση πλακιδίων φωσφόρου σε περιβάλλον κενού. Την ίδια χρονιά η ερευνητική ομάδα του Spindt εξέδωσε επίσης παρόμοια αποτελέσματα εκπομπής πεδίου από μεταλλικές καθόδους μολυβδαίνιου ανεπτυγμένες με τεχνικές thin film [24]. Η κίνηση αυτή άνοιξε το δρόμο για την ανάπτυξη της καινοτόμας τεχνολογίας των οθονών εκπομπής πεδίου. Στο πρώτο μισό της δεκαετίας του 1990 η

ερευνητική κοινότητα χρησιμοποίησε στην αποκλειστική πλειοψηφία της, μεταλλικές ακίδες τύπου Spindt οι οποίες κατασκευάζονται με τις καθιερωμένες στην μικροηλεκτρονική τεχνικές της φωτολιθογραφίας (photolithography) και της χημικής διάβρωσης (chemical etching). Στην εικόνα 2.2 παρατηρούμε το σχηματικό διάγραμμα μίας καθόδου τύπου Spindt με μεταλλικούς εκπομπούς που διαθέτουν κωνική γεωμετρία και ακτίνα αιχμής της τάξης των νανομέτρων.



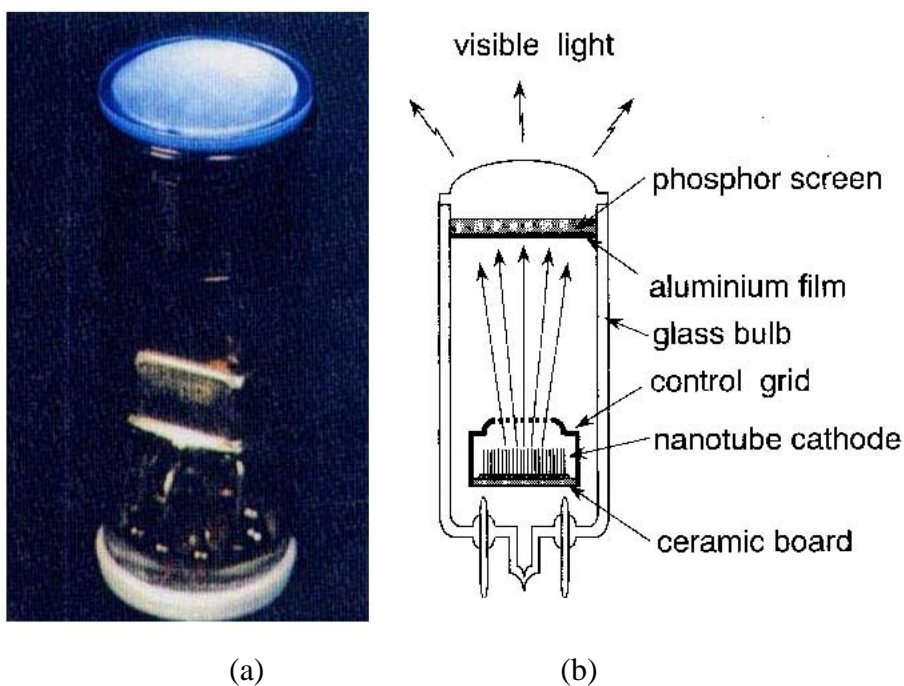
Εικόνα 2.2: Σχηματικό διάγραμμα καθόδου τύπου Spindt

Παρ' όλα αυτά, οι μεταλλικοί εκπομποί τύπου Spindt δυστυχώς διαθέτουν υψηλό κόστος κατασκευής και περιορισμένη διάρκεια ζωής. Επιπρόσθετα αστοχίες παρατηρούνται κατά την διαδικασία κατασκευής και ειδικότερα κατά τον ιοντικό βομβαρδισμό χημικής διάβρωσης (ion assisted chemical etching) όπου παρατηρείται σημαντική μείωση της αιχμηρότητας των εκπομπών. Τελικά οι συγκεκριμένες τεχνικές ψυχρής εκπομπής πεδίου συνήθως αποδίδουν χαμηλή σταθερότητα ρεύματος λόγω της μεταβολής του  $\beta$  και του  $\phi$  παρουσία έντονης προσκόλλησης σωματιδίων (adsorption) σε χαμηλές θερμοκρασίες.

Προς το δεύτερο μισό της δεκαετίας του 1990, η ανακάλυψη των νανοσωλήνων άνθρακα και των εξαιρετικών ιδιοτήτων που τους χαρακτηρίζουν τους οδήγησε στο προσκήνιο ως ιδανικούς υποψήφιους για υλοποίηση εφαρμογών μικροηλεκτρονικής όπως είναι η κατασκευή οθονών εκπομπής πεδίου. Το 1995 αναφέρθηκε εκπομπή πεδίου από απομονωμένο πολυτοίχωματικό νανοσωλήνα (Rinzler et al.) [22] ενώ την ίδια χρονιά αναφέρθηκε εκπομπή πεδίου από συστοιχία νανοσωλήνων ανεπτυγμένων σε επιφανειακό film (de Heer et al.) [20]. Το 1998 οι ίδιοι επιστήμονες ανακοίνωσαν την επιτυχή κατασκευή της πρώτης ολοκληρωμένης συσκευής εκπομπής πεδίου με νανοσωλήνες άνθρακα ως στοιχεία καθοδικής εκπομπής [21]. Η συσκευή



ανέδειξε σταθερή εκπομπή ρεύματος, ικανή δυνατότητα φωτισμού και μεγάλη διάρκεια ζωής των εκπομπών, κριτήριο απαραίτητο για βιομηχανικές εφαρμογές. Οι πολυτοιχωματικοί νανοσωλήνες άνθρακα που χρησιμοποιήθηκαν στην διάταξη είχαν παραχθεί με την μέθοδο τόξου ηλεκτροστατικής διάσπασης μεταξύ ηλεκτροδίων γραφίτη. Σε πιο μοντέρνες εφαρμογές χρησιμοποιείται κατά κόρον η χημική εναπόθεση ατμών (CVD), μια μέθοδος η οποία μεταξύ των άλλων παρουσιάζει σημαντικά μικρότερο κόστος [15]. Στην εικόνα 2.3 παρουσιάζεται η πρώτη διάταξη οθόνης εκπομπής πεδίου με κάθοδο από πολυτοιχωματικούς νανοσωλήνες άνθρακα.



Εικόνα 2.3: (α) Φωτογραφία της πρώτης συσκευής FED με κάθοδο από MWNTs, (β) Σχηματικό διάγραμμα

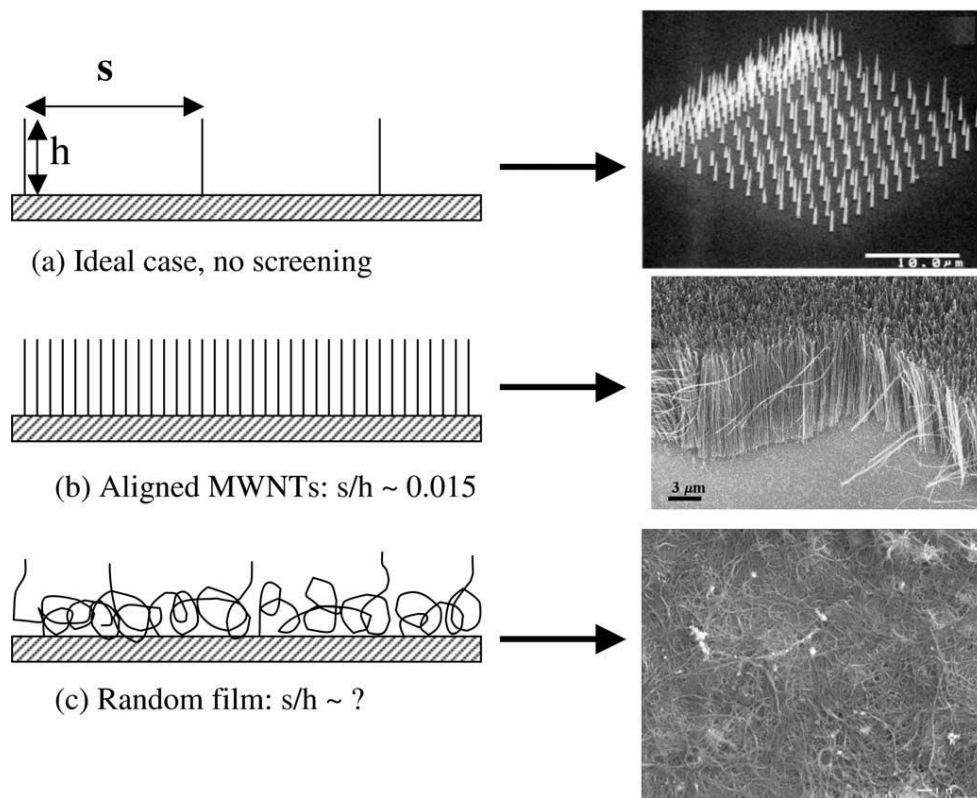
## **Παράγοντες που επηρεάζουν την εκπομπή**

Οι νανοσωλήνες άνθρακα έχουν την ικανότητα να λειτουργούν ως αποδοτικοί εκπομποί ηλεκτρονίων λόγω χαρακτηριστικών όπως η υψηλή χημική σταθερότητα, η υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, οι αυξημένες τιμές του παράγοντα ενίσχυσης πεδίου  $\beta$  (enhancement factor) και η εξαιρετική μηχανική αντοχή που διαθέτουν. Συνεπώς καθίστανται ως ιδανικοί αντικαταστάτες των μεταλλικών ακίδων τύπου Spindt για εφαρμογές οθονών εκπομπής πεδίου. Οι οθόνες τύπου FED που χρησιμοποιούν νανοσωλήνες άνθρακα ως εκπομπούς ηλεκτρονίων ονομάζονται CNT-FEDs. Στην σχεδίαση και κατασκευή καθόδων εκπομπής με βελτιστοποιημένα χαρακτηριστικά και υψηλή απόδοση είναι σημαντικό να εξεταστεί ένας αριθμός παραμέτρων που επηρεάζουν την εκπομπή. Τέτοιοι παράγοντες περιλαμβάνουν το είδος του νανοσωλήνα (SWNT, MWNT), τον προσανατολισμό, την πυκνότητα εκπομπών στο επίπεδο της καθόδου, τις διαστάσεις (συνήθως τον λόγο ύψους προς διάμετρο), την ομοιογένεια ρεύματος εκπομπής και την σταθερότητα εκπομπής. Παρακάτω παρουσιάζονται οι επιπτώσεις μερικών εκ των παραμέτρων αυτών στα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά εκπομπής. Αναφέρουμε εδώ ότι ως "μακροσκοπική" εννοείται η εκπομπή ηλεκτρονίων που λαμβάνει χώρα από μεγάλο αριθμό νανοσωλήνων και όχι από έναν μοναδικό εκπομπό.

### Προσανατολισμός και διάταξη

Σημαντική παράμετρος για την βέλτιστη εκπομπή ηλεκτρονίων έγκειται στον προσανατολισμό και την διάταξη των νανοσωλήνων. Διαισθητικά περιμένει κανείς ότι οι νανοσωλήνες που είναι διατεταγμένοι κάθετα στο επίπεδο της καθόδου θα λειτουργούν ως καλύτεροι εκπομποί σε σχέση με ένα άμορφο film νανοσωλήνων. Παρ' όλα αυτά ο ισχυρισμός αυτός περιπλέκεται λόγω του φαινομένου της εξασθένησης πεδίου (screening effect) που προκαλείται όταν οι νανοσωλήνες τοποθετούνται σε πολύ κοντινές αποστάσεις μεταξύ τους. Υπολογισμοί έχουν δείξει πως το screening effect ελαχιστοποιείται όταν οι νανοσωλήνες απέχουν απόσταση μεγαλύτερη του ύψους τους ή στην γενική περίπτωση απόσταση συγκρίσιμη με αυτό. Στη περίπτωση της σύνθεσης πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων με την μέθοδο CVD οι νανοσωλήνες συνήθως είναι πυκνά τοποθετημένοι και συνεπώς δεν εμφανίζουν αυξημένα χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου. Παρατηρείται ακόμη ότι το ρεύμα εκπομπής δεν διαφέρει αισθητά από αυτό ενός film τυχαία ανεπτυγμένων πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων. Μέσω κατάλληλων τεχνικών

φωτολιθογραφίας για την ανάπτυξη νησίδων καταλύτη επάνω στο υπόστρωμα της καθόδου γίνεται εφικτός ο έλεγχος των αποστάσεων μεταξύ διαδοχικών νανοσωλήνων, ελαχιστοποιώντας έτσι σημαντικά το screening effect. Ένα σημείο στο οποίο υπάρχει κάποια επιφύλαξη είναι το αν η παραπάνω μέθοδος ελέγχου ανάπτυξης νανοσωλήνων επιφέρει αρνητικές επιπτώσεις στον χρόνο ζωής της καθόδου λόγω της σημαντικά αραιότερης επιφανειακής κατανομής των εκπομπών. Για καθόδους με τυχαίο προσανατολισμό των νανοσωλήνων η εκπομπή ηλεκτρονίων προκαλείται από δύο διαφορετικές πηγές. Η πρώτη προέρχεται από τον μικρό στατιστικά αριθμό νανοσωλήνων που είναι κάθετοι στο υπόστρωμα και "δείχνουν" προς την άνοδο. Η δεύτερη προέρχεται από την εκπομπή που συμβαίνει λόγω του προσανατολισμού των νανοσωλήνων στην διεύθυνση των δυναμικών γραμμών του εφαρμοζόμενου πεδίου. Αναφέρουμε στο σημείο αυτό ότι αρκετά πειράματα δείχνουν πως νανοσωλήνες άνθρακα έχουν την δυνατότητα να κάμπτονται και συνεπώς να προσανατολίζονται με τις πεδιακές γραμμές του ηλεκτρικού πεδίου [7,8]. Στην εικόνα 2.4 δίνεται μία σχηματική απεικόνιση των διαφόρων γεωμετριών μακροσκοπικής εκπομπής πεδίου μαζί με τις αντίστοιχες φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM.



Εικόνα 2.4: Απεικόνιση των διαφόρων γεωμετριών μακροσκοπικής εκπομπής πεδίου σε σχηματικά διαγράμματα και αντίστοιχες φωτογραφίες SEM

### Γεωμετρικά χαρακτηριστικά

Όσον αφορά τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά των νανοσωλήνων, έχει παρατηρηθεί ότι η κατωφλική τιμή του πεδίου για έναρξη εκπομπής, δηλαδή εξαγωγής ηλεκτρονίων, αυξάνεται με την μείωση του ύψους των εκπομπών [5]. Κάτι τέτοιο οφείλεται στην συσχέτιση του παράγοντα ενίσχυσης πεδίου  $\beta$  με το ύψος των νανοσωλήνων. Ειδικότερα η τιμή του  $\beta$  μειώνεται ως αποτέλεσμα της μείωσης του ύψους.

### Σταθερότητα ρεύματος εκπομπής

Η σταθερότητα εκπομπής αποτελεί με την σειρά της σημαντική παράμετρο για την ικανοποιητική λειτουργία των οθονών FED και η απόδοσή της μπορεί να μετρηθεί με την συνεχή παρατήρηση του συνολικά εκπεμπόμενου ρεύματος για σταθερή τιμή του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου. Πειραματικές δοκιμές έχουν δείξει σταθερή εκπομπή ρεύματος για χρονική διάρκεια πάνω από 300 ώρες με μία τυπική απόκλιση της τάξης του 2 με 4% [5]. Επιπρόσθετα για μακροσκοπικές καθόδους η ισχυρή προσκόλληση των νανοσωλήνων στην κάθοδο είναι επίσης μείζονος σημασίας για την διατήρηση υψηλής τιμής σταθερότητας εκπομπής. Η μεγάλη ηλεκτροστατική δύναμη που ασκείται στους νανοσωλήνες κατά την διαδικασία της εκπομπής έχει την δυνατότητα να αποκολλήσει τους νανοσωλήνες από την κάθοδο προκαλώντας εξασθένιση του ρεύματος αλλά και φαινόμενα ηλεκτρικών τόξων διάσπασης (arching).

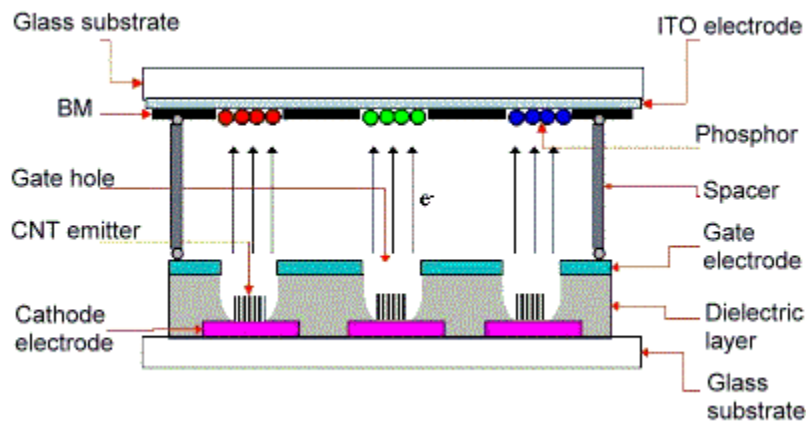
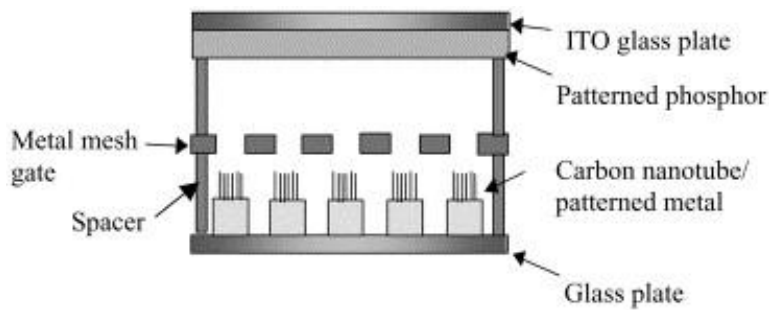
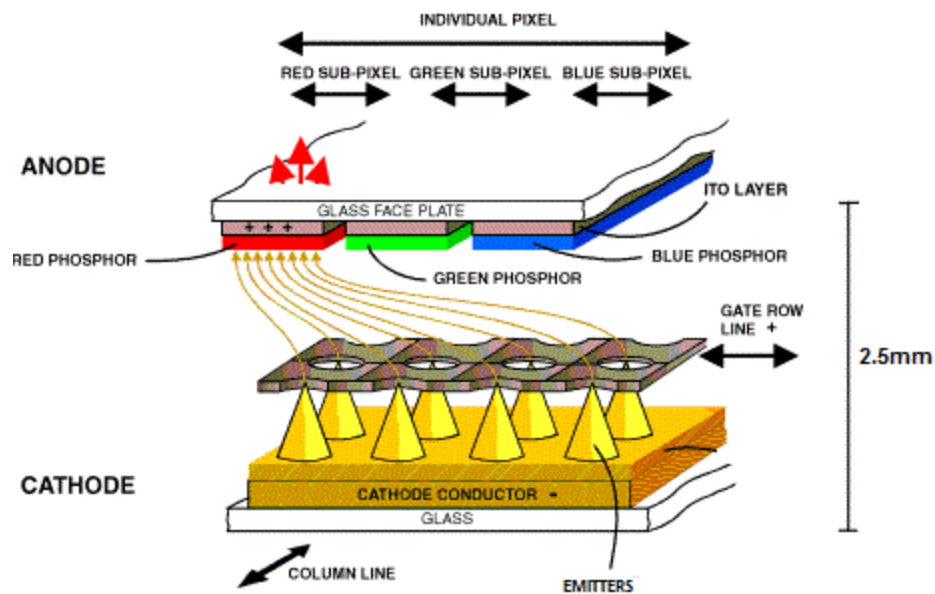
### Ομοιογένεια εκπομπής

Ένα από τα πιο δύσκολα ζητήματα προς επίλυση στην εκπομπή πεδίου από μακροσκοπική κάθοδο είναι η ομοιογένεια εκπομπής. Λόγω αριθμού προβλημάτων που σχετίζονται με το screening effect και την μεταβολή στην δομή των νανοσωλήνων κατά την λειτουργία της διάταξης, ένα μόνο ποσοστό του συνολικού αριθμού των νανοσωλήνων εκπέμπουν σε μία δεδομένη χρονική στιγμή. Χαμηλό ποσοστό επιφανειακής πυκνότητας εκπομπής συνεπάγεται άμεσα χαμηλή ανάλυση εικόνας (resolution) σε οθόνες τύπου FED, χαμηλή πυκνότητα ρεύματος και μικρή διάρκεια ζωής. Σε εφαρμογές επίπεδων οθονών μία τυπική τιμή για την πυκνότητα ενεργών εκπομπών είναι περίπου  $10^5 - 10^6/\text{cm}^2$  [5] κάτι το οποίο συχνά δεν είναι εύκολα επιτεύξιμο. Εκπομπή από ελαττωματικούς νανοσωλήνες συχνά συνδέεται με αυξημένα ποσοστά εκπομπής από τα άκρα της καθόδου (edge effects) και θερμά σημεία εκπομπής (hot spots). Το

edge effect προκαλείται από την συσσώρευση των ηλεκτρικών γραμμών στα άκρα της καθόδου και μπορεί να εξουδετερωθεί με την διαμόρφωση της κατανομή του ηλεκτρικού πεδίου. Η εξουδετέρωση των θερμών σημείων, δηλαδή περιοχών στην κάθοδο όπου η εκπομπή είναι ιδιαίτερα αυξημένη σε σχέση με την υπόλοιπη κατανομή, είναι εξίσου υψίστης σημασίας για την επίτευξη υψηλής ομοιογένειας εκπομπής.

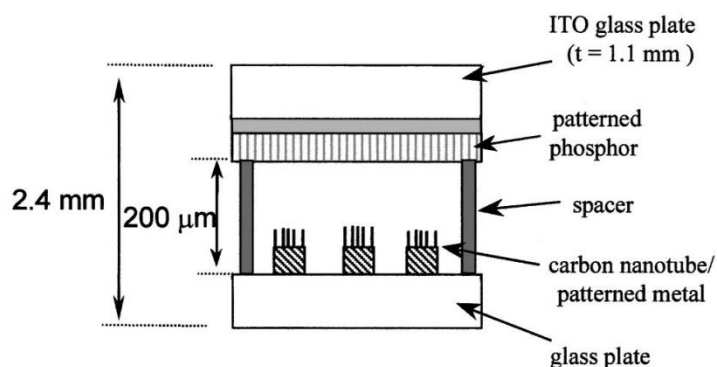
### **Περιγραφή της διάταξης οθόνης CNT-FED**

Όπως έχουμε αναφέρει και νωρίτερα στο παρόν κεφάλαιο, οι οθόνες εκπομπής πεδίου νανοσωλήνων άνθρακα (CNT-FEDs) αντί των παραδοσιακών μεταλλικών ακίδων τύπου Spindt, χρησιμοποιούν νανοσωλήνες άνθρακα ως τα κύρια στοιχεία καθοδικής εκπομπής. Η διάταξη συνήθως στηρίζεται στον σχεδιασμό τύπου τριόδου (triode). Οι νανοσωλήνες οι οποίοι εδράζονται στην κάθοδο λειτουργούν ως πηγή εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων που εξάγονται με την εφαρμογή εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου μεταξύ της καθόδου και ενός μεταλλικού πλέγματος εξαγωγής (extracting grid). Το μεταλλικό πλέγμα το οποίο τοποθετείται μεταξύ των επιπέδων της ανόδου και της καθόδου χρησιμοποιείται ως ηλεκτρόδιο πύλης (gate) στην τριοδική διάταξη. Τυπικές τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης στην πύλη είναι 40 - 300V [29,30]. Τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια επιταχύνονται από το πεδίο και κατευθύνονται προς της οθόνη φωσφόρου που λειτουργεί ως άνοδος. Στην πλειοψηφία των διατάξεων εφαρμόζεται και μία δεύτερη τάση πόλωσης, αυτή τη φορά μεταξύ καθόδου και ανόδου, που σκοπό έχει την κατεύθυνση και επιτάχυνση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων προς την φθορίζουσα άνοδο. Η τάση καθόδου - ανόδου είναι υψηλότερης τιμής από την τάση καθόδου - πύλης με συνήθεις τιμές 300 - 1000V [29,30]. Το μεταλλικό πλέγμα που αποτελεί την πύλη είναι διάτρητο έτσι ώστε να καθίσταται εφικτή η μεταφορά των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων από την κάθοδο προς την φθορίζουσα άνοδο του pixel. Συνήθεις τιμές της διαμέτρου των οπών είναι 2 - 50μm. Στην εικόνα 2.5 παρουσιάζονται τρία αναλυτικά σχηματικά διαγράμματα της τοπολογίας οθόνης FED τριοδικού τύπου.



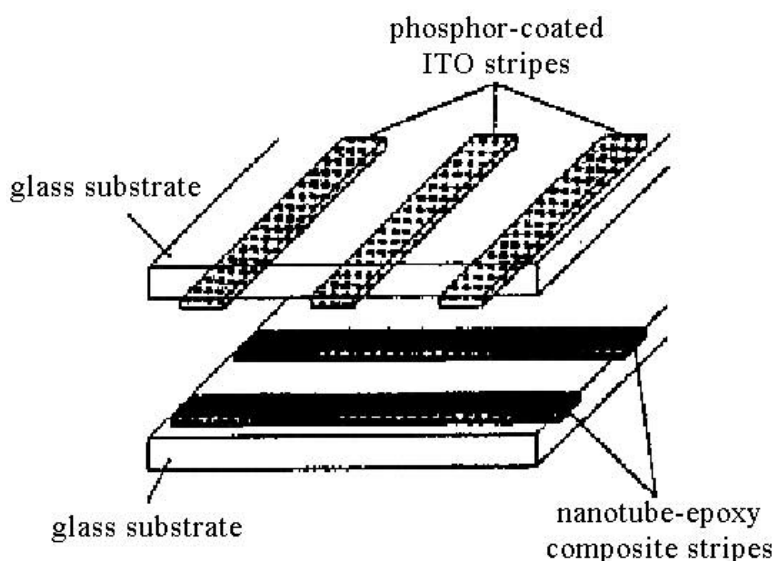
Εικόνα 2.5: Σχηματικά διαγράμματα τοπολογίας οθόνης CNT-FED τύπου τριόδου

Στην οθόνη τριοδικής διάταξης όπως έχουμε προαναφέρει η εκπομπή εξαρτάται από την εφαρμοζόμενη τάση μεταξύ πύλης και καθόδου συνεπώς παλμική εκπομπή επιτυγχάνεται με την κατάλληλα εφαρμοζόμενη τάση προγραμματισμένων παλμών στην πύλη. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται δυνατή η σύνθεση μίας οποιαδήποτε εικόνας στην οθόνη, ελέγχοντας δηλαδή με παλμούς ποια pixel θα "φωτίσουν/ανάψουν" και ποια θα παραμείνουν "κλειστά". Για το λόγο αυτό πίσω από το επίπεδο της καθόδου τοποθετείται ένα δίκτυο ηλεκτρονικών διακοπών (transistors) έτσι ώστε να οδηγούνται σε κάθε στιγμιότυπο της εικόνας οι κατάλληλοι παλμοί έναυσης προς ενεργοποίηση των αντίστοιχων pixel. Η τεχνική αυτή φέρει μεγάλη ομοιότητα με την τεχνολογία που χρησιμοποιείται από τις οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD). Διαφορετικά χρώματα επιτυγχάνονται μέσω της χρησιμοποίησης διαφορετικών φθορίζοντων υλικών όπως είναι τα  $Y_2O_2S:Eu$ ,  $ZnS:Cu,Al$  και  $ZnS:Ag,Cl$  για εκπομπή κόκκινου, πράσινου και μπλε (RGB) αντίστοιχα. Όσον αφορά την διάταξη οθονών τριοδικού τύπου η οποία και είναι η κυρίως χρησιμοποιούμενη αναφέρουμε πως το ηλεκτρόδιο πύλης τοποθετείται σε όσο το δυνατόν μικρότερη απόσταση από την κάθοδο στην οποία εδράζονται οι νανοσωλήνες. Με αυτόν τον τρόπο πετυχαίνεται υψηλότερη τιμή του ηλεκτρικού πεδίου και συνεπώς τα ηλεκτρόνια μπορούν να εξαχθούν με εφαρμογή χαμηλότερης τάσης στην πύλη. Τυπική τιμή για την απόσταση καθόδου - πύλης είναι τα 10 $\mu m$ . Όσον αφορά περαιτέρω κατασκευαστικές λεπτομέρειες των οθονών τύπου CNT-FED αναφέρουμε τα εξής: Στα αρχικά πειράματα κατασκευής οθονών εκπομπής πεδίου χρησιμοποιήθηκαν διατάξεις διοδικού και όχι τριοδικού τύπου. Στις διατάξεις αυτές απουσιάζει το μεταλλικό πλέγμα που λειτουργεί ως ηλεκτρόδιο πύλης όπως φαίνεται και στην εικόνα 2.6 που ακολουθεί.



Εικόνα 2.6: Διάγραμμα της τοπολογίας της οθόνης FED τύπου διόδου

Επιπρόσθετα, για τον τρόπο σχηματισμού των pixel έχουμε τα παρακάτω: Η κάθοδος αποτελείται από γραμμές νανοσωλήνων άνθρακα (CNT stripes) εδρασμένες πάνω στο γυάλινο υπόστρωμα. Αντίστοιχα η άνοδος αποτελείται από γραμμές ηλεκτροδίων οξειδίου του ινδίου και κασσιτέρου επικαλυμμένα με φωσφόρο (indium - tin oxide (ITO) coated phosphor stripes) κάθετες στην διεύθυνση των γραμμών της καθόδου. Τα pixel ουσιαστικά σχηματίζονται στα σημεία διασταύρωσης των γραμμών καθόδου και ανόδου. Κανείς μπορεί να αντιληφθεί την τοπολογία της διάταξης που παρουσιάστηκε παραπάνω από το σχηματικό διάγραμμα της εικόνας 2.7.

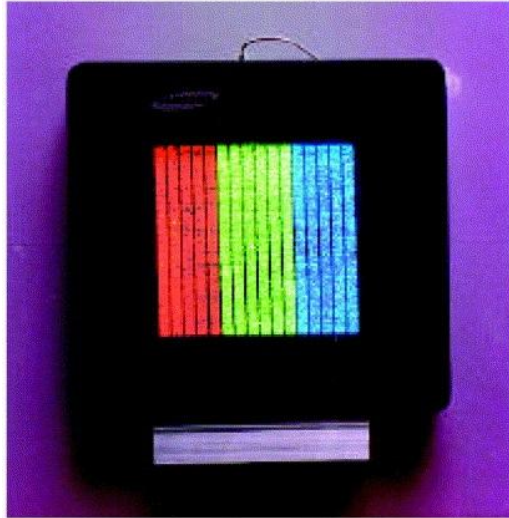


Εικόνα 2.7: Σχηματικό διάγραμμα της τοπολογίας των γραμμών καθόδου και ανόδου προς σχηματισμό pixel

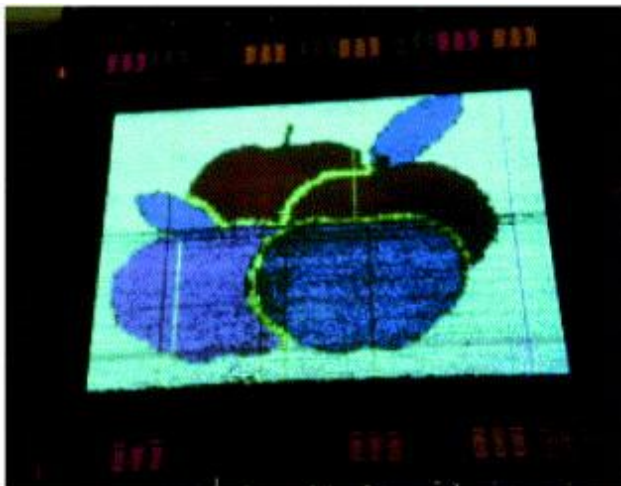
Τυπικές τιμές για το μέγεθος της ακμής ενός pixel σε μία οθόνη τύπου CNT-FED είναι 200 - 700 $\mu\text{m}$ . Σημειώνουμε εδώ ότι ένα εξέχον πλεονέκτημα της τεχνολογίας FED είναι ότι προσφέρει τη δυνατότητα για περαιτέρω σμίκρυνση του μεγέθους των pixel σχετικά με τις συμβατικές επίπεδες οθόνες LCD, αυξάνοντας έτσι σημαντικά την ανάλυση της προβαλλόμενης εικόνας. Μία από τις πρωτότυπες οθόνες CNT-FED διοδικού τύπου που κατασκευάστηκε, διέθετε μέγεθος pixel 200 $\times$ 200 $\mu\text{m}$  και συνολική επιφάνεια 32 $\times$ 32 pixel [17]. Αργότερα ακολούθησε η κατασκευή οθόνης μεγέθους 4.5 ιντσών, τριών χρωμάτων (RGB) που παρουσίαζε φωτεινότητα 1800 $\text{cd}/\text{m}^2$  για εφαρμοζόμενη τάση 3.7V/ $\mu\text{m}$  και αναφερόμενη πυκνότητα εκπεμπόμενου



ρεύματος ίση με  $90\mu\text{A}/\text{cm}^2$  [9,10]. Φωτογραφία του πλήρως πακεταρισμένου πρωτοτύπου παρουσιάζεται στην εικόνα 2.8. Το 2000 η Samsung ανακοίνωσε οθόνη CNT-FED πλήρους χρώματος, μεγέθους 9 ιντσών, ανάλυσης  $576 \times 240$  pixel και τάσης λειτουργίας 350 - 400V [11] η οποία παρουσιάζεται στην εικόνα 2.9.



Εικόνα 2.8: Φωτογραφία λειτουργικού πρωτοτύπου οθόνης SWNT-FED τριών χρωμάτων, μεγέθους 4.5 ιντσών



Εικόνα 2.9: Έγχρωμη εικόνες από την πρωτότυπη πειραματική οθόνη CNT-FED μεγέθους 9 ιντσών της Samsung

Κλείνοντας το παρόν κεφάλαιο θα πρέπει να αναφέρουμε ότι η τεχνολογία οθονών εκπομπής πεδίου νανοσωλήνων άνθρακα (CNT-FED) προσφέρει πλήθος πλεονεκτημάτων και θεωρείται πολλά υποσχόμενη στον τομέα της μικρο-νανοηλεκτρονικής. Παρ' όλα αυτά συγκρίνοντας με την επικρατούσα τεχνολογία οθονών LCD, η παρούσα τεχνολογία οθονών CNT-FED χρήζει περαιτέρω βελτίωσης σε αρκετούς τομείς της λειτουργίας αλλά και της κατασκευαστικής διαδικασίας. Κύρια σημεία που χρήζουν βελτιστοποίησης είναι η ομοιογένεια εκπομπής, η σταθερότητα ρεύματος εκπομπής, η αξιοπιστία και ο χρόνος ζωής της συσκευής.

### Κεφάλαιο 3: Η μονοδιάστατη προσέγγιση Wentzel - Kramers - Brillouin

Στον κλάδο της μαθηματικής φυσικής η προσέγγιση WKB είναι μία μέθοδος υπολογισμού προσεγγιστικών λύσεων σε γραμμικές, μερικές διαφορικές εξισώσεις με χωρικά μεταβαλλόμενους συντελεστές. Τυπικά χρησιμοποιείται για υπολογισμούς σε ημικλασικά μοντέλα στην κβαντομηχανική. Τα αρχικά WKB προέρχονται από τα ονόματα των επιστημόνων Wentzel, Kramers και Brillouin που την διατύπωσαν το 1926. Τρία χρόνια νωρίτερα, το 1923 ο μαθηματικός Harold Jeffreys είχε αναπτύξει μία γενική μέθοδο προσέγγισης λύσεων γραμμικών διαφορικών εξισώσεων δεύτερης τάξης μέσα στις οποίες περιλαμβάνεται και η εξίσωση Schrodinger [33]. Αναγνωρίζοντας την προσφορά του στην θεωρία, η μέθοδος συχνά καλείται και JWKB. Αναφέρουμε ότι η προσέγγιση WKB είναι ακόμη γνωστή ως μέθοδος L - G μιας και όπως θεωρείται είχε αναπτυχθεί ήδη από το 1837 από τους Liouville και Green. Παρ' όλα αυτά η σημαντική προσφορά των Jeffreys, Wentzel, Kramers και Brillouin έγκειται στο γεγονός ότι συμπεριέλαβαν στην θεωρία τους τα σημεία καμπής (classical turning points).

Η μέθοδος WKB βρίσκει άμεση εφαρμογή στην κβαντομηχανική μιας και δίνει την δυνατότητα επίλυσης της εξίσωσης Schrodinger στο πρόβλημα της σκέδασης ηλεκτρονίων από φράγμα δυναμικού τυχαίας μορφής. Συνεπώς καθιστά εφικτό τον υπολογισμό του συντελεστή διέλευσης  $D$  (transmission coefficient) που ορίζεται ως ο λόγος της εξερχόμενης πυκνότητας ρεύματος πιθανότητας  $J_t$  (που διαπερνά το φράγμα λόγω του κβαντομηχανικού φαινομένου σήραγγας), προς την προσπίπτουσα στο φράγμα πυκνότητα ρεύματος πιθανότητας  $J_i$ , ήτοι  $D = J_t / J_i$ . Ο συντελεστής διέλευσης  $D$  συνιστά ποσότητα που ενδιαφέρει κατά κόρον και είναι απαραίτητη για την μελέτη της εκπομπής πεδίου (βλ. Κεφάλαιο 4 και 5). Αναφέρουμε πως η εξίσωση Schrodinger λύνεται αναλυτικά μόνο στην ιδανική περίπτωση όπου το φράγμα δυναμικού στο οποίο προσπίπτουν τα ηλεκτρόνια είναι ορθογώνιας μορφής. Παρ' όλα αυτά, στην πραγματικότητα το φράγμα δυναμικού είναι σπανιότατα ορθογώνιο και στην συντριπτική πλειοψηφία των περιπτώσεων λαμβάνει διαφορετική μορφή. Υπάρχει συνεπώς η ανάγκη ανάπτυξης μεθόδων για την προσέγγιση των λύσεων της εξίσωσης Schrodinger. Η πλέον διαδεδομένη μέθοδος που χρησιμοποιείται είναι η ημικλασική προσέγγιση WKB. Αναφέρουμε εδώ πως "ημικλασική" εννοείται η θεωρία που εκλαμβάνει μέρος του υπό μελέτη συστήματος να περιγράφεται κβαντομηχανικά, ενώ το υπόλοιπο διαθέτει κλασική περιγραφή.

Η μέθοδος WKB μπορεί να εφαρμοστεί σε οποιαδήποτε γραμμική διαφορική εξίσωση στην οποία ο μεγιστοβάθμιος όρος πολλαπλασιάζεται με μια μικρή ποσότητα  $\varepsilon \ll 1$ . Στο παρόν κεφάλαιο θα μας απασχολήσουν οι γραμμικές διαφορικές εξισώσεις 2<sup>ης</sup> τάξης και συγκεκριμένα η λύση της εξίσωσης Schrodinger για ένα τυχαίο φράγμα δυναμικού  $V(x)$ .

$$\text{Έστω η γενικού τύπου εξίσωση: } \varepsilon^2 \psi'' + q(x)\psi = 0 \quad (3.1)$$

Όπως παρατηρούμε η μονοδιάστατη, χρονικά αμετάβλητη εξίσωση Schrodinger που δίνεται από την σχέση:  $-\frac{\hbar}{2m} \frac{\partial^2 \psi}{\partial x^2} + (V - E)\psi = 0$  (3.2) μπορεί να ενταχθεί στην παραπάνω κατηγορία για:

$$\frac{\hbar}{2mE} = \frac{1}{k^2} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 = \varepsilon^2 \quad (3.3) \quad \text{και} \quad q(x) = 1 - \frac{V(x)}{E} = n^2(x) \quad (3.4)$$

Η επίλυση της σχέσης (3.1) με τις συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων  $\varepsilon^2$  και  $q(x)$  όπως δίνονται στις σχέσεις (3.3), (3.4) περιλαμβάνει λύσεις για δύο διαφορετικές περιπτώσεις. Στην πρώτη περίπτωση εξετάζουμε την λύση για τον περιορισμό:  $q(x) > 0 \rightarrow E > V(x)$  και στην δεύτερη περίπτωση εξετάζουμε τι συμβαίνει για:  $q(x) < 0 \rightarrow E < V(x)$ .

Με  $E$  συμβολίζουμε τη συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου και με  $\lambda$  το αντίστοιχο μήκος κύματος κατά De Broglie. Η προσέγγιση WKB, που θα αναπτυχθεί παρακάτω, έχει νόημα όταν το δυναμικό  $V(x)$  μεταβάλλεται αργά σε σχέση με το μήκος κύματος De Broglie  $\lambda$  του ηλεκτρονίου. Αναλυτικότερα, αν το δυναμικό μεταβάλλεται σημαντικά σε απόσταση μήκους  $l$  τότε θα πρέπει να ισχύει:  $\lambda/l \ll 1$ . Σε αυτήν την περίπτωση εξασφαλίζεται ότι για  $E > V$  οι λύσεις παραμένουν πρακτικά ημιτονοειδείς με εξαίρεση ότι το πλάτος και ο κυματάριθμος διαμορφώνονται με αργό ρυθμό συναρτήσει της απόστασης. Ανάλογα για  $E < V$  οι λύσεις είναι πρακτικά εκθετικές συναρτήσεις με πλάτος και κυματάριθμο που επίσης μεταβάλλονται αργά συναρτήσει της απόστασης.

Αναλυτικά για τις δύο περιπτώσεις έχουμε:

Περίπτωση 1η:  $q(x) > 0 \rightarrow E > V(x)$

Για  $q(x) = n^2(x)$  η εξίσωση (3.1) παίρνει την μορφή:

$$\varepsilon^2 \psi'' + n^2(x) \psi = 0 \quad (3.5)$$

Στην περίπτωση που η συνάρτηση  $n(x)$  είναι σταθερή και ίση με  $n_0$  τότε οι λύσεις της (3.5) είναι κύματα της μορφής  $\exp(\pm jn_0 x/\varepsilon)$ , γεγονός που μας ωθεί να θέσουμε:

$$\psi = \exp(ju(x)/\varepsilon) \quad (3.6)$$

Έτσι λοιπόν αντικαθιστώντας την εξίσωση (3.6) στην (3.5) παίρνουμε:

$$j\varepsilon u'' - (u')^2 + n^2(x) = 0 \quad (3.7)$$

Θέτοντας  $u' = v$  καταλήγουμε στην εξίσωση:  $j\varepsilon v' - v^2 + n^2(x) = 0 \quad (3.8)$

Στο σημείο αυτό μπορούμε να αναπτύξουμε την λύση  $v(x)$  της εξίσωσης (3.8) σε σειρά. Επιλέγουμε την ανάπτυξη να γίνει με βάση την αδιάστατη παράμετρο  $\varepsilon/l$  επειδή ισχύει πως  $\varepsilon/l \ll 1$  όπως συνεπάγεται άμεσα από την σχέση (3.3) και το γεγονός ότι έχουμε θεωρήσει  $\lambda/l \ll 1$ .

Έχουμε λοιπόν πως:  $v = v_0 + \frac{\varepsilon}{l} v_1 + \left(\frac{\varepsilon}{l}\right)^2 v_2 + \dots \quad (3.9)$

Αντικαθιστώντας την έκφραση του  $v$  σε σειρά από την (3.9) στην σχέση (3.8) λαμβάνουμε ότι:

$$j\varepsilon \left( v_0 + \frac{\varepsilon}{l} v_1 + \left(\frac{\varepsilon}{l}\right)^2 v_2 + \dots \right)' - \left( v_0 + \frac{\varepsilon}{l} v_1 + \left(\frac{\varepsilon}{l}\right)^2 v_2 + \dots \right)^2 + n^2(x) = 0 \quad (3.10)$$

Από την παραπάνω σχέση ουσιαστικά λαμβάνουμε μία οικογένεια πολλών διαφορετικών εξισώσεων, μία για κάθε δύναμη του  $\varepsilon$ , δηλαδή για κάθε τάξη μεγέθους. Ειδικότερα όπως φαίνεται παρακάτω έχουμε:

$$O(1): v_0^2 - n^2(x) = 0 \rightarrow v_0 = \pm n(x) \quad (3.11)$$

$$O\left(\frac{\varepsilon}{l}\right): 2v_0 v_1 = -l v_0' \rightarrow v_1 = -l \frac{n'(x)}{2n(x)} \quad (3.12)$$

Συνεπώς η συνάρτηση  $v$  διαθέτει το ακόλουθο ανάπτυγμα:

$$v = \pm n(x) - \varepsilon \frac{n'(x)}{2n(x)} + O\left(\left(\frac{\varepsilon}{l}\right)^2\right) \quad (3.13)$$

Για την εύρεση της ολικής κυματοσυνάρτησης ολοκληρώνουμε την σχέση (3.13) και καταλήγουμε ότι:

$$u(x) = C \pm \int n(x) dx - \frac{\varepsilon}{2} \ln(n(x)) + O\left(\left(\frac{\varepsilon}{l}\right)^2\right) \quad (3.14) \text{ όπου } C \text{ σταθερά ολοκλήρωσης}$$

Τελικά δεν μένει παρά να αντικαταστήσουμε την σχέση (3.14) στην εξίσωση (3.6) της κυματοσυνάρτησης  $\psi$ , παραλείποντας τους όρους μεγαλύτερης τάξης από  $O(\varepsilon)$ .

Μετά την αντικατάσταση λαμβάνουμε ότι:

$$\psi = \exp(ju(x)/\varepsilon) = \frac{C}{\sqrt{n(x)}} \exp(\pm j \frac{1}{\varepsilon} \int n(x) dx) \quad (3.15)$$

Η παραπάνω εξίσωση (3.15) διαθέτει δύο γραμμικώς ανεξάρτητες προσεγγιστικές λύσεις της εξίσωσης (3.5). Συνεπάγεται λοιπόν ότι η γενική λύση της (3.5) θα αποτελείται από τον γραμμικό συνδυασμό τους σύμφωνα με την κάτωθι σχέση:

$$\psi \approx \frac{1}{\sqrt{n(x)}} [c_1 \exp\left(\frac{j}{\varepsilon} \int n(x) dx\right) + c_2 \exp\left(-\frac{j}{\varepsilon} \int n(x) dx\right)] \quad (3.16)$$

Οι παραπάνω κυματοσυναρτήσεις αποτελούν δύο επίπεδα κύματα, διαμορφωμένα κατά πλάτος και κυματαριθμό σύμφωνα με τη μεταβολή της ποσότητας:  $n(x) = \sqrt{1 - \frac{V(x)}{E}}$ .

Περίπτωση 2η:  $q(x) < 0 \rightarrow E < V(x)$

Για  $q(x) = -n^2(x)$  η εξίσωση (3.1) παίρνει την μορφή:

$$\varepsilon^2 \psi'' - n^2(x) \psi = 0 \quad (3.17)$$

Στην περίπτωση που η συνάρτηση  $n(x)$  είναι σταθερή και ίση με  $n_0$  τότε οι λύσεις της (3.17) έχουν την γενική μορφή  $\exp(\pm j n_0 x / \varepsilon)$ , γεγονός που μας ωθεί να θέσουμε ξανά:

$$\psi = \exp(j u(x) / \varepsilon)$$

Αναλύοντας κατά παρόμοιο τρόπο με την περίπτωση 1, καταλήγουμε στην εξής προσέγγιση:

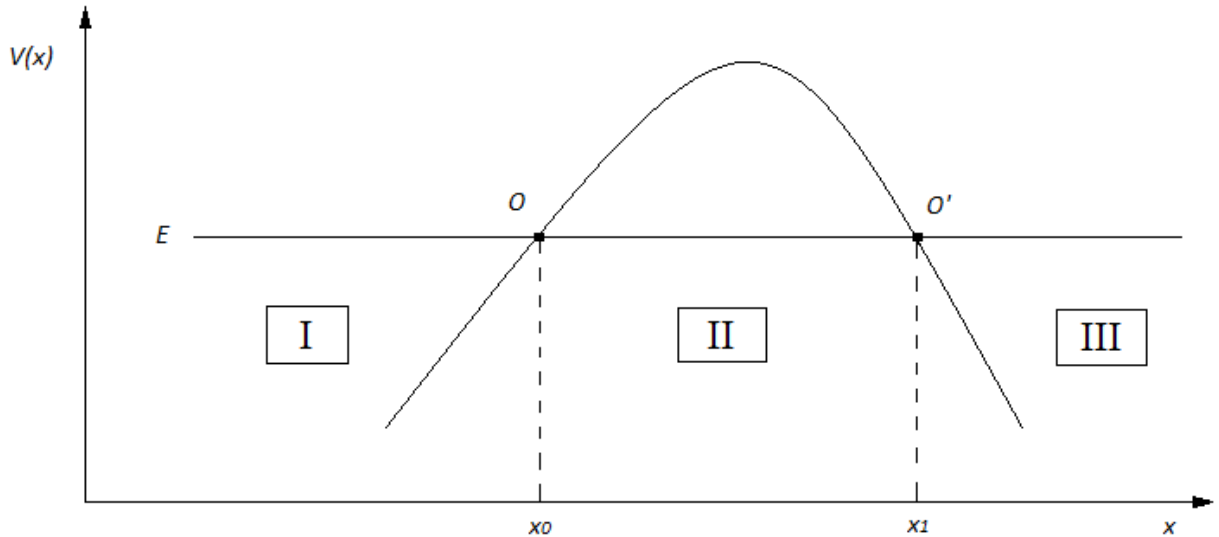
$$\psi \approx \frac{1}{\sqrt{n(x)}} \left[ c_1 \exp\left(\frac{1}{\varepsilon} \int n(x) dx\right) + c_2 \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int n(x) dx\right) \right] \quad (3.18)$$

Οι παραπάνω κυματοσυναρτήσεις αποτελούν εκθετικά διαμορφωμένα όπως και προηγουμένως κατά πλάτος και κυματαριθμό σύμφωνα με τη μεταβολή της ποσότητας:  $n(x) = \sqrt{\left|1 - \frac{V(x)}{E}\right|}$ .

Για την συγκεκριμένη περίπτωση που θέλουμε να μελετήσουμε ένα πρόβλημα σκέδασης ηλεκτρονίων από τυχαίο φράγμα δυναμικού μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε τα αποτελέσματα της μεθόδου WKB που αναπτύχθηκε παραπάνω για την εύρεση προσεγγιστικών λύσεων της κυματοσυνάρτησης στις τρεις περιοχές που απαρτίζουν χωρικά το πρόβλημα. Με αυτόν τον τρόπο έχουμε την δυνατότητα υπολογισμού του συντελεστή διέλευσης  $D$  των ηλεκτρονίων μέσα από το φράγμα, το οποίο και είναι το κύριο ζητούμενο στο οποίο επιθυμούμε να καταλήξουμε.

Θεωρούμε λοιπόν ένα τυχαίο δυναμικό  $V(x)$  και ηλεκτρόνιο ενέργειας  $E$  το οποίο κινείται στο δυναμικό αυτό, όπως φαίνεται στην εικόνα 3.1. Έστω ότι  $V(x) < E$  για το σύνολο της περιοχής, εκτός από ένα πεπερασμένο διάστημα μεταξύ των σημείων  $O$  και  $O'$  τα οποία καλούνται σημεία καμπής (classical turning points). Στα συγκεκριμένα σημεία ισχύει  $E = V(x)$ , το ηλεκτρόνιο διαθέτει συνεπώς μηδενική ταχύτητα και σύμφωνα με την κλασική μηχανική θα πρέπει να ανακλαστεί εξ'ολοκλήρου. Έστω ακόμη ότι οι τετμημένες των σημείων  $O$  και  $O'$  είναι τα  $x = x_0$  και  $x = x_l$ . Στο διάστημα αυτό η ενέργεια του ηλεκτρονίου είναι μικρότερη από την δυναμική

ενέργεια του φράγματος και άρα ισχύει  $E < V(x)$ . Την περιοχή αυτή καλούμε απαγορευμένη (κλαστικά) περιοχή μιας και καθιστά χώρο όπου δεν μπορεί να βρεθεί το ηλεκτρόνιο σύμφωνα με τις αρχές της κλασικής μηχανικής. Ονομάζουμε τις τρεις περιοχές του προβλήματος όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 3.1



Εικόνα 3.1: Σχηματικό διάγραμμα του προβλήματος σκέδασης ηλεκτρονίων από τυχαίο φράγμα δυναμικού  $V(x)$

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περίπτωσης 1 της μεθόδου WKB ( $E > V$ ) η κυματοσυνάρτηση στην περιοχή I θα είναι:

$$\psi_I \approx \frac{1}{\sqrt{n(x)}} [W \exp\left(\frac{i}{\varepsilon} \int n(x) dx\right) + Y \exp\left(-\frac{i}{\varepsilon} \int n(x) dx\right)] \quad (3.19)$$

με  $\varepsilon = \sqrt{\frac{\hbar}{2mE}}$  και  $n(x) = \sqrt{1 - \frac{V(x)}{E}}$  όπως αναφέρεται στις σχέσεις (3.3) και (3.4)

Ο πρώτος όρος της σχέσης (3.19) αποτελεί την εξίσωση του προσπίπτοντος στο φράγμα οδεύοντος κύματος πιθανότητας (incident wave) το οποίο και κινείται προς τα δεξιά. Από την άλλη ο δεύτερος όρος περιγράφει το κύμα που ανακλάται από το φράγμα (reflected wave), το οποίο και οδεύει προς τα αριστερά.



Ανάλογα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα της περίπτωσης 2 της μεθόδου WKB ( $E < V$ ) η κυματοσυνάρτηση στην περιοχή II θα είναι:

$$\psi_{II} \approx \frac{1}{\sqrt{n(x)}} [L \exp\left(\frac{1}{\varepsilon} \int n(x) dx\right) + M \exp\left(-\frac{1}{\varepsilon} \int n(x) dx\right)] \quad (3.20)$$

Για την περιοχή III ισχύει πάλι σύμφωνα με την περίπτωση 1 της μεθόδου WKB ( $E > V$ ) ότι η κυματοσυνάρτηση θα είναι:

$$\psi_{III} \approx \frac{N}{\sqrt{n(x)}} [\exp\left(\frac{j}{\varepsilon} \int n(x) dx\right)] \quad (3.21)$$

Η εξίσωση (3.21) περιγράφει το διερχόμενο κύμα το οποίο έχει περάσει μέσα από το φράγμα και κινείται προς τα δεξιά (transmitted wave). Στην περιοχή III δεν έχει νόημα η ύπαρξη διερχόμενου κύματος με διεύθυνση προς τα αριστερά όποτε και ο δεύτερος όρος της σχέσης (3.19) παραλείπεται.

Για τον υπολογισμό της τελικής μορφής των λύσεων παραμένει ο καθορισμός των συντελεστών  $A$ ,  $B$ ,  $L$ ,  $M$  και  $N$ . Για τον υπολογισμό τους χρειάζονται να ληφθούν υπ' όψιν οι συνοριακές συνθήκες. Ωστόσο παρατηρούμε ότι στα σημεία καμψής  $O$  και  $O'$  η προσεγγιστική κυματοσυνάρτηση της μεθόδου WKB απειρίζεται. Κάτι τέτοιο συμβαίνει διότι καθώς πλησιάζουμε τα σημεία αυτά ο όρος  $n(x) = \sqrt{1 - \frac{V(x)}{E}}$  μηδενίζεται και συνεπώς το  $\psi$  τείνει στο άπειρο. Συμπεραίνουμε λοιπόν πως η προσεγγιστική μέθοδος WKB καταρρέει στην περιοχή των σημείων καμψής. Για να ξεπεραστεί αυτή η δυσκολία λαμβάνονται στα σημεία αυτά ειδικές προσεγγίσεις. Αυτές οι προσεγγιστικές σχέσεις ονομάζονται "συνδετικές σχέσεις" (connecting formulas), μπορούν να βρεθούν στη βιβλιογραφία και με την βοήθειά τους υπολογίζονται οι ζητούμενοι συντελεστές.

Γνωρίζοντας λοιπόν τα πλάτη των κυματοσυναρτήσεων και στις τρεις περιοχές του προβλήματος μπορούμε να συνεχίσουμε στον υπολογισμό της έκφρασης για τον συντελεστή διέλευσης. Όπως αναφέραμε και στην εισαγωγή του κεφαλαίου ο συντελεστής διέλευσης ορίζεται ως ο λόγος της διερχόμενης προς την προσπίπτουσα πυκνότητα ρεύματος πιθανότητας στο φράγμα, ήτοι  $D = J_t / J_i$  (3.22).

Από την κβαντομηχανική γνωρίζουμε πως η πυκνότητα ρεύματος πιθανότητας δίνεται από την σχέση:  $J = \text{Im}\{\Psi^* \nabla \Psi\} = \frac{\hbar k}{m} |A|^2$  (3.23)

Παρατηρούμε ότι η πυκνότητα ρεύματος πιθανότητας είναι ανάλογη του πλάτους  $A$  και του κυματαριθμού  $k$  του οδεύοντος κύματος πιθανότητας  $\psi$ . Συνεπώς έχοντας υπολογίσει, με την χρήση των συνδετικών σχέσεων, τα πλάτη  $N$  και  $W$  της διερχόμενης και της προσπίπτουσας κυματοσυνάρτησης αντίστοιχα, καταλήγουμε μέσω των εξισώσεων (3.22) και (3.23) στην έκφραση για τον συντελεστή διέλευσης:

$$D = \exp\left(-\frac{2}{\varepsilon} \int_{x_0}^{x_1} n(x) dx\right) \quad (3.24)$$

Με αντικατάσταση των ποσοτήτων  $\varepsilon$  και  $n(x)$  που δίνονται από τις σχέσεις (3.3) και (3.4)

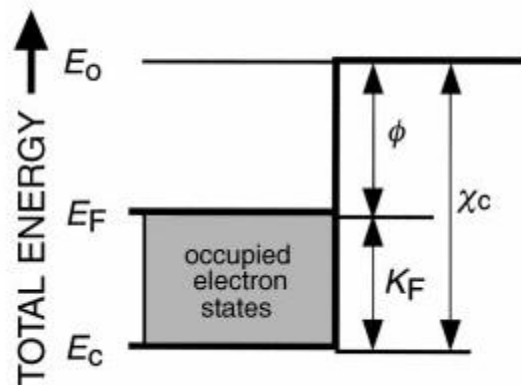
λαμβάνουμε τελικά:  $D = \exp\left(-\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \int_{x_0}^{x_1} \sqrt{V(x) - E} dx\right)$  (3.25)

## Κεφάλαιο 4: Η θεωρία Fowler - Nordheim

Ως εκπομπή πεδίου (field emission) καλούμε την εκπομπή ηλεκτρονίων από την επιφάνεια ενός υλικού. Εκπομπή πεδίου μπορεί να λάβει χώρα σε μέταλλα, ημιαγωγούς και μονωτές. Η εκπομπή πεδίου χωρίζεται στην θερμιονική εκπομπή (hot field emission) και στην ψυχρή εκπομπή (cold field emission ή αλλιώς CFE). Στην θερμιονική εκπομπή τα ηλεκτρόνια λαμβάνουν λόγω θερμότητας την ενέργεια που απαιτείται για να ξεπεράσουν το φράγμα δυναμικού που τα κρατάει δέσμια εντός του υλικού. Την θερμιονική εκπομπή ηλεκτρονίων χρησιμοποιούν για παράδειγμα στην λειτουργία τους οι λυχνίες κενού (vacuum tubes). Στην περίπτωση της ψυχρής εκπομπής τα ηλεκτρόνια καταφέρνουν να περάσουν μέσα από το φράγμα δυναμικού χωρίς την ανάγκη να αυξηθεί η ενέργειά τους, εκμεταλλευόμενα το κβαντομηχανικό φαινόμενο σήραγγας (tunneling effect). Η διαδικασία της ψυχρής εκπομπής μπορεί να μελετηθεί ως ένα πρόβλημα σκέδασης ηλεκτρονίων από φράγμα δυναμικού. Ένα μέρος των ηλεκτρονίων που προσπίπτουν στην διαχωριστική επιφάνεια εκπομπού - κενού ανακλάται από το φράγμα δυναμικού επιφανείας ενώ τα υπόλοιπα καταφέρνουν και το διαπερνούν στηριζόμενα στο φαινόμενο σήραγγας καθιστώντας έτσι μία πυκνότητα ρεύματος εκπομπής. Για να καταφέρουν ηλεκτρόνια να διαφύγουν από τον όγκο του υλικού με την διαδικασία της ψυχρής εκπομπής θα πρέπει σε αυτό να εφαρμοστεί ένα ισχυρό ηλεκτρικό πεδίο της τάξης των  $10^6 \text{V}/\mu\text{m}$ . Η εφαρμογή υψηλού ηλεκτρικού πεδίου συντελεί στην ελάττωση ύψους και μήκους του φράγματος δυναμικού που συγκρατεί δέσμια τα ηλεκτρόνια εντός του υλικού, οδηγώντας συνεπώς σε αύξηση της τιμής του συντελεστή διέλευσης  $D$  που πρακτικά εκφράζει το ποσοστό των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων. Η εκπομπή πεδίου εξηγήθηκε θεωρητικά στηριζόμενη στο κβαντομηχανικό μηχανισμό του φαινομένου σήραγγας στα τέλη του 1920. Η θεωρία της εκπομπής πεδίου από μέταλλα προτάθηκε από τους Ralph H. Fowler και Lothar Wolfgang Nordheim [27]. Η εν λόγω θεωρία επιτυγχάνει να υπολογίσει την έκφραση της συνολικής πυκνότητας εκπεμπόμενου ρεύματος με την σημαντική προϋπόθεση ότι οι εξισώσεις εφαρμόζονται αυστηρά μόνο στην εκπομπή ηλεκτρονίων από μεταλλικά στερεά (bulk solids) και ειδικότερα από επίπεδες επιφάνειες. Συνεπάγεται λοιπόν πως η θεωρία F-N επιλύει ένα μονοδιάστατο πρόβλημα. Τελικά αναφέρουμε προς αποφυγή παρερμηνείας πως όταν στην παρούσα εργασία παρουσιάζεται ο όρος εκπομπή πεδίου χωρίς περαιτέρω επεξήγηση εννοείται πάντοτε η ψυχρή εκπομπή ηλεκτρονίων (cold field emission).

Οι γενικές υποθέσεις που θέτει το μοντέλο F-N είναι οι εξής: Το μέταλλο διαθέτει λεία επίπεδη επιφάνεια με ομοιόμορφο έργο εξόδου  $\phi$ . Εξωτερικά του μετάλλου εφαρμόζεται ομογενές ηλεκτρικό πεδίο  $F$ . Τα ηλεκτρόνια θεωρούνται ως ελεύθεροι φορείς σύμφωνα με το μοντέλο Sommerfeld που υπαγορεύει ότι δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους αλλά ούτε και με τα ιόντα του πλέγματος. Επιπρόσθετα τα ηλεκτρόνια ακολουθούν την στατιστική Fermi - Dirac και σχεδόν όλα όσα εκπέμπονται έχουν περάσει μέσα από το φράγμα λόγω φαινομένου σήραγγας. Δύο επιπλέον υποθέσεις που γίνονται είναι ότι η πιθανότητα να διαφύγει ένα ηλεκτρόνιο μέσω φαινομένου σήραγγας δίνεται από το ολοκλήρωμα της σχέσης (3.25), το οποίο εξάγεται από την μέθοδο προσέγγισης WKB (βλ. κεφάλαιο 3). Τελευταία το φράγμα δυναμικού στην διαχωριστική επιφάνεια μετάλλου - κενού είναι καμπυλωμένο λόγω του εικονικού δυναμικού (image potential) καθιστώντας έτσι ένα φράγμα τύπου Schottky - Nordheim (βλ. εικόνα 4.2). Αναφέρουμε εδώ πως την στοιχειώδη θεωρία F-N το φράγμα λαμβάνεται ως απλά τριγωνικό.

Στην εικόνα 4.1 που ακολουθεί παρουσιάζεται το ενεργειακό διάγραμμα του μοντέλου Sommerfeld των ελεύθερων ηλεκτρονίων.



Εικόνα 4.1

Η συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου σχετικά με ένα τυχαίο σημείο αναφοράς αναπαρίσταται με  $E$ . Η τιμή του στη βάση της ζώνης αγωγιμότητας συμβολίζεται με  $E_c$  και στην κορυφή του φράγματος δυναμικού με  $E_o$ . Συνεπώς το βάθος του πηγαδιού δυναμικού στο οποίο βρίσκονται τα ηλεκτρόνια ισούται με  $\chi_c = E_o - E_c$ . Μέσα στο πηγάδι οι καταστάσεις των οδεύοντων

ηλεκτρονίων εξάγονται από την λύση της εξίσωσης Schrodinger λαμβάνοντας τις κατάλληλες περιοδικές οριακές συνθήκες. Στους μηδέν βαθμούς Kelvin αυτές οι καταστάσεις είναι κατειλημμένες μέχρι και την στάθμη Fermi. Η συνολική ενέργεια ενός ηλεκτρονίου στην στάθμη Fermi καλείται ενέργεια Fermi  $E_F$  και είναι η μέγιστη που μπορεί να διαθέτει ένα ηλεκτρόνιο σχετικά με την  $E_c$ . Συνεπώς το έργο εξόδου του μετάλλου ισούται με  $\varphi = E_F - E_c$ . Η συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου σχετικά με την βάση της ζώνης αγωγιμότητας συμβολίζεται με  $\mathcal{E}$  και η συνιστώσα κινητικής ενέργειας με  $K$ . Παρ' όλα αυτά η συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου στο μοντέλο Sommerfeld είναι εξ' ολοκλήρου κινητική συνεπώς  $\mathcal{E} = K$ . Γενικότερα είναι πιο συμφέρον να χρησιμοποιούμε το  $K$  στην ανάπτυξη της θεωρίας, συνεπώς γράφουμε γενικά  $K = E - E_c$  και για ειδικά την ενέργεια Fermi  $K_F = E_F - E_c$ . Η θεωρία της εκπομπής πεδίου (CFE) χρησιμοποιεί ακόμη την συνολική ενέργεια του ηλεκτρονίου σχετικά με την στάθμη Fermi η οποία και συμβολίζεται με  $\varepsilon$  και ορίζεται ως:  $\varepsilon = E - E_F$

Προφανώς τα  $K$  και  $\varepsilon$  συνδέονται μέσω της σχέσης:

$$K = E - E_c = (E_F - E_c) + (E - E_F) = K_F + \varepsilon \quad (4.1.a)$$

Τα  $E$  και  $\varepsilon$  από την άλλη συνδέονται μέσω της σχέσης:

$$E = E_o + (E_F - E_o) + (E - E_F) = E_o - \varphi + \varepsilon \quad (4.1.b)$$

Σχετικά με το ίδιο τυχαίο επίπεδο αναφοράς με το  $E$  η δυναμική ενέργεια των ηλεκτρονίων εντός και εκτός του πηγαδιού δυναμικού μπορεί να γραφεί αντίστοιχα:

$$U = E_o - \chi_c, \quad x < 0 \quad (4.2.a)$$

$$= E_o + u, \quad x \geq 0 \quad (4.2.b)$$

Εδώ το  $x = 0$  αντιστοιχεί στην διαχωριστική επιφάνεια μετάλλου - κενού του φράγματος στο μοντέλο Sommerfeld και το  $u(x)$  μοντελοποιεί τη δυναμική ενέργεια εκτός του πηγαδιού που στην περίπτωση μας θα θεωρήσουμε ότι αποτελείται από το άθροισμα του εξωτερικού πεδίου, του εικονικού δυναμικού και της στάθμης του κενού.

Συνεπώς για την δυναμική ενέργεια έχουμε συνολικά:

$$U = E_0 - \chi_c, \quad x < 0 \quad (4.3.\alpha)$$

$$= E_0 - eFx - B/x, \quad x \geq 0, \quad (4.3.\beta) \quad \text{όπου } B = e^2/16\pi\epsilon_0 \approx 0.36 \text{ eV nm}$$

Επειδή ωστόσο το δυναμικό που περιγράφηκε προηγούμενα πέφτει κάτω από την ενέργεια της βάσης της ζώνης αγωγιμότητας  $E_c$ , για  $x < x_c$  όταν το  $x$  τείνει στο 0 από δεξιά. Είναι εύκολο να αποφύγουμε αυτή την τεχνητή βύθιση θέτοντας  $U = E_c$  για  $0 \leq x < x_c$ . Καταλήγουμε λοιπόν στην τελική μορφή του δυναμικού που "αντιλαμβάνονται" τα ηλεκτρόνια του μετάλλου η οποία δίνεται παρακάτω:

$$U = E_0 - \chi_c, \quad x < x_c \quad (4.4.\alpha)$$

$$= E_0 - eFx - B/x, \quad x \geq x_c \quad (4.4.\beta)$$

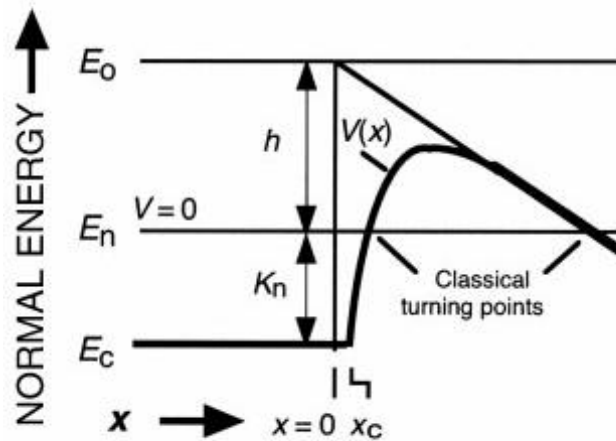
Η θεωρία του φαινομένου σήραγγας, για την επιτυχή μοντελοποίηση της εκπομπής χρειάζεται μία εξίσωση που να συνδέει το ύψος του φράγματος δυναμικού με τις συνιστώσες ενέργειας των ηλεκτρονίων. Στο μοντέλο Sommerfeld η εξίσωση αυτή διαχωρίζεται σε δύο μέρη, ένα για την κίνηση παράλληλα με την επιφάνεια εκπομπής του μετάλλου (parallel, 'p') και ένα δεύτερο για την κίνηση κάθετα στην επιφάνεια (normal, 'n'). Οι λύσεις της εξίσωσης Schrodinger για την παράλληλη κίνηση δίνουν οδεύοντα κύματα κυματαριθμού  $k_p$  με αντίστοιχη τιμή της κινητικής ενέργειας ίση με  $K_p = (\hbar_p k_p)^2/2m$  όπου  $m$  αντιπροσωπεύει τη μάζα του ηλεκτρονίου στον κενό χώρο και  $\hbar_p = \hbar/2\pi$  η ελαττωμένη σταθερά του Planck. Ανάλογα, για την κίνηση κάθετα στην επιφάνεια του μετάλλου έχουμε πως  $K_n = (\hbar_p k_n)^2/2m$ . Σημαντικό είναι να αναφέρομε πως η παράλληλη συνιστώσα της ορμής  $\hbar_p k_p$  και συνεπώς η κινητική ενέργεια  $K_p$  του ηλεκτρονίου διατηρείται κατά την εκπομπή.

Η συνιστώσα που ενδιαφέρει για τους υπολογισμούς είναι μονάχα η κάθετη στην επιφάνεια εκπομπής. Ειδικότερα για την κάθετη κίνηση ισχύει πως η συνολική κάθετη συνιστώσα της ενέργειας δίνεται από την σχέση:  $E_n = E - K_p$ . Ακόμη προσθέτουμε πως από την εξίσωση (4.1.β) συνεπάγεται ότι:  $E_n = E_o - \varphi + \varepsilon - K_p = E_o - h$  (4.5) όπου  $h$  καλείται το μη ελαττωμένο λόγω εικονικού δυναμικού ύψος του φράγματος και για το οποίο όπως συνεπάγεται από την σχέση (4.5) ισχύει:  $h = E_o - E_n = \varphi - \varepsilon + K_p$  (4.6.α)

Για το μοντέλο ελεύθερων ηλεκτρονίων ισχύει ακόμη:

$$(\partial h / \partial \varepsilon)_{K_p} = -1, \quad (\partial h / \partial K_p)_\varepsilon = +1 \quad (4.6.β)$$

Στην εικόνα 4.2 που ακολουθεί παρουσιάζεται το διάγραμμα της δυναμικής ενέργειας που "αντιλαμβάνονται" τα ηλεκτρόνια του μετάλλου καθώς επίσης και το ενεργειακό διάγραμμα της κάθετης στην επιφάνεια εκπομπής συνιστώσας της ενέργειας.



Εικόνα 4.2

Όπως προαναφέρθηκε, για τον υπολογισμό της πιθανότητας διαφυγής από το μέταλλο στην ψυχρή εκπομπή έχει χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση JWKB η οποία αναλύθηκε στο κεφάλαιο 3 και προσδιορίζει τον συντελεστή διέλευσης (transmission coefficient) ίσο με:

$$D = \exp[-g_e \int (U - E_n)^{1/2} dx] \quad (4.7)$$

Θέτοντας  $V = U - E_n$  (4.8) η παραπάνω σχέση απλοποιείται σε:

$$D = \exp[-g_e \int V^{1/2} dx] \quad (4.9.a)$$

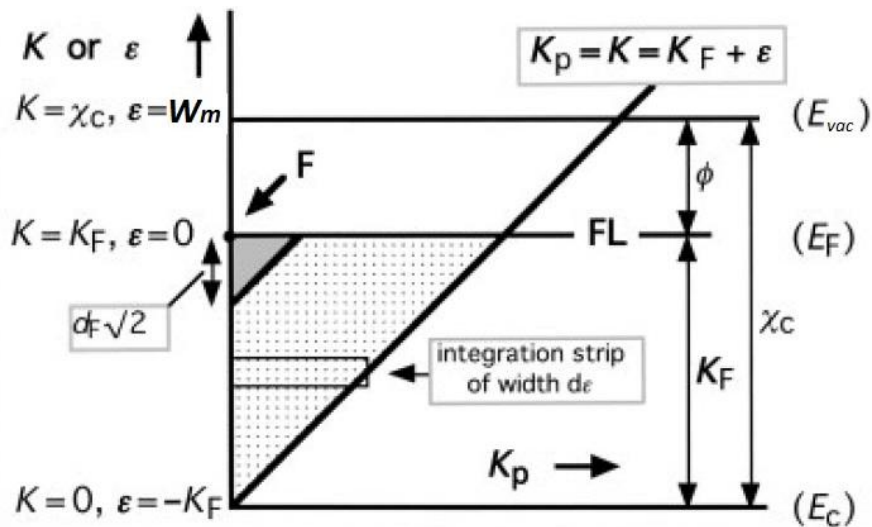
$$\text{όπου } g_e = (8m)^{1/2} / \hbar_p \approx 10.25 \text{ eV}^{1/2} \text{ nm}^{-1} \quad (4.9.b)$$

Από τις εξισώσεις (4.8), (4.4.β) και (4.5) καταλήγουμε ότι:

$$V(x) = h - eFx - B/x, \quad x \geq x_c \quad (4.10)$$

Στη συνέχεια θα εισάγουμε την έννοια των διαγραμμάτων ενέργειας - χώρου (energy - space diagram ή αλλιώς ESD) με την βοήθεια των οποίων θα εξάγουμε στην συνέχεια την πυκνότητα ρεύματος εκπομπής. Τα συγκεκριμένα διαγράμματα χωρίζονται στα τύπου N και στα τύπου T. Και στα δύο είδη διαγραμμάτων ο οριζόντιος άξονας συμβολίζει την παράλληλη συνιστώσα της κινητικής ενέργειας  $K_p$ . Αυτό το οποίο διαφέρει είναι η ποσότητα που παριστάνει ο κατακόρυφος άξονας. Στα N-τύπου διαγράμματα παριστάνει την συνολική κάθετη στην επιφάνεια συνιστώσα της ενέργειας  $E_n$ , ενώ στα T-τύπου παριστάνει την ολική ενέργεια  $E$ . Στην συνέχεια θα χρησιμοποιήσουμε για τους υπολογισμούς ένα διάγραμμα T-τύπου όπως αυτό που φαίνεται στην εικόνα 4.3. Κάθε σημείο στο διάγραμμα αντιπροσωπεύει μία δεδομένη ενεργειακή κατάσταση με τεταγμένη την συνολική ενέργεια  $E$  του ηλεκτρονίου και τετμημένη την παράλληλη συνιστώσα κινητικής ενέργειας  $K_p$ . Το σημείο που σημειώνεται στο διάγραμμα ως F είναι η ενεργειακή κατάσταση ενός ηλεκτρονίου το οποίο βρίσκεται στο επίπεδο Fermi και κινείται κάθετα στην επιφάνεια έχοντας συνολική ενέργεια  $E = E_F$  ή ισοδύναμα  $\varepsilon = 0$  ή  $K = K_F$  όπως φαίνεται στην εικόνα 4.3. Οι σκιαγραφημένες περιοχές  $K > 0$  και  $K_p \leq K$  αποτελούν τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις ηλεκτρονίων μέσα στο μέταλλο. Το έντονα σκιασμένο τρίγωνο από την άλλη περιγράφει το σύνολο των ενεργειακών καταστάσεων που συνεισφέρουν ουσιαστικά στο ρεύμα εκπομπής.





Εικόνα 4.3: Ενεργειακό διάγραμμα τύπου T για την ζώνη αγωγιμότητας του μοντέλου ελεύθερων ηλεκτρονίων σε ένα μέταλλο

Με τα διαγράμματα ενέργειας - χώρου διευκολύνεται σημαντικά η δυνατότητα μελέτης των μηχανισμών μεταφοράς και εκπομπής ηλεκτρονίων. Συνεχίζοντας θα τα χρησιμοποιήσουμε στον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής (Emitted Current Density ή αλλιώς ECD). Ορίζουμε λοιπόν ως  $Z$  την πυκνότητα του ρεύματος που διασχίζει μια τυχαία επιφάνεια στο χώρο εντός του μετάλλου. Σε ένα διάγραμμα ESD τύπου N η συνεισφορά στο  $Z$  που προέρχεται από ένα απειροστό στοιχείο ενέργειας  $dK_p dK_n$  γύρω από το σημείο  $(K_p, K_n)$  θα εκφράζεται από την σχέση:  $d^2Z = z_s f dK_p dK_n$  (4.11). Αντίστοιχα σε ένα διάγραμμα ενέργειας - χώρου τύπου T θα ισχύει:  $d^2Z = z_s f dK_p dK = z_s f dK_p d\epsilon$  (4.12). Στις εξισώσεις με  $f$  συμβολίζεται η πιθανότητα κατάληψης της ενεργειακής στάθμης  $(K_p, K_n)$  ενώ με  $z_s = 4\pi em/h_p^3 \approx 1.62 \times 10^{11} \text{ Am}^{-2} \text{ eV}^{-2}$  (4.13) η σταθερά παροχής ηλεκτρονίων (electron supply constant) στο μοντέλο Sommerfeld. Στην γενικότερη περίπτωση η συνάρτηση παροχής ηλεκτρονίων (electron supply function)  $n(K_n)$  εκφράζει ουσιαστικά την πυκνότητα ηλεκτρονιακών καταστάσεων που διαθέτουν κάθετη συνιστώσα ενέργειας στο διάστημα  $(K_n, K_n + dK_n)$  και τυχαία παράλληλη συνιστώσα ενέργειας  $dK_p$  ήτοι:  $n(K_n) = z_s \int f(K_p + K_n) dK_p$ . Στα μέταλλα που περιγράφονται από το μοντέλο Sommerfeld η ποσότητα αυτή είναι σταθερή και χωρικά ανεξάρτητη στο σύνολο του όγκου τους. (Συμπληρωματικά για την συνάρτηση παροχής ηλεκτρονίων - electron supply function βλ. κεφάλαιο 5).

Για τον υπολογισμό του αντίστοιχου στοιχειώδους ρεύματος εκπομπής από την επιφάνεια, δεν μένει παρά να πολλαπλασιάσουμε την στοιχειώδη πυκνότητα ρεύματος  $d^2Z$  που προσπίπτει στην διαχωριστική επιφάνεια μετάλλου - κενού με τον συντελεστή διέλευσης  $D$ , δηλαδή την πιθανότητα του ηλεκτρονίου της συγκεκριμένης ενεργειακής στάθμης να διαφύγει από το μέταλλο. Καταλήγουμε λοιπόν στο συμπέρασμα πως η στοιχειώδης πυκνότητα ρεύματος εκπομπής ισούται με:  $d^2J = Dd^2Z$  (4.14).

Συνεπάγεται τελικά πως μπορούμε να υπολογίσουμε την έκφραση της συνολικής πυκνότητας εκπεμπόμενου ρεύματος ολοκληρώνοντας την σχέση (4.14) επάνω στο εύρος της κατανομής των κάθετων ενεργειών (normal energy distribution ή αλλιώς NED). Ακολούθως θα προκύψει πως:

$$J = z_s \iint f D dK_p dK_n = \int n(K_n) D dK_n \quad (4.15)$$

Διαφορετικά μπορούμε να καταλήξουμε στην έκφραση για την συνολική πυκνότητα εκπεμπόμενου ρεύματος ολοκληρώνοντας πάνω στο εύρος της κατανομής της συνολικής ενέργειας (total energy distribution ή αλλιώς TED). Σε αυτήν την περίπτωση θα προκύψει πως:

$$J = z_s \iint f D dK_p d\varepsilon \quad (4.16)$$

Και στις δύο περιπτώσεις το διπλό ολοκλήρωμα υπολογίζεται μόνο για τις επιτρεπτές ενεργειακές καταστάσεις όπου μπορούν να υπάρξουν ηλεκτρόνια. Σε θερμοκρασία  $T = 0^\circ K$ , καταλαμβάνονται από ηλεκτρόνια μόνο τα γραμμοσκιασμένα τμήματα του διαγράμματος της εικόνας 4.5 με πιθανότητα  $f = 1$ . Ωστόσο σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, σε κατάσταση θερμοδυναμικής ισορροπίας επιτρεπτές ενεργειακές στάθμες δημιουργούνται και σε υψηλότερες στάθμες από την ενέργεια Fermi. Σε αυτήν την περίπτωση η πιθανότητα κατάληψης της στάθμης,  $f$  ορίζεται από την κατανομή Fermi - Dirac και εξαρτάται μοναχά από την ολική ενέργεια  $\varepsilon$  σύμφωνα με την σχέση:

$$f = 1/[1 + \exp(\varepsilon/k_B T)] \quad (4.17) \quad \text{όπου } k_B \text{ η σταθερά Boltzmann}$$

Επιλύοντας το ολοκλήρωμα της σχέσης (4.16) στο δεδομένο χωρίο επιτρεπτών καταστάσεων όπως αυτές φαίνονται στην εικόνα 4.3 παίρνουμε:

$$J = z_s \int_0^{K_F + \varepsilon} D(\varepsilon, K_p) dK_p \int_{-K_F}^{\infty} f d\varepsilon \quad (4.18)$$

Παρατηρούμε ότι ως προς  $\varepsilon$  η ολοκλήρωση γίνεται μέχρι το  $\infty$ , αλλά πρακτικά η συνάρτηση Fermi - Dirac μηδενίζεται στα σημεία όπου το  $\varepsilon$  πλησιάζει την τιμή  $k_B T$ . Συνεπώς η ολοκλήρωση έχει νόημα μόνο μέχρι κάποιο σημείο λίγο υψηλότερα από το επίπεδο Fermi  $\varepsilon = 0$ . Για να συνεχίσουμε την διαδικασία και να υπολογίσουμε το ολοκλήρωμα της σχέσης (4.18) είναι απαραίτητο να χρησιμοποιήσουμε μία κατάλληλη έκφραση για το συντελεστή διέλευσης  $D$  συναρτήσει μόνο των  $\varepsilon$  και  $K_p$ . Κάτι τέτοιο είναι εύκολο να δειχθεί στο μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων.

Για δεδομένο, εξωτερικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο  $F$  ο συντελεστής διέλευσης  $D$  (πιθανότητα διαφυγής) μπορεί να θεωρηθεί ως συνάρτηση του μη ελαττωμένου λόγω εικονικού δυναμικού ύψους του φράγματος δυναμικού  $h$  όπως φαίνεται και τις σχέσεις (4.9.α) και (4.10). Η προσέγγιση γίνεται σε δύο βήματα. Αρχικά γίνεται η μετατροπή σε όρους του  $h$  και ύστερα σε όρους του  $\varepsilon$  και  $K_p$ . Έχουμε λοιπόν όπως δείχνει και η σχέση (4.9.α) πως το  $D$  μειώνεται εκθετικά σχετικά με το  $h$ , συνεπώς γράφουμε:  $D(h) = \exp[-G(h)]$  (4.19). Η συνάρτηση  $G(h)$  μπορεί να αναπτυχθεί κατά Taylor γύρω από το  $h = \varphi$ , (σημείο F του διαγράμματος 4.3) όπως φαίνεται παρακάτω:

$$G(h) = G(\varphi + \delta h) = G(\varphi) + \delta h/d_F \quad (4.20)$$

$$\text{Ορίζουμε την παράμετρο } d \text{ που διαθέτει μονάδες ενέργειας ως: } d^{-1} = (\partial G/\partial h) \quad (4.21)$$

Ο δείκτης  $F$  αντιπροσωπεύει ποσότητες μετρούμενες στο σημείο  $F$  του διαγράμματος. Στην ανάπτυξη της σχέσης (4.20) αν κρατήσουμε και όρους μεγαλύτερης τάξης θα πετύχουμε μεγαλύτερη συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα, αλλά η βασική θεωρία χρησιμοποιεί μόνο την γραμμική προσέγγιση.

Συνεπώς έχουμε:

$$d_F^{-1} = (\partial G / \partial h)|_F \quad (4.22)$$

$$G \approx G_F + \delta h / d_F \quad (4.23)$$

$$D \approx D_F \exp[-\delta h / d_F] \quad (4.24)$$

Χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις (4.6.α) και (4.6.β) καταλήγουμε σε μία έκφραση του  $\delta h$  συναρτήσει των  $\varepsilon$  και  $K_p$  όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\delta h = (\partial h / \partial \varepsilon)|_{K_p} \delta \varepsilon + (\partial h / \partial K_p)|_{\varepsilon} \delta K_p = -\delta \varepsilon + \delta K_p \quad (4.25)$$

Έχουμε όμως ορίσει το σημείο F τέτοιο ώστε  $\varepsilon = 0$  και  $K_p = 0$ . Συνεπώς αναπτύσσοντας το  $D$  γύρω από το σημείο F μπορούμε να γράψουμε:

$$\delta h = -\varepsilon + K_p \quad (4.26)$$

$$D \approx D_F \exp[\varepsilon / d_F] \exp[-K_p / d_F] \quad (4.27)$$

Τονίζουμε εδώ πως τα παραπάνω αποτελέσματα για τον συντελεστή διέλευσης  $D$  αποδείχτηκαν με την υπόθεση ότι χρησιμοποιούμε το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων και ότι συνήθως ενδέχεται να αποκλίνουν για πιο σύνθετα μοντέλα.

Έτσι λοιπόν αντικαθιστώντας την προσέγγιση (4.27) στην σχέση (4.18) παίρνουμε:

$$J \approx z_s D_F \int_{-K_F}^{\infty} f \exp[\varepsilon / d_F] d\varepsilon \int_0^{K_F + \varepsilon} \exp[-K_p / d_F] dK_p \rightarrow$$

$$J \approx z_s d_F D_F \int_{-K_F}^{\infty} f [\exp(\varepsilon / d_F) - \exp(-K_F / d_F)] d\varepsilon \quad (4.28)$$

Στο παραπάνω αποτέλεσμα (4.28) μπορούμε να αμελήσουμε τον δεύτερο όρο μιας και στα συνήθη μέταλλα το βάθος της ζώνης αγωγιμότητας  $-K_F$  είναι πολύ μεγαλύτερο από το  $d_F$  οπότε η ποσότητα  $\exp(-K_F/d_F)$  καθίσταται πρακτικά αμελητέα. Συνεπώς καταλήγουμε στην τελική μορφή για την συνολική πυκνότητα ρεύματος εκπομπής (TED) του μετάλλου η οποία και είναι:

$$J \approx z_s d_F D_F \int_{-K_F}^{\infty} f \exp(\varepsilon/d_F) d\varepsilon \quad (4.29)$$

Για  $T = 0^{\circ}K$  ισχύει πως  $f = 1$  και το επάνω όριο ολοκλήρωσης γίνεται  $\varepsilon = 0$  συνεπώς η εξίσωση (4.29) δίνει:  $J_0 \approx z_s d_F^2 D_F [1 - \exp(-K_F/d_F)]$  (4.30)

Κάνοντας ξανά χρήση της προσέγγισης  $-K_F \gg d_F$  παίρνουμε τελικά:  $J_0 \approx z_s d_F^2 D_F$  (4.31)

Για  $T > 0^{\circ}K$  ισχύει πως  $f = 1/[1 + \exp(\varepsilon/k_B T)]$  και συνεπώς η σχέση (4.29) γίνεται:

$$J \approx z_s d_F D_F \int_{-K_F}^{\infty} [\exp(\varepsilon/d_F)]/[1 + \exp(\varepsilon/k_B T)] d\varepsilon \quad (4.32)$$

Το παραπάνω ολοκλήρωμα υπολογίζεται με την βοήθεια των συναρτήσεων Βήτα οπότε και καταλήγουμε πως:

$$J = \Theta_m J_0 \quad (4.33)$$

όπου  $J_0$  η συνολική πυκνότητα ρεύματος εκπομπής για  $T = 0^{\circ}K$  όπως δίνεται από την σχέση (4.31) και  $\Theta_m$  είναι ένας διορθωτικός παράγοντας λόγω θερμοκρασίας ο οποίος δίνεται από την σχέση:  $\Theta_m = (\pi k_B T/d_F)/\sin(\pi k_B T/d_F) \approx 1 + (\pi k_B T/d_F)^2/6$  (4.34)

Αυτό που παραμένει για την ολοκλήρωση της θεωρητικής διαδικασίας απόδειξης του μοντέλου F-N είναι να συσχετισθούν οι σταθερές  $d_F$  και  $D_F$  με τα φυσικά χαρακτηριστικά του μοντέλου.

Συνεπώς για την προσέγγιση του απλού, μη ελαττωμένου λόγω εικονικού δυναμικού, τριγωνικού φράγματος (που συμβολίζουμε με  $^{tr}$ ) ισχύουν τα ακόλουθα:

Αντικαθιστώντας  $V = h - eF$  στην εξίσωση (4.9) παίρνουμε:  $G^{tr} = bh^{3/2}/F$  (4.35)

$$\text{όπου } b = (2/3e)g_e = (5/3)(2m)^{1/2} / e\hbar_p \approx 6.83 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V nm}^{-1} \quad (4.36)$$

Συνεπάγεται από τις εξισώσεις (4.19), (4.21) και (4.35) ότι:

$$D_F^{tr} = \exp[-b\varphi^{3/2}/F] \quad (4.37)$$

$$d_F^{tr} = 2/3 b^{-1}\varphi^{-1/2}F \quad (4.38)$$

Χρησιμοποιώντας την τιμή της ποσότητας  $z_s$  που ορίστηκε στην (4.13) έχουμε πως στην σχέση (4.31) θα ισχύει:  $z_s(d_F^{tr})^2 = a\varphi^{-1}F^2$  (4.39) όπου  $a = e^3 / 8\pi\hbar_p \approx 1.55 \times 10^{-6} \text{ A eV V}^{-2}$  (4.40)

Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι για ένα απλό τριγωνικό φράγμα δυναμικό η σχέση (4.31) μπορεί να γραφεί ως:  $J_0^{tr} = a\varphi^{-1}F^2 \exp[-b\varphi^{3/2}/F]$  (4.41)

Η παραπάνω σχέση (4.41) αποτελεί την κλασική εξίσωση του μοντέλου Fowler - Nordheim στην βασική μορφή της, η οποία δίνει την συνολική πυκνότητα εκπεμπόμενου ρεύματος.

Όσον αφορά το φράγμα δυναμικού τυχαίας μορφής (που συμβολίζουμε με  $^{sb}$ ), η παραπάνω εξισώσεις μεταβάλλονται κατά συγκεκριμένους διορθωτικούς παράγοντες σύμφωνα με τον τρόπο: Ο εκθετικός παράγοντας  $G^{sb}$  μπορεί να γραφεί ως  $G^{sb} = \nu G^{tr} = \nu b h^{3/2} / F$  (4.42) όπου  $\nu$  είναι ένας διορθωτικός παράγοντας.

Οι εξισώσεις (4.19), (4.21) συνεπώς δίνουν:

$$D_F^{gb} = \exp[-\nu b \varphi_F^{3/2} / F] \quad (4.43)$$

$$d_F^{gb} = \tau_F^{-1} d_F^{tr} \quad (4.44)$$

όπου  $\tau$  είναι ένας διορθωτικός παράγοντας που ορίζεται ως:  $\tau = \nu + (2/3)h(\partial\nu/\partial h)$  (4.45) με τα  $\nu_F$  και  $\tau_F$  να είναι οι τιμές των  $\nu$  και  $\tau$  για  $h = \varphi$ , (σημείο F του διαγράμματος 4.3), οι τιμές των οποίων συνήθως πρέπει να υπολογίζονται αριθμητικά.

Συνεπάγεται ότι η μορφή της εξίσωσης της συνολικής πυκνότητας εκπεμπόμενου ρεύματος για τυχαίο φράγμα δυναμικού είναι:  $J_0^{gb} = a\tau_F^{-2}\varphi^{-1}F^2 \exp[-bv_F\varphi^{3/2}/F]$  (4.46)

Για την ειδική περίπτωση του φράγματος Schottky - Nordheim που δίνεται από την εξίσωση (4.10) οι παράγοντας διόρθωσης  $v_F$  και  $\tau_F$  του τυχαίου φράγματος δυναμικού μεταφράζονται στα αντίστοιχα  $u$  και  $t$  τα οποία με την σειρά τους δίνονται από τις ελλειπτικές συναρτήσεις της θεωρίας εκπομπής πεδίου (βλ σχετική βιβλιογραφία).

## Κεφάλαιο 5: Η τρισδιάστατη προσέγγιση Wentzel - Kramers - Brillouin

### Περιγραφή της μεθόδου

Η μονοδιάστατη προσέγγιση WKB που αναπτύχθηκε στο κεφάλαιο 3 μπορεί να επεκταθεί και σε τρισδιάστατα προβλήματα. Ξεκινώντας από την γενικού τύπου εξίσωση αντίστοιχη της (3.1) έχουμε σε τρεις διαστάσεις:  $\varepsilon^2 \nabla^2 \psi + q(\vec{r})\psi = 0$  (5.1)

Όπως παρατηρούμε η τρισδιάστατη, χρονικά αμετάβλητη εξίσωση Schrodinger που δίνεται από την σχέση:  $-\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 \psi + (V - E)\psi = 0$  (5.2) μπορεί να ενταχθεί στην παραπάνω κατηγορία για:

$$\frac{\hbar}{2mE} = \frac{1}{k^2} = \left(\frac{\lambda}{2\pi}\right)^2 = \varepsilon^2 \quad (5.3) \quad \text{και} \quad q(\vec{r}) = 1 - \frac{V(\vec{r})}{E} = n^2(\vec{r}) \quad (5.4)$$

Αναφέρουμε πως η βασική υπόθεση για την ανάπτυξη της προσέγγισης WKB παραμένει η ίδια. Πρέπει δηλαδή να ισχύει ότι το δυναμικό  $V(\vec{r})$  μεταβάλλεται αργά σε σχέση με το μήκος κύματος  $\lambda$  του ηλεκτρονίου. Η προσέγγιση που θα ακολουθήσουμε παρακάτω είναι ακριβώς παρόμοια με αυτήν του κεφαλαίου 3.

$$\text{Θέτουμε λοιπόν: } \psi(\vec{r}) = \exp(ju(\vec{r})/\varepsilon) \quad (5.5)$$

$$\text{Αντικαθιστώντας στην σχέση (5.1) λαμβάνουμε: } j\varepsilon \nabla^2 u - (\nabla u)^2 + n^2(\vec{r}) = 0 \quad (5.6)$$

Θα αναπτύξουμε τώρα, ακριβώς παρόμοια με τη μονοδιάστατη περίπτωση, τη λύση της (5.6) σε σειρά. Η διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι λόγω δυσκολίας των υπολογισμών σε τρεις διαστάσεις εδώ θα κρατήσουμε μόνο τον όρο μηδενικής τάξης, κάτι που αντιστοιχεί σε παράλειψη του όρου δεύτερης παραγώγου από την σχέση (5.6).

Καταλήγουμε συνεπώς στην εξίσωση:  $(\nabla u)^2 = n^2(\vec{r})$  (5.7) η λύση της οποίας προκύπτει μετά

$$\text{από κατάλληλη ολοκλήρωση και ισούται με: } u(\vec{r}) = u(\vec{r}_0) + \int_{\vec{r}_0(C)}^{\vec{r}} n(\vec{r}') dr' \quad (5.8)$$



Το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα υπολογίζεται επάνω στην καμπύλη μέγιστης κλίσης (line of steepest gradient)  $C$  η οποία ως θεωρήσουμε ότι περιγράφεται σε παραμετρική μορφή από την εξίσωση  $r(t)$ . Η καμπύλη μέγιστης κλίσης είναι ουσιαστικά η καμπύλη η οποία περιγράφει την τροχιά που προκύπτει από την αρχή της ελάχιστης δράσης. Η αρχή της ελάχιστης δράσης με την σειρά της είναι μια γενίκευση του 2ου νόμου του Νεύτωνα και συνεπώς ισοδύναμη με αυτόν. Συνεπώς η τροχιά του σωματιδίου για την κλασσικά επιτρεπόμενη περιοχή ( $E > V$ ) θα προκύπτει από το 2ο νόμο του Νεύτωνα ή ισοδύναμα από το ολοκλήρωμά του, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\left(\frac{d\vec{r}}{dt}\right)^2 = \frac{2}{m}(E - V(\vec{r})) \quad (5.9)$$

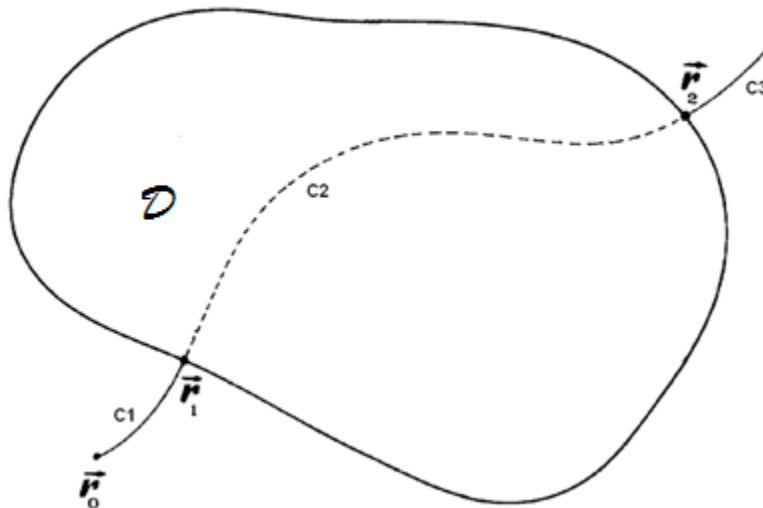
Χρειαζόμαστε παρ' όλα αυτά μία μέθοδο που θα μας επιτρέψει να επεκτείνουμε την τροχιά του σωματιδίου και στην απαγορευμένη περιοχή ( $E < V$ ), με σκοπό να βρεθεί η αντίστοιχη διαδρομή που ακολουθεί το σωματίδιο εντός του φράγματος. Έστω λοιπόν  $\mathcal{D}$  η απαγορευμένη κλασσικά περιοχή στην οποία  $V > E$ . Στην ανάλυσή μας ισχύει ότι  $V > E$  στο εσωτερικό της περιοχής  $\mathcal{D}$  και  $V = E$  στο σύνορο. Προφανώς, κανένα σημείο στο εσωτερικό της απαγορευμένης περιοχής δεν είναι επιτρεπτό σύμφωνα με την κλασσική μηχανική. Η συνοριακή επιφάνεια της περιοχής  $\mathcal{D}$  είναι προσβάσιμη μόνο από σωματίδια των οποίων οι τροχιές συναντούν κάθετα το σύνορό της. Αυτό συμβαίνει διότι η συνολική κινητική ενέργεια ενός σωματιδίου που διανύει μία τέτοια τροχιά μηδενίζεται στο όριο της περιοχής  $\mathcal{D}$ . Η ταχύτητά του εκεί γίνεται οριακά συγγραμμική με το ηλεκτρικό πεδίο  $\vec{E} = \nabla V$  το οποίο είναι με την σειρά του κάθετο στην στοιχειώδη ισοδυναμική επιφάνεια του συνόρου της απαγορευμένης περιοχής. Εντός της περιοχής  $\mathcal{D}$  δεν είναι επιτρεπτή καμία κλασσική τροχιά για σωματίδια που έχουν συνολική ενέργεια  $E$ . Παρ' όλα αυτά σύμφωνα με την κβαντομηχανική, η τροχιά που θα ακολουθήσει το σωματίδιο μέσα στην απαγορευμένη περιοχή θα είναι πανομοιότυπη με αυτήν που θα ακολουθούσε το σωματίδιο εάν το φράγμα δυναμικού στην περιοχή  $\mathcal{D}$  μετατρεπόταν σε ένα κατοπτρικό πηγάδι δυναμικού. Η τροχιά αυτή θα περιγράφεται ξανά από την κλασσική εξίσωση κίνησης του Νεύτωνα με την διαφορά ότι η χρονική παράμετρος  $t$  της σχέσης (5.9) μεταφέρεται στον φανταστικό άξονα του μιγαδικού επιπέδου. Συνεπώς ένα σωματίδιο συνολικής ενέργειας  $E$  θα ακολουθήσει εντός της απαγορευμένης περιοχής την τροχιά που υπακούει στην αρχή της ελάχιστης δράσης και που

δίνεται από την επίλυση της εξίσωσης (5.9) με την διαφορά ότι στην μεταβλητή του χρόνου έχει γίνει η αντικατάσταση  $t = i\tau$ .

Οπότε για την τροχιά στην απαγορευμένη περιοχή ( $E < V$ ) λαμβάνουμε:

$$\left(\frac{d\vec{r}}{d\tau}\right)^2 = \frac{2}{m}(V(\vec{r}) - E) \quad (5.10)$$

Παρατηρεί κανείς πως η εξίσωση (5.10) περιγράφει τροχιά που αντιστοιχεί στην κίνηση ενός σωματιδίου σε δυναμικό  $-V(\vec{r})$  με συνολική ενέργεια  $-E$  και σε πραγματικό χρόνο θα ελαχιστοποιεί τη δράση κατά την κίνηση μέσα στην απαγορευμένη περιοχή. Τονίζουμε εδώ πως η τροχίες εκτός της απαγορευμένης περιοχής καθώς και μέσα σε αυτήν, όπως προκύπτουν από την επίλυση των εξισώσεων (5.9) και (5.10), μας παρέχουν την καμπύλη  $C$  πάνω στην οποία θα υπολογιστεί το ολοκλήρωμα της σχέσης (5.8).



Εικόνα 5.1: Η καμπύλη που περιγράφει την τροχιά σωματιδίου εντός και εκτός της απαγορευμένης περιοχής σε τρισδιάστατο πρόβλημα σκέδασης από φράγμα δυναμικού

Ας θεωρήσουμε λοιπόν μια τροχιά σωματιδίου ( $C_1$ ) που ξεκινά από σημείο  $r_0$  εκτός της απαγορευμένης περιοχής και καθορίζεται με βάση την εξίσωση (5.9). Έστω ότι η τροχιά συναντά κάθετα το σύνορο της απαγορευμένης περιοχής  $\mathcal{D}$  στο σημείο  $r_1$  όπως φαίνεται στο σχήμα της εικόνας 5.1. Τότε η τροχιά του σωματιδίου ( $C_2$ ) θα συνεχιστεί εντός της απαγορευμένης περιοχής, ενώ θα περιγράφεται από την σχέση (5.10). Η μεταβολή της χρονικής παραμέτρου θα μεταφερθεί όπως παρουσιάστηκε προηγουμένως στον φανταστικό άξονα  $it$ . Η τροχιά ( $C_2$ ) θα συναντήσει ξανά το σύνορο της απαγορευμένης περιοχής  $\mathcal{D}$  σε ένα σημείο εξόδου  $r_2$ . Τελικά με την μεταφορά της παραμέτρου του χρόνου ξανά στον πραγματικό άξονα θα λάβουμε την καμπύλη ( $C_3$ ) της τροχιάς του εξερχόμενου σωματιδίου από την περιοχή  $\mathcal{D}$  όπως αυτή περιγράφεται από την σχέση (5.9).

Στο σημείο αυτό ακριβώς παρόμοια με την μονοδιάστατη περίπτωση του προβλήματος σκέδασης ηλεκτρονίων από φράγμα δυναμικού ονομάζουμε τις τρεις περιοχές του τρισδιάστατου προβλήματος. Ονομάζουμε "I" την περιοχή στην οποία το ηλεκτρόνιο διαγράφει την τροχιά  $C_1$ , προτού δηλαδή εισέλθει στην απαγορευμένη περιοχή. Ανάλογα ονομάζουμε "II" την περιοχή όπου διαγράφεται η τροχιά  $C_2$ , εντός δηλαδή της απαγορευμένης περιοχής και τελικά "III" ονομάζουμε την περιοχή της τροχιάς  $C_3$ , αφότου δηλαδή εξέλθει της απαγορευμένης περιοχής.

Συνεπώς έχοντας πια γνώση της συνολικής τροχιάς του ηλεκτρονίου, εκτός αλλά και εντός της απαγορευμένης περιοχής μπορούμε να υπολογίσουμε την έκφραση για το  $u(\vec{r})$  ολοκληρώνοντας πάνω στη συνολική τροχιά  $C$  που αποτελείται από τις επιμέρους καμπύλες  $C_1$ ,  $C_2$  και  $C_3$  καθεμία εκ των οποίων περιγράφει την τροχιά του ηλεκτρονίου στις περιοχές I, II και III.

Ολοκληρώνοντας λοιπόν καταλήγουμε στο ότι:

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r}_0) + \int_{\vec{r}_0(C_1)}^{\vec{r}_1} n(\vec{r}') dr' + \int_{\vec{r}_1(C_2)}^{\vec{r}_2} n(\vec{r}') dr' + \int_{\vec{r}_2(C_3)}^{\vec{r}} n(\vec{r}') dr' \rightarrow$$

$$u(\vec{r}) = u(\vec{r}_0) + \int_{\vec{r}_0(C_1)}^{\vec{r}_1} \sqrt{1 - \frac{V(r')}{E}} dr' + j \int_{\vec{r}_1(C_2)}^{\vec{r}_2} \sqrt{\frac{V(r')}{E} - 1} dr' + \int_{\vec{r}_2(C_3)}^{\vec{r}} \sqrt{1 - \frac{V(r')}{E}} dr' \quad (5.11)$$

Αντικαθιστώντας την έκφραση για το  $u(\vec{r})$  της σχέσης (5.11) στην εξίσωση (5.5) λαμβάνουμε την συνολική μορφή της κυματοσυνάρτησης για τις τρεις περιοχές του προβλήματος:

$$\psi(\vec{r}) = A_0 \exp \left[ \frac{j}{\varepsilon} \left( \int_{\vec{r}_0(C_1)}^{\vec{r}_1} \sqrt{1 - \frac{V(r')}{E}} dr' + j \int_{\vec{r}_1(C_2)}^{\vec{r}_2} \sqrt{\frac{V(r')}{E} - 1} dr' + \int_{\vec{r}_2(C_3)}^{\vec{r}} \sqrt{1 - \frac{V(r')}{E}} dr' \right) \right] \quad (5.12)$$

Όπως μπορεί να αντιληφθεί κανείς, κάθε όρος μέσα στον εκθετικό παράγοντα περιγράφει την μορφή της κυματοσυνάρτησης στην αντίστοιχη περιοχή I, II ή III του προβλήματος ανάλογα σε ποια από τις καμπύλες  $C_1$ ,  $C_2$  ή  $C_3$  πραγματοποιείται η ολοκλήρωση.

Ακολούθως θα υπολογίσουμε τις πυκνότητες ρεύματος πιθανότητας της προσπίπτουσας και διερχόμενης δέσμης  $J_i$  και  $J_t$  αντίστοιχα. Προφανώς ως προσπίπτουσα θεωρούμε την πυκνότητα ρεύματος πιθανότητας της περιοχής I και ως διερχόμενη την πυκνότητα ρεύματος πιθανότητας της περιοχής III. Ο τελικός σκοπός είναι, όπως και στην μονοδιάστατη περίπτωση του κεφαλαίου 3, να καταλήξουμε σε μία έκφραση για τον συντελεστή διέλευσης  $D$  στο τρισδιάστατο πρόβλημα σκέδασης ηλεκτρονίων από φράγμα δυναμικού τυχαίας μορφής. Όπως ήδη έχουμε αναφέρει σε προηγούμενα ο υπολογισμός του συντελεστή διέλευσης είναι απαραίτητο προαπαιτούμενο για την μελέτη της εκπομπής πεδίου. Έτσι λοιπόν χρησιμοποιώντας την ίδια βασική σχέση (5.23) της κβαντομηχανικής όπως παρουσιάστηκε στο κεφάλαιο 4, για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος πιθανότητας λαμβάνουμε τα παρακάτω:

$$J_i(\vec{r}) = \left[ \frac{2}{m} (E - V(\vec{r})) \right]^{1/2} \hat{t}(\vec{r}) \quad (5.13)$$

$$J_t(\vec{r}) = \left[ \frac{2}{m} (E - V(\vec{r})) \right]^{1/2} \exp \left( -\frac{2}{\hbar} \int_{\vec{r}_1(C_2)}^{\vec{r}_2} \sqrt{2m(V(\vec{r}) - E)} d\vec{r} \right) \hat{t}(\vec{r}) \quad (5.14)$$

Για το μοναδιαίο διάνυσμα  $\hat{t}(\vec{r})$  αναφέρουμε πως είναι πάντοτε εφαπτόμενο στην τροχιά του ηλεκτρονίου. Για τον υπολογισμό του συντελεστή διέλευσης  $D$  δεν μένει παρά να υπολογίσουμε το  $J_t$  στο σημείο εισόδου ( $r_1$ ), το  $J_i$  στο σημείο εξόδου ( $r_2$ ) και τελικά να υπολογίσουμε την τιμή του λόγου  $J_t / J_i$ . Παρατηρούμε ωστόσο ότι οι εκφράσεις (5.13) της προσπίπτουσας και (5.14) της διερχόμενης πυκνότητας ρεύματος πιθανότητας τείνουν στο μηδέν καθώς πλησιάζουμε στα

σημεία εισόδου και εξόδου από την απαγορευμένη περιοχή  $\mathcal{D}$ . Γι' αυτό το σκοπό στον υπολογισμό του λόγου  $J_t / J_i$  εφαρμόζουμε τον κανόνα L' Hospital. Με τον υπολογισμό του ορίου καταλήγουμε λοιπόν στην ζητούμενη σχέση για τον συντελεστή διέλευσης ηλεκτρονίων μέσα από το τυχαίο φράγμα δυναμικού, στην τρισδιάστατη περίπτωση του προβλήματος σκέδασης.

$$\text{Έχουμε λοιπόν πως: } D = \sqrt{\frac{|\nabla V|_{\vec{r}=\vec{r}_2}}{|\nabla V|_{\vec{r}=\vec{r}_1}}} \exp\left(-\frac{2}{\hbar} \int_{\vec{r}_1}^{\vec{r}_2} \sqrt{2m(V(\vec{r}) - E)} d\vec{r}\right) \quad (5.15)$$

Ανακεφαλαιώνοντας, για τον υπολογισμό του συντελεστή διέλευσης μέσω της προσέγγισης WKB σε τρισδιάστατα προβλήματα σκέδασης ηλεκτρονίων από τυχαίο φράγμα δυναμικού καταλήξαμε στα εξής βασικά σημεία: Για ένα δεδομένο σημείο εισόδου στην απαγορευμένη περιοχή πρέπει αρχικά να υπολογιστεί η καμπύλη που περιγράφει την τροχιά του ηλεκτρονίου μέσα στο φράγμα χρησιμοποιώντας την αρχή της ελάχιστης δράσης. Στην συνέχεια γνωρίζοντας την τροχιά του ηλεκτρονίου μέσα στην απαγορευμένη περιοχή υπολογίζουμε το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα της σχέσης (5.11) επάνω στην γνωστή πια καμπύλη  $C_2$ . Τελικά χρησιμοποιώντας τις σχέσεις (5.13), (5.14) και (5.15) καταλήγουμε στην έκφραση του συντελεστή διέλευσης  $D$  που όπως συμπεραίνουμε εξαρτάται μονοσήμαντα από την τροχιά ή αλλιώς μονοπάτι (electron path) όπως συνηθίζεται να λέγεται, που ακολουθεί το ηλεκτρόνιο εντός της απαγορευμένης περιοχής. Αναφέρουμε τελευταία πως η κατεύθυνση της τροχιάς κατά την έξοδο από την απαγορευμένη περιοχή μας παρέχει ταυτόχρονα και την κατεύθυνση της πυκνότητας ρεύματος πιθανότητας στο σημείο αυτό.

## Σχόλια για την εφαρμογή των θεωριών WKB και F-N στην εκπομπή πεδίου

Έχοντας παρουσιάσει αναλυτικά τις ακόλουθες θεωρίες: Μονοδιάστατη - WKB, Fowler - Nordheim και τρισδιάστατη - WKB θα συνεχίσουμε το παρόν κεφάλαιο παραθέτοντας κάποια σχόλια τα οποία αφορούν άμεσα την σχέση των προαναφερθέντων θεωριών με την μελέτη της εκπομπής πεδίου. Όπως έχουμε ήδη αναφέρει στα κεφάλαια 3, 4 και 5 που πραγματεύονται αντίστοιχα τις τρεις θεωρίες, επαναλαμβάνουμε και εδώ τα εξής: Η μονοδιάστατη και η τρισδιάστατη θεωρία WKB χρησιμοποιούνται αντίστοιχα σε μονοδιάστατα και τρισδιάστατα προβλήματα σκέδασης ηλεκτρονίων από τυχαίο φράγμα δυναμικού με τελικό σκοπό τον υπολογισμό του συντελεστή διέλευσης  $D$ . Από την άλλη η θεωρία F-N εφαρμόζεται σε μονοδιάστατα προβλήματα εκπομπής πεδίου και έχει σκοπό τον υπολογισμό της συνολικής πυκνότητας εκπεμπόμενου ρεύματος από επίπεδες μεταλλικές επιφάνειες. Είναι προφανές, όπως άλλωστε φαίνεται κατά την περιγραφή της στο κεφάλαιο 4, ότι η θεωρία F-N χρησιμοποιεί το αποτέλεσμα της μονοδιάστατης προσέγγισης WKB για τον υπολογισμό του συντελεστή διέλευσης με σκοπό να καταλήξει στην έκφραση της συνολικής πυκνότητας ρεύματος εκπομπής.

Παρακάτω θα παρουσιάσουμε αναλυτικότερα τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις που μπορεί να λάβει ένα πρόβλημα εκπομπής πεδίου και θα αναφέρουμε την μεθοδολογία που ακολουθείται σε κάθε περίπτωση για τον υπολογισμό της συνολικής πυκνότητας ρεύματος εκπομπής, ποσότητας που αποτελεί κύριο ζητούμενο σε διατάξεις εκπομπής πεδίου όπως είναι για παράδειγμα οι οθόνες τύπου FED.

### Περίπτωση 1η: Εκπομπή από επίπεδες μεταλλικές επιφάνειες (Μονοδιάστατο πρόβλημα)

Στην περίπτωση επίπεδου μεταλλικού εκπομπού και φράγμα δυναμικού που είναι απλά τριγωνικό είτε έχει την ελαττωμένη μορφή Schottky - Nordheim λόγω καμπύλωσης από το εικονικό δυναμικό, τότε ο υπολογισμός της συνολικής πυκνότητας ρεύματος εκπομπής γίνεται αναλυτικά μέσω της θεωρίας F-N όπως αυτή έχει παρουσιαστεί στο κεφάλαιο 4. Ο συντελεστής διέλευσης  $D$  από το φράγμα δίνεται σε αυτήν την περίπτωση από την σχέση (3.25) σύμφωνα με την μονοδιάστατη θεωρία WKB (βλ. κεφάλαιο 3).

Περίπτωση 2η: Εκπομπή από κυρτές μεταλλικές επιφάνειες χαμηλής καμπυλότητας (Ψευδο - μονοδιάστατο πρόβλημα)

Στη περίπτωση που η επιφάνεια του εκπομπού είναι κυρτή αλλά διαθέτει μεγάλη ακτίνα καμπυλότητας (πχ.  $R > 10\text{nm}$ ) μπορούμε να θεωρήσουμε την επιφάνεια επίπεδη τοπικά. Συνεπώς αρκεί να χωρίσουμε την συνολική επιφάνεια του εκπομπού σε στοιχειώδη επίπεδα τμήματα  $ds$  τα οποία θα πρέπει ταυτόχρονα να διαθέτουν αρκετά μεγάλο εμβαδόν έτσι ώστε ο αριθμός ηλεκτρονίων που περικλείουν να καθιστά την επιφάνεια  $ds$  μεταλλική. Σε κάθε στοιχειώδες τμήμα  $ds$  της επιφάνειας, το φράγμα δυναμικού που "αντιλαμβάνονται" τα ηλεκτρόνια μεταβάλλεται χωρικά σύμφωνα με την τοπολογία του εκπομπού. Άμεση συνέπεια είναι πως κάθε στοιχειώδες τμήμα  $ds$  διαθέτει διαφορετικό συντελεστή διέλευσης για τα εκπεμπόμενα από αυτό ηλεκτρόνια. Καταλήγοντας, είναι δυνατόν να υπολογίσουμε για κάθε τοπικά επίπεδο τμήμα επιφάνειας  $ds$  την στοιχειώδη εκπεμπόμενη πυκνότητα ρεύματος  $d\vec{J}$  χρησιμοποιώντας την θεωρία F-N και συνεπώς την μονοδιάστατη προσέγγιση WKB για τον υπολογισμό του συντελεστή διέλευσης  $D$  σύμφωνα πάλι με την σχέση (3.25). Για την έκφραση της συνολικής πυκνότητας ρεύματος εκπομπής δεν μένει παρά να αθροίσουμε το πλήθος των στοιχειωδών  $d\vec{J}$  που εκπέμπονται από κάθε επιφάνεια  $ds$ .

Περίπτωση 3η: Εκπομπή από κυρτές μεταλλικές επιφάνειες υψηλής καμπυλότητας (Τρισδιάστατο πρόβλημα)

Στην τελευταία περίπτωση θεωρούμε την επιφάνεια του εκπομπού κυρτή αλλά με μικρή ακτίνα καμπυλότητας (πχ.  $R < 10\text{nm}$ ). Χωρίζουμε λοιπόν και πάλι την επιφάνεια εκπομπής σε κατάλληλα στοιχειώδη τμήματα  $ds$  τα οποία όμως στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν μπορούν να θεωρηθούν επίπεδα. Όπως και προηγουμένως σε κάθε διαφορετικό τμήμα της επιφάνειας  $ds$  το φράγμα δυναμικού που "αντιλαμβάνονται" τα ηλεκτρόνια μεταβάλλεται χωρικά ανάλογα με την μορφολογία του εκπομπού. Άμεση συνέπεια είναι ότι κάθε στοιχειώδες τμήμα  $ds$  διαθέτει διαφορετικό συντελεστή διέλευσης για τα εκπεμπόμενα από αυτό ηλεκτρόνια. Έτσι λοιπόν για τον υπολογισμό της στοιχειώδους εκπεμπόμενης πυκνότητας ρεύματος  $d\vec{J}$  θα πρέπει αρχικά να υπολογιστεί ο συντελεστής διέλευσης  $D$  για κάθε τμήμα επιφάνειας  $ds$ . Για αυτόν τον λόγο θα χρησιμοποιηθεί η τρισδιάστατη προσέγγιση WKB μιας και οι τροχιές που ακολουθούν τα

εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια δεν είναι πλέον ευθύγραμμες αλλά καμπύλες, όπως συνεπάγεται από την αρχή της ελάχιστης δράσης. Έχοντας υπολογίσει τον συντελεστή διέλευσης  $D$  μέσω της σχέσης (5.15) για κάθε διαφορετικό  $ds$ , καθίσταται τελικά εφικτός ο υπολογισμός του στοιχειώδους ρεύματος εκπομπής  $d\vec{J}$ . Η διαδικασία υπολογισμού του ρεύματος είναι όμοια με την μέθοδο που ακολουθείται στο μονοδιάστατο πρόβλημα, με την διαφορά ότι για τον υπολογισμό του συντελεστή διέλευσης έχουμε χρησιμοποιήσει την τρισδιάστατη θεώρηση της προσέγγισης WKB. Καταλήγοντας, για την έκφραση της συνολικής πυκνότητας ρεύματος εκπομπής δεν μένει παρά να αθροίσουμε το πλήθος των  $d\vec{J}$  που εκπέμπονται από κάθε στοιχειώδες τμήμα  $ds$  της επιφάνειας εκπομπής.

Στο σημείο κρίνεται απαραίτητη να γίνει η εξής σημείωση που αφορά την εκπομπή πεδίου στην γενική της περίπτωση. Είναι γεγονός ότι κατά την παραπάνω ανάλυση υποθέσαμε την επιφάνεια εκπομπής να είναι ιδανικό μέταλλο σύμφωνα με το μοντέλο Sommerfeld (βλ. κεφαλαίο 4). Για να υπολογιστεί στην γενική περίπτωση το ρεύμα εκπομπής  $d\vec{J}$  από μία στοιχειώδη επιφάνεια  $ds$  θα πρέπει να διαθέτουμε μια έκφραση για την συνάρτηση παροχής ηλεκτρονίων (electron supply function) του υλικού υπό μελέτη. Όπως γνωρίζουμε από την θεωρία F-N που αναπτύχθηκε στο κεφαλαίο 4, τα μέταλλα διαθέτουν σταθερό supply function. Με άλλα λόγια αυτό σημαίνει ότι πυκνότητα των ηλεκτρονιακών καταστάσεων  $n(K_n)$  που προσπίπτει κάθετα σε τυχαία επιφάνεια  $ds$  από την εσωτερική πλευρά του μεταλλικού εκπομπού είναι σταθερός και ανεξάρτητος χωρικά στο όγκο του υλικού. Συνεπάγεται λοιπόν ότι σε μέταλλα για το υπολογισμό της στοιχειώδους πυκνότητας ρεύματος εκπομπής  $d\vec{J}$  από επιφάνεια  $ds$  αρκεί η ανάλυση που περιέχεται στην θεωρία F-N, δοθέντος του τοπικού συντελεστή διέλευσης  $D$ . Ενδιαφέρουσα παρατήρηση που απορρέει από το γεγονός ότι τα μέταλλα διαθέτουν σταθερό supply function είναι πως σύμφωνα με την σχέση (4.15) της θεωρίας F-N προκύπτει ότι η μορφή της χωρικής κατανομής της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής  $J$  θα ταυτίζεται με την χωρική κατανομή του συντελεστή διέλευσης  $D$ . Προφανώς αυτό συμβαίνει επειδή στην γενική περίπτωση του τρισδιάστατου προβλήματος, κάθε διαφορετικό στοιχειώδες τμήμα  $ds$  της επιφάνειας του μεταλλικού εκπομπού διαθέτει τον δικό του τοπικό συντελεστή διέλευσης  $D$  άλλα παρ' όλα αυτά όλα τα τμήματα  $ds$  διαθέτουν σταθερό  $n(K_n)$ .



Στην γενικότερη περίπτωση που ο εκπομπός δεν είναι μεταλλικός αλλά είναι για παράδειγμα ένας νανοσωλήνας άνθρακα όπως συμβαίνει στις οθόνες τύπου FED, τότε είναι απαραίτητο να λάβει κανείς υπ' όψιν, για τον υπολογισμό της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής, την μορφή του supply function. Στους νανοσωλήνες άνθρακα λοιπόν γνωρίζουμε πως κατά μήκος του άξονα υφίσταται μεγάλος αριθμός ηλεκτρονιακών καταστάσεων. Όταν αυτά τα οδεύοντα ηλεκτρόνια (bulk states) φτάσουν στο ύψος του καλύμματος ενός κλειστού νανοσωλήνα τότε λαμβάνουν χώρα οι εξής διαφορετικοί μηχανισμοί: Κάποια από τα ηλεκτρόνια συνεχίζουν την κίνησή τους ακολουθώντας την καμπυλωμένη πορεία που επιβάλλεται από την κυρτότητα του cap, ενώ άλλα σκεδάζονται και γυρνούν προς τα πίσω. Τελικά ένας αριθμός από ηλεκτρόνια διαφεύγει της επιφάνειας, παράγοντας έτσι μία πυκνότητα ρεύματος εκπομπής. Σημειώνουμε πως δεν παρέχονται όλα τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια από τα οδεύοντα bulk states του νανοσωλήνα αλλά ένα μέρος τους προέρχεται και από τις επιφανειακές ηλεκτρονιακές καταστάσεις (surface states) που υφίστανται στο κάλυμμα. Δυστυχώς ο προσδιορισμός της συμπεριφοράς των συνολικών ηλεκτρονιακών καταστάσεων στο κάλυμμα είναι εξαιρετικά πολύπλοκος υπολογιστικά και συνεπώς είναι πολύ δύσκολο να αποφανθούμε για την ακριβή μορφή του supply function ενός κλειστού νανοσωλήνα. Μπορούμε παρ' όλα αυτά με βεβαιότητα να ισχυριστούμε ότι σε αντίθεση με την τετριμμένη περίπτωση των μετάλλων, σε κλειστούς νανοσωλήνες άνθρακα δεν υφίσταται αυστηρά σταθερή και χωρικά ανεξάρτητη παροχή ηλεκτρονίων προς εκπομπή ενώ ο ακριβής υπολογισμός της μορφής του supply function αποτελεί ακόμα αντικείμενο ερευνητικής δραστηριότητας.

## Κεφάλαιο 6: Θεωρητικός υπολογισμός της χωρικής κατανομής της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα

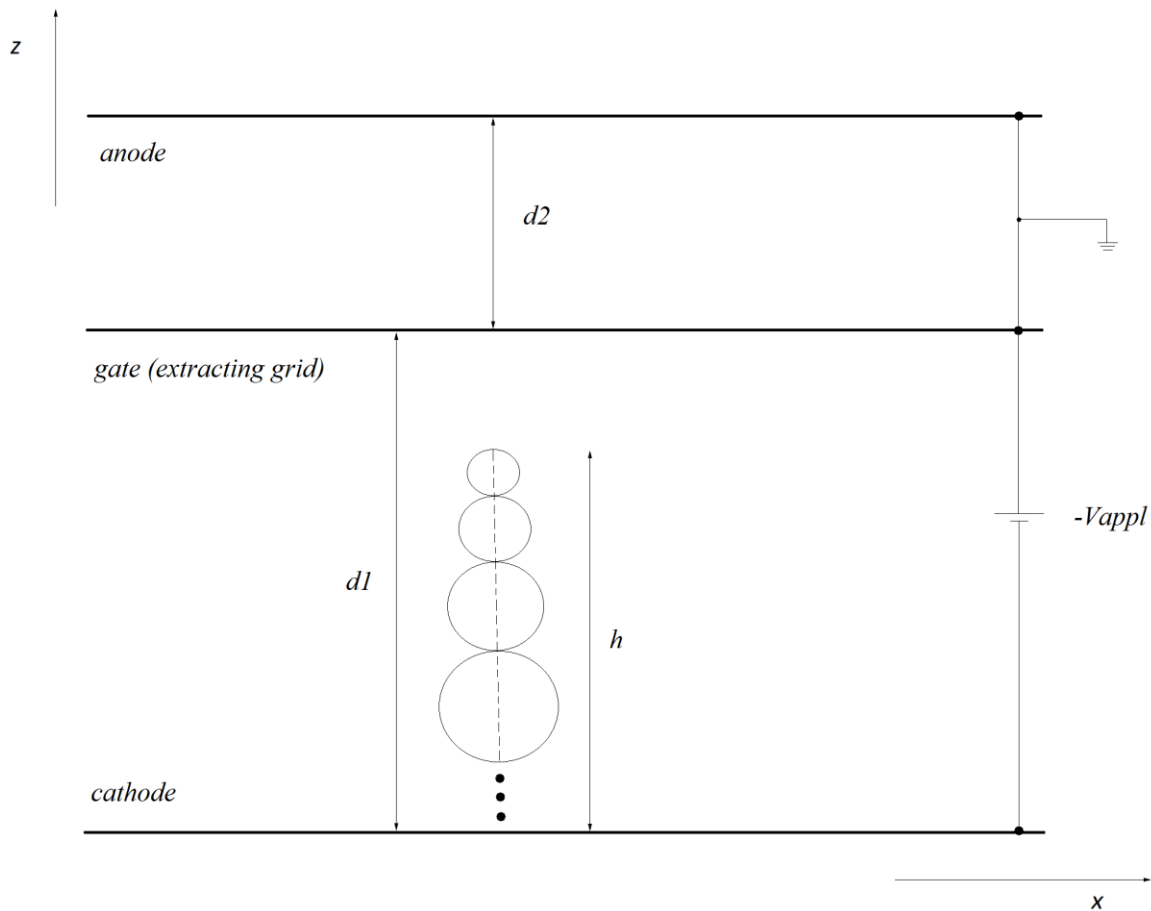
Όπως γνωρίζουμε, συστοιχίες νανοσωλήνων άνθρακα (CNT arrays) χρησιμοποιούνται ως στοιχεία καθοδικής εκπομπής ηλεκτρονίων σε επίπεδες οθόνες τύπου CNT-FED. Ο τελικός στόχος της παρούσας εργασίας είναι να υπολογιστεί η χωρική κατανομή της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής που παράγεται από μία συστοιχία νανοσωλήνων άνθρακα, σε μία διάταξη που προσομοιάζει τη δομή ενός pixel οθόνης CNT-FED τριοδικού τύπου. Το μέγεθος αυτό ενδιαφέρει κατά κόρον τους κατασκευαστές οθονών τύπου FED μιας και καθορίζει κατά κύριο λόγο το απαιτούμενο μέγεθος των pixel και συνεπώς την ανάλυση (resolution) που παρέχει η οθόνη. Για τον υπολογισμό θα χρησιμοποιηθεί η προαπαιτούμενη θεωρία πάνω στην οποία βασίζεται η λειτουργία των οθονών εκπομπής πεδίου (FED) και που αναπτύχθηκε στα προηγούμενα κεφάλαια. Παρακάτω θα αναλύσουμε το μοντέλο που προσομοιάζει την διάταξη και ύστερα θα περιγράψουμε την μέθοδο ανάλυσης για τον υπολογισμό της χωρικής κατανομής της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής. Τελικά θα παρουσιαστούν και θα σχολιαστούν τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που έλαβαν μέρος. Αναφέρουμε εδώ πως αρχικά υπολογίζεται η χωρική κατανομή της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από έναν μοναδικό νανοσωλήνα άνθρακα και στη συνέχεια με βάση τα αποτελέσματα που προκύπτουν υπολογίζεται η συνολική κατανομή που προκύπτει από την συστοιχία των νανοσωλήνων.

### Περιγραφή μοντέλου

Στους υπολογισμούς που ακολουθούν θεωρούμε κλειστό νανοσωλήνα άνθρακα μεταλλικού χαρακτήρα που διαθέτει έργο εξόδου  $\varphi = E_o - E_F$ , όπου  $E_o$  η ενεργειακή στάθμη του κενού και  $E_F$  η ενέργεια Fermi. Ο νανοσωλήνας μοντελοποιείται από μία στοίβα αγώγιμων σφαιρών διαφορετικής ακτίνας. Με αυτόν το τρόπο δίνεται η δυνατότητα περιγραφής νανοσωλήνων με διαφορετική μορφολογία. Έτσι λοιπόν μπορούν να μοντελοποιηθούν κυλινδρικοί καθώς και κωνικοί νανοσωλήνες ποικίλης αιχμηρότητας. Ο νανοσωλήνας ύψους  $h$  εδράζεται επάνω σε επίπεδη μεταλλική επιφάνεια η οποία αντιστοιχεί στο ηλεκτρόδιο καθόδου. Αντικριστά και σε απόσταση  $d_I$  από την κάθοδο τοποθετείται επίπεδη μεταλλική επιφάνεια την οποία θεωρούμε ιδανικά "διάφανη" στα διερχόμενα ηλεκτρόνια η οποία και αντιστοιχεί στο ηλεκτρόδιο πύλης.

Τελικά σε απόσταση  $d_2$  πάνω από την πύλη τοποθετείται επίπεδη μεταλλική επιφάνεια που αντιστοιχεί στο ηλεκτρόδιο ανόδου. Αναφέρουμε πως στο μοντέλο που χρησιμοποιούμε για τις προσομοιώσεις, η μοναδική τάση που εφαρμόζεται στην διάταξη είναι αυτή μεταξύ πύλης - καθόδου η οποία και είναι υπεύθυνη για την εξαγωγή ηλεκτρονίων από τον νανοσωλήνα. Συνεπώς στην κάθοδο εφαρμόζεται αρνητικό δυναμικό ίσο με  $-V_{appl}$  ενώ τα επίπεδα πύλης και ανόδου γειώνονται σχηματίζοντας έτσι μία περιοχή μηδενικού πεδίου (field free region). Τελευταία θεωρούμε ότι τα ηλεκτρόδια καθόδου, πύλης και ανόδου καθώς και οι σφαίρες που αποτελούν τον νανοσωλήνα είναι ιδανικοί αγωγοί και συνεπώς δεν παρουσιάζονται καθόλου πτώσεις δυναμικού. Έτσι λοιπόν ο νανοσωλήνας και η κάθοδος βρίσκονται σε δυναμικό  $-V_{appl}$  ενώ τα επίπεδα πύλης και ανόδου καθιστούν γειωμένες ισοδυναμικές επιφάνειες.

Το μοντέλο της διάταξης που παρουσιάστηκε παραπάνω φαίνεται σχηματικά στην εικόνα 6.1 που ακολουθεί.



Εικόνα 6.1: Σχηματικό διάγραμμα του μοντέλου της διάταξης εκπομπής πεδίου

Όπως μπορεί κανείς να παρατηρήσει τα μεταλλικά επίπεδα πύλης και καθόδου ουσιαστικά καθιστούν μία διάταξη πυκνωτή επίπεδων πλακών υπό τάση. Το πεδίο μακριά από την αιχμή του νανοσωλήνα θα είναι ομοιογενές όπως δηλαδή συμβαίνει ανάμεσα στις πλάκες ενός πυκνωτή επίπεδων πλακών.

### **Μέθοδος υπολογισμού**

Η μέθοδος που θα χρησιμοποιήσουμε χωρίζεται σε τρία διακριτά στάδια. Αρχικά υπολογίζεται η τιμή του δυναμικού γύρω από τον νανοσωλήνα στον χώρο μεταξύ πύλης και καθόδου. Στην συνέχεια υπολογίζονται οι τροχιές (electron paths) που θα ακολουθήσουν τα ηλεκτρόνια από το σημείο εκπομπής έως ότου συναντήσουν την άνοδο και τελευταία εφαρμόζεται η τρισδιάστατη προσέγγιση WKB για τον υπολογισμό του συντελεστή διέλευσης  $D$  κάθε εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου από την επιφάνεια. Παρακάτω ακολουθεί λεπτομερής ανάλυση των τριών βασικών βημάτων που λαμβάνουν μέρος.

#### Υπολογισμός δυναμικού

Για την εύρεση του δυναμικού θα χρησιμοποιηθεί το θεώρημα της υπέρθεσης. Το δυναμικό δηλαδή που δημιουργεί γύρω του ο νανοσωλήνας ισούται με την υπέρθεση του δυναμικού που δημιουργούν ξεχωριστά καθεμία από τις σφαίρες που τον αποτελούν. Όπως αναφέραμε και προηγουμένως το δυναμικό στο επίπεδο της πύλης είναι μηδέν ενώ το επίπεδο της καθόδου και ο νανοσωλήνα βρίσκονται σε δυναμικό  $-V_{appl}$ . Λόγω του γεγονότος ότι η ισοδυναμική επιφάνεια της πύλης είναι γειωμένη, η λύση του ηλεκτροστατικού προβλήματος απλοποιείται κάνοντας χρήση της μεθόδου των ειδώλων. Έτσι λοιπόν το δυναμικό που δημιουργεί η διάταξη της εικόνας 6.1 θα είναι ισοδύναμο με αυτό που παράγεται θεωρώντας μια καινούργια διάταξη αποτελούμενη από την υπέρθεση της αρχικής, άνευ του ηλεκτροδίου πύλης, μαζί με το κατοπτρικό της είδωλο, συμμετρικό ως προς το επίπεδο της πύλης της αρχικής διάταξης. Η μοναδική διαφορά έγκειται στο γεγονός ότι η τάση μεταξύ πύλης - καθόδου στην κατοπτρική διάταξη θα ισούται με  $+V_{appl}$  έτσι ώστε να ικανοποιείται η συνοριακή συνθήκη που υπαγορεύει ότι το δυναμικό στο επίπεδο συμμετρίας είναι ίσο με μηδέν. Συνεπώς, αρχικά θα επιλυθεί η τρισδιάστατη εξίσωση Laplace για καθεμία από τις σφαίρες που αποτελούν τον νανοσωλήνα και

κατόπιν οι λύσεις θα αθροιστούν δίνοντας έτσι το συνολικό δυναμικό που παράγεται από τον έναν νανοσωλήνα. Η ακριβώς ίδια διαδικασία θα επαναληφθεί για το κατοπτρικό του είδωλο και τελικά το συνολικό δυναμικό στον χώρο θα προκύψει από την άθροιση των δύο επιμέρους λύσεων. Η εξίσωση Laplace θα λυθεί για τις εξής οριακές συνθήκες τύπου Dirichlet: Ο νανοσωλήνας και η κάθοδος βρίσκονται σε δυναμικό  $-V_{appl}$  και το κατοπτρικό τους είδωλο σε δυναμικό  $+V_{appl}$ . Το βασικό ηλεκτροστατικό πρόβλημα προς επίλυση είναι λοιπόν ο υπολογισμός του δυναμικού  $V$  που παράγει ξεχωριστά κάθε μία από τις σφαίρες που αποτελούν τον νανοσωλήνα σύμφωνα με το μοντέλο που παρουσιάστηκε. Επειδή η διάταξη, όπως αντιλαμβάνεται αμέσως κανείς, παρουσιάζει σφαιρική συμμετρία, συνεπάγεται ότι η εξίσωση Laplace θα πρέπει να επιλυθεί σε σφαιρικό σύστημα συντεταγμένων. Έχουμε λοιπόν ότι η μορφή της εξίσωσης Laplace σε τρεις διαστάσεις για σφαιρικές συντεταγμένες είναι:

$$\nabla^2 V = 0 \rightarrow \nabla^2 V = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left( r^2 \frac{\partial \Phi}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial \Phi}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \varphi^2} = 0 \quad (6.1)$$

Η λύση της (6.1), με τον περιορισμό ότι το δυναμικό μηδενίζεται στο άπειρο και ότι μας ενδιαφέρει μοναχά η λύση εξωτερικά της σφαίρας, γνωρίζουμε από την βιβλιογραφία ότι θα έχει την μορφή:

$$V(r, \theta) = \sum_{n=0}^{\infty} (A_n r^{-n-1}) P_n \cos \theta \quad (6.2)$$

όπου  $P_n$  είναι το  $n$ -οστής τάξης πολυώνυμο Legendre, η μορφή των οποίων είναι επίσης γνωστή από την βιβλιογραφία και  $(r, \theta)$  οι σφαιρικές συντεταγμένες με αρχή το κέντρο της σφαίρας.

Λόγω του γεγονότος ότι η λύση (6.2) της εξίσωσης Laplace είναι προσεγγιστική και αποτελείται από τους άπειρους όρους μίας σειράς, θα πρέπει να επιλέξουμε πόσους από τους όρους προσέγγισης θα κρατήσουμε κατά την έκφραση της λύσης. Επειδή οι συντελεστές  $A_n$  τείνουν στο μηδέν με πολύ γρήγορο ρυθμό καθώς αυξάνει το  $n$ , δηλαδή η σειρά συγκλίνει με μεγάλη ταχύτητα, είναι ασφαλές να θεωρήσουμε ότι κρατώντας τους πρώτους δέκα όρους θα διαθέτουμε ακριβής προσέγγιση με αμελητέο σφάλμα για την ζητούμενη τιμή του δυναμικού στο χώρο. Συνεπώς για τον προσδιορισμό της λύσης αρκεί ο υπολογισμός των πρώτων δέκα συντελεστών  $A_n$ . Κάτι τέτοιο γίνεται εφικτό από την γνώση των οριακών συνθηκών Dirichlet

του προβλήματος όπως ορίστηκαν προηγουμένως. Γνωρίζοντας λοιπόν ότι η σφαίρα βρίσκεται σε δυναμικό ίσο με  $-V_{appl}$ , λαμβάνουμε ένα σύστημα δέκα εξισώσεων με αγνώστους τους δέκα διαφορετικούς συντελεστές  $A_n$ . Το σύστημα μπορεί εύκολα να επιλυθεί αριθμητικά και παρέχει τις ζητούμενες τιμές των συντελεστών  $A_n$  που χρειάζονται για την έκφραση του δυναμικού. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται και για τις υπόλοιπες σφαίρες που αποτελούν τον νανοσωλήνα. Αναφέρουμε εδώ πως οι συντελεστές  $A_n$  της έκφρασης του δυναμικού που παράγουν οι σφαίρες του κατοπτρικού ειδώλου ταυτίζονται με τους αντίστοιχους της αρχικής διάταξης κάτι το οποίο συνεπάγεται από την οριακή συνθήκη που επιβάλλει ότι το δυναμικό στο επίπεδο συμμετρίας είναι μηδέν. Καταλήγοντας, με την άθροιση των δυναμικών που παράγονται από τις  $2N$  σφαίρες ξεχωριστά, όπου  $N$  ο αριθμός των σφαιρών που αποτελούν καθέναν από τους δύο κατοπτρικά συμμετρικούς εκπομπούς στο ηλεκτροστατικό πρόβλημα, επιτυγχάνουμε τον υπολογισμό της ολικής τιμής του δυναμικού παντού στον χώρο γύρω από τον νανοσωλήνα. Η έκφραση του δυναμικού δίνεται συνεπώς από την παρακάτω σχέση:

$$\Phi = \sum_{i=1}^N \sum_{n=0}^{\infty} A_{in} (r_i^{(-n)} P_n \cos \theta_i - r_{mi}^{(-n)} P_n \cos \theta_{mi}) \quad (6.3)$$

όπου  $(r_i, \theta_i)$  είναι οι σφαιρικές συντεταγμένες κάθε σημείου στο σύστημα συντεταγμένων που έχει την αρχή του στο κέντρο της  $i$ -στης σφαίρας και  $(r_{mi}, \theta_{mi})$  είναι οι σφαιρικές συντεταγμένες στο σύστημα συντεταγμένων που έχει την αρχή του στο κέντρο της  $i$ -στης κατοπτρικής σφαίρας.

Σημειώνεται τελικά πως στην τελική έκφραση του δυναμικού  $V$  προστίθεται ένας επιπλέον όρος ο οποίος και παρέχει την συμβολή του εικονικού δυναμικού (image potential) που προκαλείται από την πρώτη σφαίρα. Με το τρόπο αυτό παράγεται ένα ελαττωμένο φράγμα δυναμικού στην διεπιφάνεια εκπομπού - κενού. Ο όρος για το εικονικό δυναμικό σε σφαιρικές συντεταγμένες δίνεται από την σχέση:

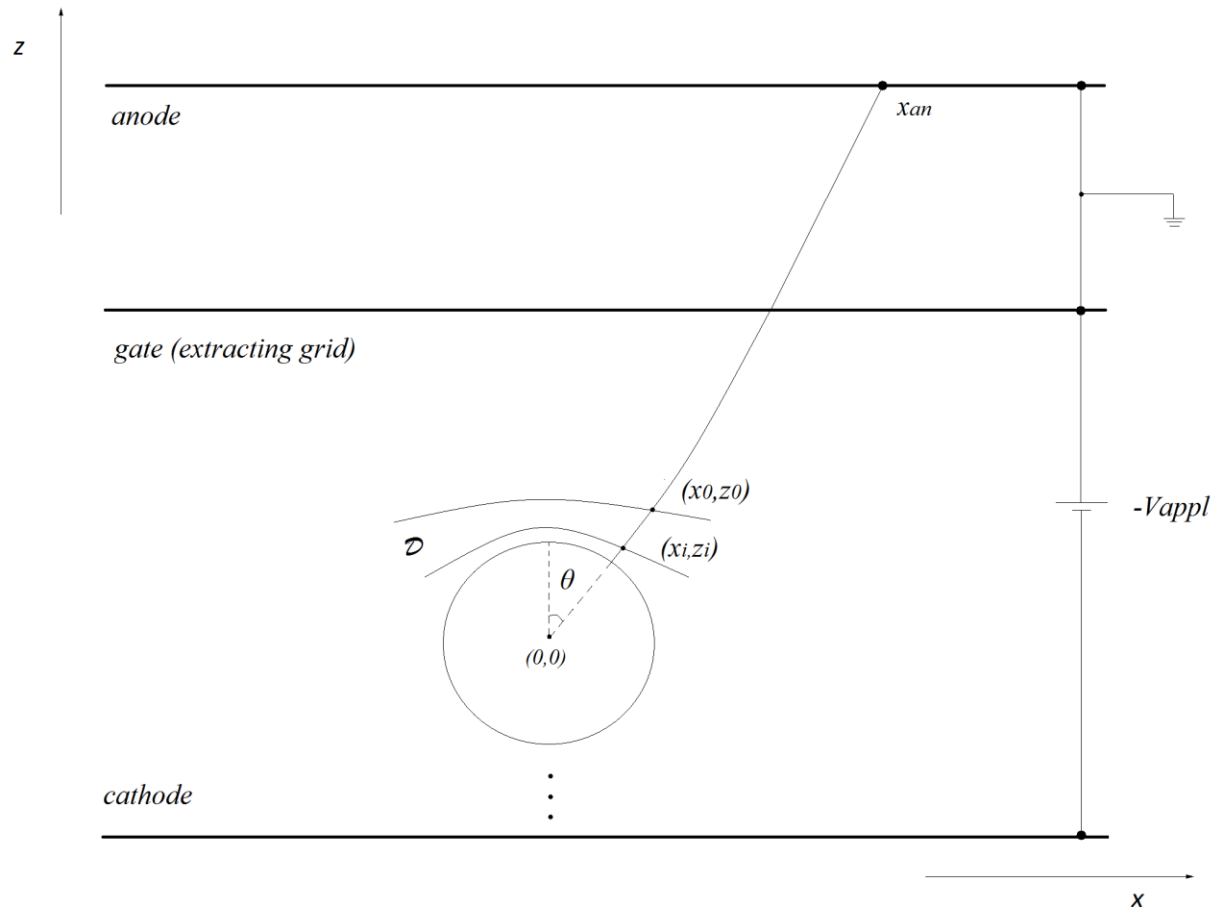
$$V_{im} = \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \frac{R}{(r^2 - R^2)} \quad (6.4) \text{ όπου } R \text{ η ακτίνα και } r \text{ η απόσταση από το κέντρο της πρώτης σφαίρας.}$$

Συνεπώς το συνολικό δυναμικό στο χώρο γύρω από τον νανοσωλήνα ισούται με:

$$V = E_o - V_{im} + V_{appl} + \Phi.$$

### Υπολογισμός τροχιών

Το δεύτερο βήμα στην μέθοδο που ακολουθούμε είναι ο προσδιορισμός των τροχιών ή αλλιώς ηλεκτρονικών μονοπατιών (electron paths) που θα ακολουθήσουν τα ηλεκτρόνια κατά την έξοδό τους από τον νανοσωλήνα. Η κίνηση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων ενδιαφέρει σε δύο περιοχές. Αυτές είναι με την σειρά η κλασικά απαγορευμένη περιοχή  $\mathcal{D}$  όπου ισχύει  $E < V$  και η κλασικά επιτρεπόμενη περιοχή όπου  $E > V$ . Τα ηλεκτρονικά μονοπάτια θα υπολογιστούν για την κίνηση των ηλεκτρονίου σε ένα επίπεδο  $(x,z)$  όπως φαίνεται στην εικόνα 6.2. Λόγω κυλινδρικής συμμετρίας της διάταξης του νανοσωλήνα οι τροχιές σε τρεις διαστάσεις προκύπτουν άμεσα από την επιφάνεια εκ περιστροφής με γενέτειρα καμπύλη το αντίστοιχο ηλεκτρονικό μονοπάτι. Αρχικά ο υπολογισμός των τροχιών γίνεται για την κίνηση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων εντός της απαγορευμένης περιοχής. Όπως έχουμε αναφέρει, το φράγμα δυναμικού της επιφάνειας εκπομπής είναι ελαττωμένο λόγω του εικονικού δυναμικού και συνεπώς το όριο της απαγορευμένης περιοχής  $\mathcal{D}$  δεν θα ταυτίζεται με την διαχωριστική επιφάνεια εκπομπού - κενού. Για διαφορετικές τιμές της γωνίας εκπομπής  $\theta$  που σχηματίζει η διεύθυνση ενός εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου με τον κατακόρυφο άξονα του νανοσωλήνα (βλ. εικόνα 6.2), υπολογίζονται τα αντίστοιχα σημεία εισόδου στην απαγορευμένη περιοχή  $(x_i, z_i)$  (classical turning points). Σημειώνεται εδώ ότι κατά την προσομοίωση θεωρούμε πως εκπομπή πεδίου λαμβάνει χώρα μόνο από ηλεκτρόνια τα οποία βρίσκονται στην στάθμη Fermi, δηλαδή που διαθέτουν ενέργεια  $E_F = E_o - \phi$ . Συνεπώς για τον προσδιορισμό του αρχικού σημείου καμπής  $(x_i, z_i)$  αρκεί να θέσουμε τον περιορισμό  $V(x_i, z_i) = E_F$  για το δυναμικό μιας και όπως γνωρίζουμε από το κεφάλαιο 3, η ενέργεια του ηλεκτρονίου στα σημεία εισόδου και εξόδου από την περιοχή  $\mathcal{D}$  είναι εξ ολοκλήρου δυναμική. Η ίδια μέθοδος χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό των αντίστοιχων σημείων εξόδου  $(x_0, z_0)$  από την απαγορευμένη περιοχή.



Εικόνα 6.2: Σχηματικό διάγραμμα της απαγορευμένης περιοχής  $\mathcal{D}$ , τα αντίστοιχα σημεία εισόδου - εξόδου  $(x_i, z_i)$ ,  $(x_0, z_0)$  και το ηλεκτρονικό μονοπάτι για γωνία εκπομπής  $\theta$

Για να υπολογιστούν λοιπόν οι ζητούμενες τροχιές επιλύουμε την εξίσωση κίνησης (2ος νόμος του Νεύτωνα) στο ισοδύναμο πρόβλημα για ένα συμμετρικό - κατοπτρικό στο φράγμα, πηγάδι δυναμικού όπως έχει εξηγηθεί στο κεφάλαιο 5.

Το ζεύγος των εξισώσεων για την κίνηση στον οριζόντιο και κατακόρυφο άξονα  $(x, z)$  είναι αντίστοιχα:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = \frac{\partial V}{\partial x} \quad (6.5.\alpha) \quad \text{και} \quad m \frac{d^2 z}{dt^2} = \frac{\partial V}{\partial z} \quad (6.5.\beta)$$



Απαλείφοντας την μεταβλητή του χρόνου και κάνοντας χρήση της σχέσης (5.10) για την ενέργεια:  $\frac{1}{2}m\left(\frac{d^2x}{dt^2} + \frac{d^2z}{dt^2}\right)^2 = V - E$ , οι εξισώσεις (6.5.α) και (6.5.β) ισοδυναμούν με:

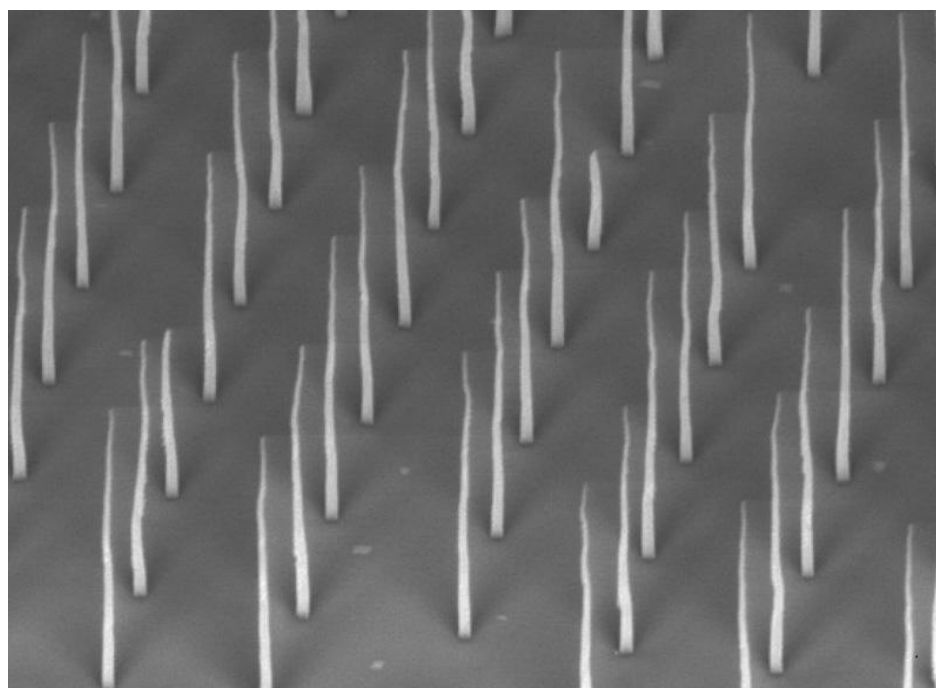
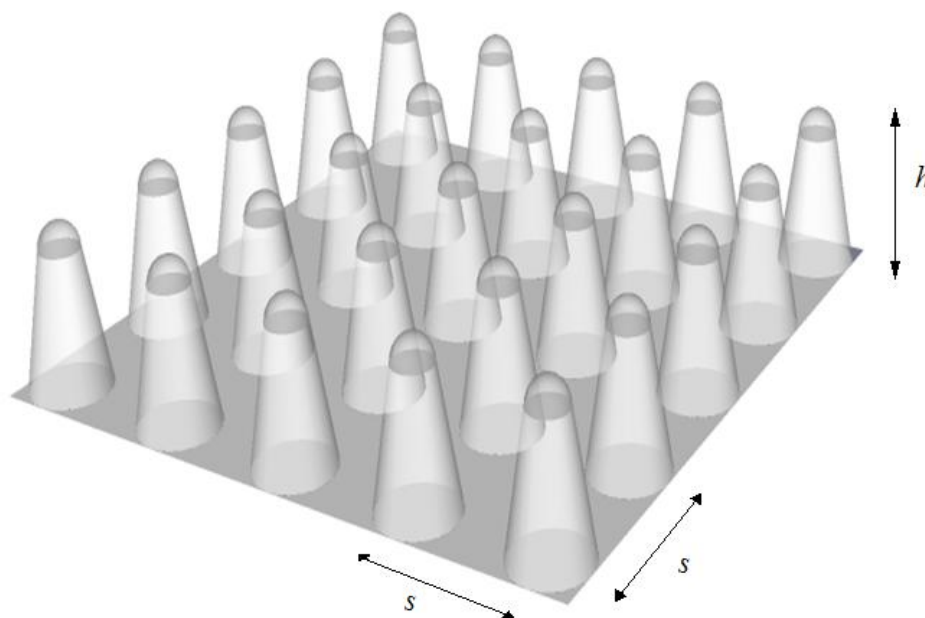
$$\frac{d^2z}{dx^2} = \frac{1 + \left(\frac{dz}{dx}\right)^2}{2(V-E)} \left(\frac{\partial V}{\partial z} - \frac{dz}{dx} \frac{\partial V}{\partial x}\right) \quad (6.6)$$

Η λύση της διαφορικής εξίσωση (6.6) μας παρέχει την τροχιά του ηλεκτρονίου για την κίνηση στο επίπεδο (x,z). Οι οριακές συνθήκες για τον προσδιορισμό της λύσης είναι οι παρακάτω: Στο σημείο εισόδου και εξόδου από το φράγμα (σημεία καμπής) η κλίση της τροχιάς του ηλεκτρονίου  $dz/dx$  είναι κάθετη στο σύνορο της απαγορευμένης περιοχής και για την ενέργειά του ισχύει πως  $E = V(x_i, z_i) = V(x_0, z_0) = E_F$ . Θεωρούμε επιπρόσθετα ότι μόνο τα ηλεκτρόνια που συναντούν κάθετα την διαχωριστική επιφάνεια νανοσωλήνα - κενού εκπέμπονται μιας και αυτά είναι που διαθέτουν την μέγιστη συνιστώσα κάθετης ενέργειας  $K_n = K_F$  (βλ. κεφάλαιο 4). Για την εύρεση της τροχιάς από γωνία εκπομπής  $\theta$  η εξίσωση (6.6) επιλύεται αριθμητικά και η διαδικασία επαναλαμβάνεται για όλες τις διαφορετικές γωνίες  $\theta$  που ενδιαφέρουν. Λόγω κυλινδρικής συμμετρίας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, ο υπολογισμός αρκεί να γίνει για τιμές γωνιών  $\theta = [0 - 90^\circ]$ . Με αυτόν τον τρόπο υπολογίζουμε όλα τα ηλεκτρονικά μονοπάτια εντός της απαγορευμένης περιοχής  $\mathcal{D}$ . Τελικά σε κάθε σημείο της γνωστής πια τροχιάς υπολογίζεται και η κλίση  $dz/dx$  λαμβάνοντας έτσι γνώση για την κατεύθυνση του εκπεμπόμενου ηλεκτρονίου παντού επάνω στην ακολουθούμενη τροχιά. Η ίδια ακριβώς διαδικασία που παρουσιάστηκε παραπάνω επαναλαμβάνεται αυτούσια με στόχο την εύρεση της τροχιάς των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων μετά την έξοδο από την απαγορευμένη περιοχή και έως ότου συναντήσουν το ηλεκτρόδιο πύλης. Τελικά για την εύρεση του σημείου  $x_{an}$  όπου ένα ηλεκτρόνιο με αντίστοιχη γωνία εκπομπής  $\theta$  συναντά την άνοδο (βλ. εικόνα 6.2) δεν μένει παρά να γνωρίζουμε την κατεύθυνση της τροχιάς του την στιγμή που συνάντησε το επίπεδο της πύλης. Από το σημείο αυτό και ύστερα η κίνηση που ακολουθεί είναι ευθύγραμμη ομαλή και η τροχιά του ηλεκτρονίου περιγράφεται με ένα ευθύγραμμο τμήμα. Κάτι τέτοιο συμβαίνει επειδή η κίνηση μεταξύ πύλης και ανόδου παίρνει μέρος σε περιοχή όπου το ηλεκτρικό πεδίο είναι μηδέν (field free region) και συνεπώς επάνω στο ηλεκτρόνιο δεν ασκούνται δυνάμεις.

### Υπολογισμός συντελεστή διέλευσης

Έχοντας υπολογίσει τα ηλεκτρονικά μονοπάτια των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων για έναν νανοσωλήνα, διαθέτουμε πλέον την δυνατότητα προσδιορισμού του συντελεστή διέλευσης. Η τροχιά ενός ηλεκτρονίου εντός της απαγορευμένης περιοχής δεν είναι πάρα η καμπύλη  $C_2$  πάνω στην οποία υπολογίζεται το επικαμπύλιο ολοκλήρωμα της σχέσης (5.15) που με την σειρά του παρέχει τον συντελεστή διέλευσης  $D$  για το τρισδιάστατο πρόβλημα εκπομπής πεδίου σύμφωνα με την τρισδιάστατη θεωρία WKB (βλ. κεφάλαιο 5). Συνεπώς υπολογίζοντας τις τιμές του ολοκληρώματος (5.15) εντός της απαγορευμένης περιοχής για το σύνολο των ηλεκτρονικών μονοπατιών που προκύπτουν από εύρος γωνιών εκπομπής  $\theta = [0 - 90^\circ]$ , λαμβάνουμε την γωνιακή κατανομή του συντελεστή διέλευσης. Επιπλέον, γνωρίζοντας τις αντίστοιχες τροχιές που ακολουθούν τα ηλεκτρόνια αυτά έως ότου συναντήσουν την άνοδο, καταλήγουμε στον προσδιορισμό της χωρικής κατανομής του συντελεστή διέλευσης στο επίπεδο της ανόδου. Η χωρική κατανομή του συντελεστή διέλευσης  $D$  στο επίπεδο της ανόδου μας πληροφορεί ουσιαστικά για το πλήθος των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από γωνία  $\theta_1$  και καταλήγουν στο αντίστοιχο σημείο  $x_{an1}$  της ανόδου, συγκριτικά με το πλήθος των ηλεκτρονίων που εκπέμπονται από μία γωνία  $\theta_2$  και καταλήγουν σε ένα διαφορετικό σημείο  $x_{an2}$  της ανόδου. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένα, λόγω της κυλινδρικής συμμετρίας του προβλήματος αρκεί μόνο η γνώση των τροχιών και κατ' επέκταση των αντίστοιχων συντελεστών διέλευσης στο επίπεδο  $(x,z)$ . Οι τροχιές και οι τιμές των αντίστοιχων συντελεστών διέλευσης  $D$  που προκύπτουν στο τρισδιάστατο πρόβλημα είναι εξ ολοκλήρου συμμετρικές με αυτές που υπολογίζονται στο δισδιάστατο πρόβλημα για το επίπεδο  $(x,z)$ . Έχοντας προσδιορίσει την χωρική κατανομή του συντελεστή διέλευσης για όλα τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια όσον αφορά την εκπομπή από έναν νανοσωλήνα άνθρακα είμαστε σε θέση να υπολογίσουμε την χωρική κατανομή του συντελεστή διέλευσης για την συστοιχία. Όσον αφορά την διάταξη των νανοσωλήνων στην κάθοδο θεωρούμε πως είναι τοποθετημένοι συμμετρικά σε τοπολογία καρτεσιανού τετραγωνικού πλέγματος και ισαπέχουν μεταξύ τους απόσταση  $s$  όπως φαίνεται στο σχηματικό διάγραμμα της εικόνας 6.3. Δοθέντος του αριθμού των νανοσωλήνων που εδράζονται στην κάθοδο και του τρόπου διάταξής τους, η συνολική χωρική κατανομή του συντελεστή διέλευσης  $D$  στην άνοδο θα περιγράφεται από την υπέρθεση των κατανομών που παράγονται από κάθε νανοσωλήνα

ξεχωριστά. Σημειώνεται ότι κατά την προσομοίωση δεν λαμβάνονται υπ' όψιν φαινόμενα εξασθένισης πεδίου (screening effects).

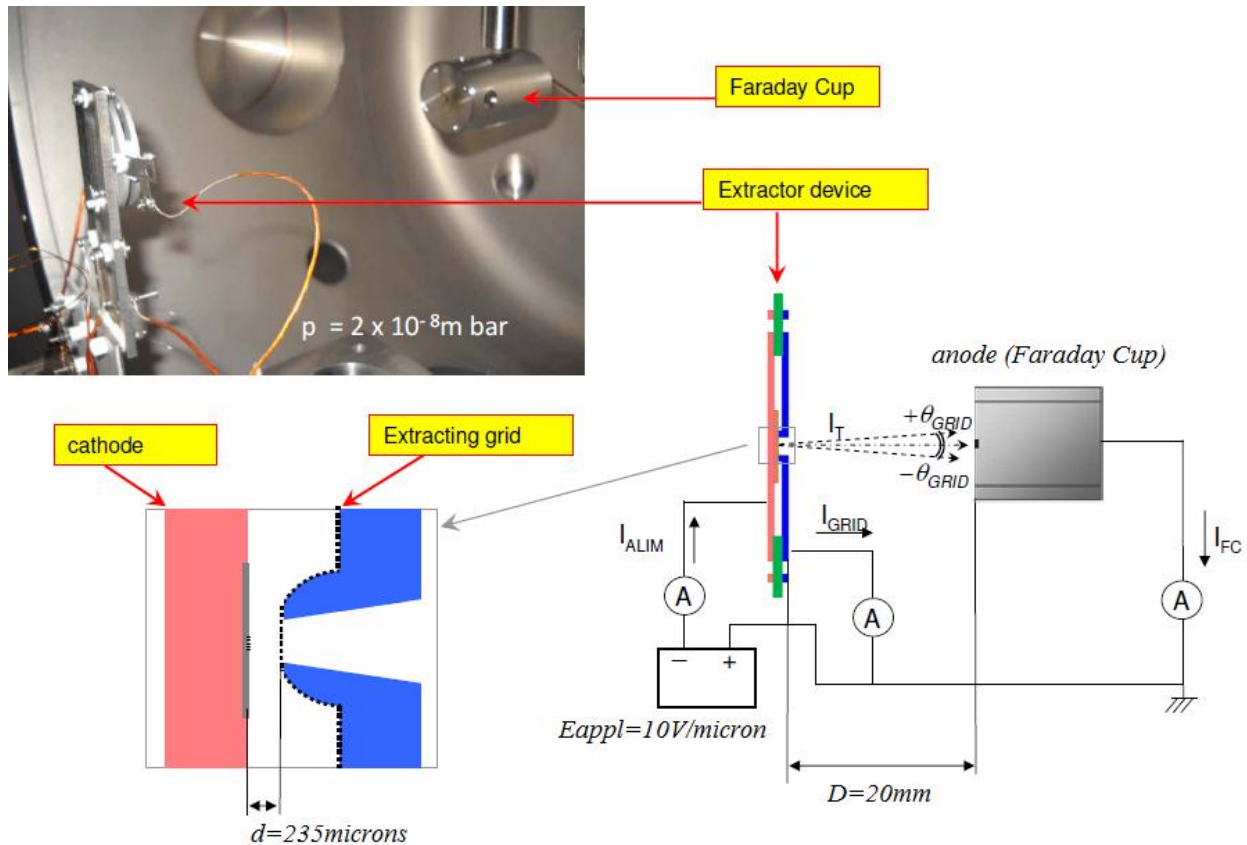


Εικόνα 6.3: Σχηματικό διάγραμμα και αντίστοιχη φωτογραφία SEM της συστοιχίας νανοσωλήνων άνθρακα στο ηλεκτρόδιο καθόδου ενός pixel οθόνης CNT-FED

Συμφώνα με την ανάλυση που πήρε μέρος στο κεφάλαιο 5, στην περίπτωση που οι εκπομποί είναι μεταλλικοί, ο υπολογισμός της χωρικής κατανομής του συντελεστή διέλευσης συνεπάγεται ταυτόχρονα ακριβή γνώση και για την χωρική κατανομή της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από την συστοιχία. Στην περίπτωση υπό μελέτη οι εκπομποί που αποτελούν την συστοιχία είναι νανοσωλήνες άνθρακα και όχι ιδανικοί μεταλλικοί αγωγοί. Όπως έχουμε αναφέρει στο κεφάλαιο 5, η βασική διαφορά όσον αφορά την πυκνότητα ρεύματος εκπομπής, έγκειται στο γεγονός ότι τα μέταλλα που περιγράφονται από το μοντέλο Sommerfeld διαθέτουν σταθερό supply function. Από την άλλη γνωρίζουμε ότι οι νανοσωλήνες άνθρακα δεν διαθέτουν αυστηρά σταθερό supply function, που σημαίνει πρακτικά ότι δεν υφίσταται σταθερή, ομοιόμορφη κατανομή των ηλεκτρονίων στο σύνολο της επιφάνειας, αλλά αυτή μεταβάλλεται τοπικά. Ειδικότερα δεν μπορούμε εύκολα να αποφανθούμε για το ποια είναι η ποσοστιαία συνεισφορά στο ρεύμα εκπομπής από τις επιφανειακές καταστάσεις (surface states) συγκριτικά με τις οδεύουσες ηλεκτρονιακές καταστάσεις κατά μήκος του άξονα (bulk states). Παρ' όλα αυτά μπορούμε να καταλήξουμε στην εξής προσέγγιση για το supply function των κλειστών νανοσωλήνων. Γνωρίζουμε ότι εκπομπή πεδίου συμβαίνει αποκλειστικά στην κορυφή των κλειστών νανοσωλήνων, δηλαδή στην περιοχή του καλύμματος (cap). Επειδή το κάλυμμα των νανοσωλήνων με μεγάλη ακτίνα καμπυλότητας ( $R > 10\text{nm}$ ) αποτελείται από επαρκή αριθμό ατόμων, κατανεμημένων ομοιόμορφα στην επιφάνειά του, μπορούμε να θεωρήσουμε ότι μακροσκοπικά η πυκνότητα των διαθέσιμων ηλεκτρονίων προς εκπομπή θα παραμένει πρακτικά σταθερή. Σημειώνουμε εδώ ότι η ακρίβεια της παραπάνω προσέγγισης αυξάνεται ακόμη περισσότερο για πολυτοιχωματικούς νανοσωλήνες. Η συγκεκριμένη παραδοχή λοιπόν οδηγεί στον ισχυρισμό ότι η χωρική κατανομή του συντελεστή διέλευσης από την συστοιχία απέχει ελάχιστα στην μορφή από την χωρική κατανομή της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής που παράγεται από την συστοιχία. Σύμφωνα με την παραπάνω προσέγγιση, και χωρίς να υπεισέρχεται σημαντικό σφάλμα στα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που ακολουθούν, καταλήγουμε στο ότι η χωρική κατανομή του συντελεστή διέλευσης  $D$  από την συστοιχία, που υπολογίστηκε προηγουμένως, ισοδυναμεί πρακτικά με την χωρική κατανομή της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής της συστοιχίας.

## Αποτελέσματα

Όσον αφορά τις τιμές των παραμέτρων του μοντέλου που χρησιμοποιείται στις προσομοιώσεις αναφέρουμε τα εξής: Το έργο εξόδου του νανοσωλήνα άνθρακα θεωρείται ίσο με  $\varphi = 4.5\text{eV}$ . Οι νανοσωλήνες διαθέτουν ύψος  $h = 5\mu\text{m}$ , ενώ η απόσταση  $s$  που απέχουν μεταξύ τους στην συστοιχία είναι σταθερή και ίση με  $2.5\mu\text{m}$ . Επιπρόσθετα η ακτίνα της βάσης του νανοσωλήνα είναι σταθερή και ισούται με  $R_b = 50\text{nm}$ , ενώ οι ακτίνες των υπόλοιπων σφαιρών λαμβάνουν κάθε φορά τις κατάλληλες τιμές έτσι ώστε να επιτυγχάνεται η επιθυμητή γεωμετρία κατά την προσομοίωση. Το ηλεκτρόδιο καθόδου του pixel διαθέτει μέγεθος  $300 \times 300\mu\text{m}$ , ενώ πάνω του εδράζονται περίπου  $10^4$  νανοσωλήνες οι οποίοι και αποτελούν την συστοιχία εκπομπής (emission array). Η απόσταση πύλης - ανόδου  $d_2$  παραμένει σταθερή και ίση με  $20\text{nm}$ . Σημειώνουμε εδώ ότι οι τιμές των παραμέτρων του μοντέλου της διάταξης εκπομπής που χρησιμοποιούμε, ταυτίζονται με τις τιμές αντίστοιχης πειραματικής διάταξης εκπομπής ηλεκτρονίων η οποία αναπτύχθηκε με σκοπό την μέτρηση της χωρικής κατανομής της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από συστοιχία κλειστών, πολυτοιχωματικών νανοσωλήνων άνθρακα για εφαρμογή σε οθόνες τύπου CNT-FED [26]. Οι προσομοιώσεις που ακολουθούν στην παρούσα εργασία έχουν ουσιαστικά σκοπό την θεωρητική επαλήθευση των αποτελεσμάτων που εξήχθησαν από την αντίστοιχη πειραματική διάταξη της ερευνητικής ομάδας των Iacobucci et al. η οποία και παρατίθεται στην εικόνα 6.4 που ακολουθεί:

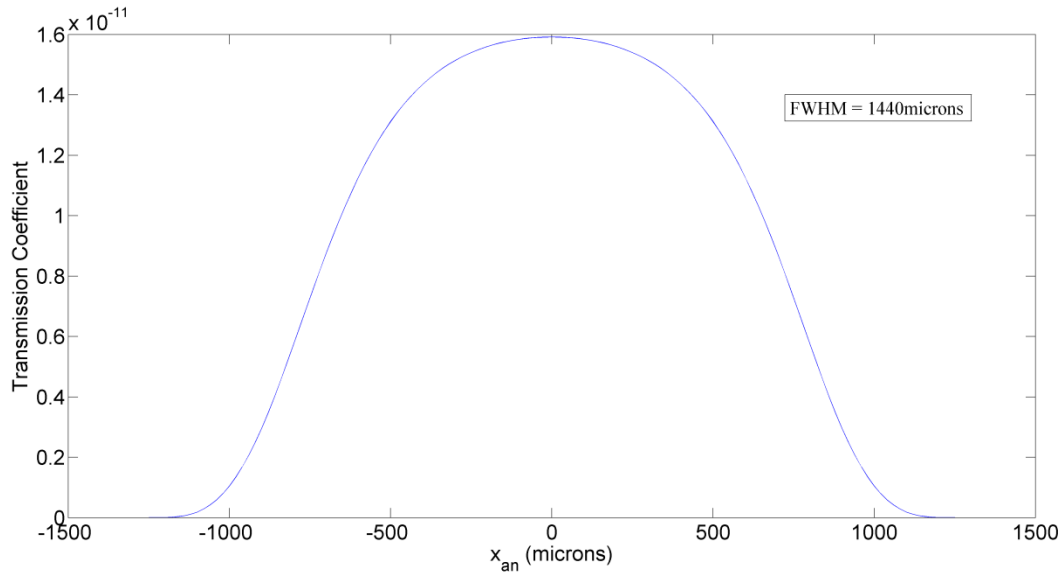


Εικόνα 6.4: Σχηματικό διάγραμμα και φωτογραφία της αντίστοιχης πειραματικής διάταξης

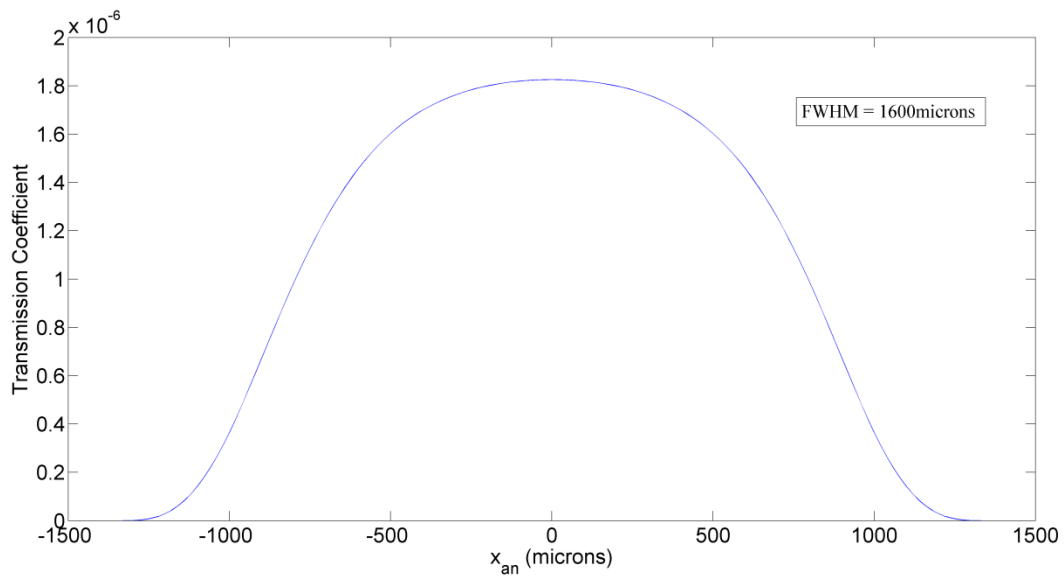
(Σημείωση: Όπως υπαγορεύει η προσέγγιση που θεωρήθηκε νωρίτερα, τα αποτελέσματα που εξάγονται από τις προσομοιώσεις για την χωρική κατανομή του συντελεστή διέλευσης  $D$  στην άνοδο, ταυτίζονται με τη χωρική κατανομή που θα παρουσίαζαν οι αντίστοιχες καμπύλες πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από την συστοιχία νανοσωλήνων.)

Α) Αρχικά θεωρούμε απόσταση πύλης - καθόδου  $d_l = 235\mu\text{m}$  και σταθερή εφαρμοζόμενη τάση  $V_{appl} = 2350\text{V}$  έτσι ώστε το ομογενές ηλεκτρικό πεδίο μακριά από την αιχμή των νανοσωλήνων να ισούνται με  $E_{appl} = 10\text{V}/\mu\text{m}$ . Για τις συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων εξετάζουμε την συσχέτιση που παρουσιάζει η αιχμηρότητα των νανοσωλήνων (εκφραζόμενη από τον λόγο της ακτίνας κορυφής  $R_t$  προς την ακτίνα βάσης  $R_b$ ) με την χωρική κατανομή της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από την συστοιχία στο επίπεδο της ανόδου. Τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε θεωρώντας νανοσωλήνες κωνικής γεωμετρίας όπου ο λόγος  $R_t / R_b$  παίρνει τιμές

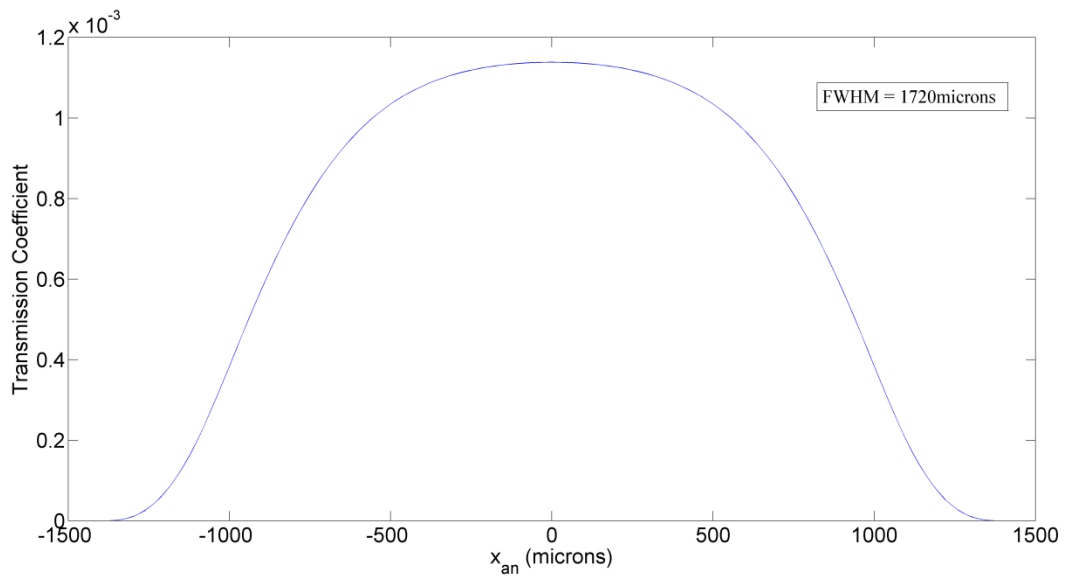
ίσες με:  $1/2$  ( $R_t = 25\text{nm}$ ),  $1/3$  ( $R_t = 16.6\text{nm}$ ),  $1/4$  ( $R_t = 12.5\text{nm}$ ) και  $1/5$  ( $R_t = 10\text{nm}$ ) φαίνονται στις εικόνες 6.5.α, 6.5.β, 6.5.γ και 6.5.δ αντίστοιχα:



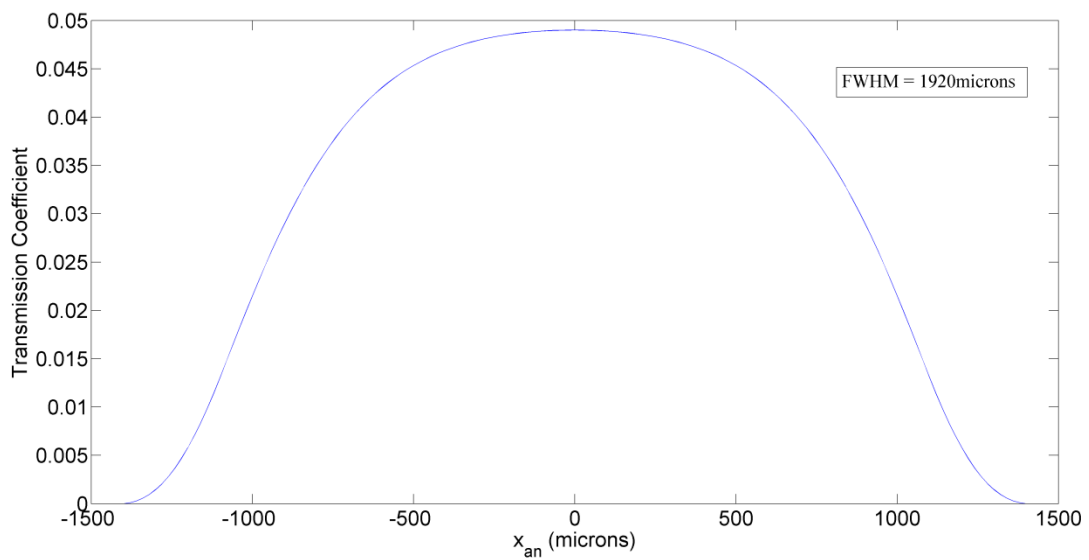
Εικόνα 6.5.α



Εικόνα 6.5.β



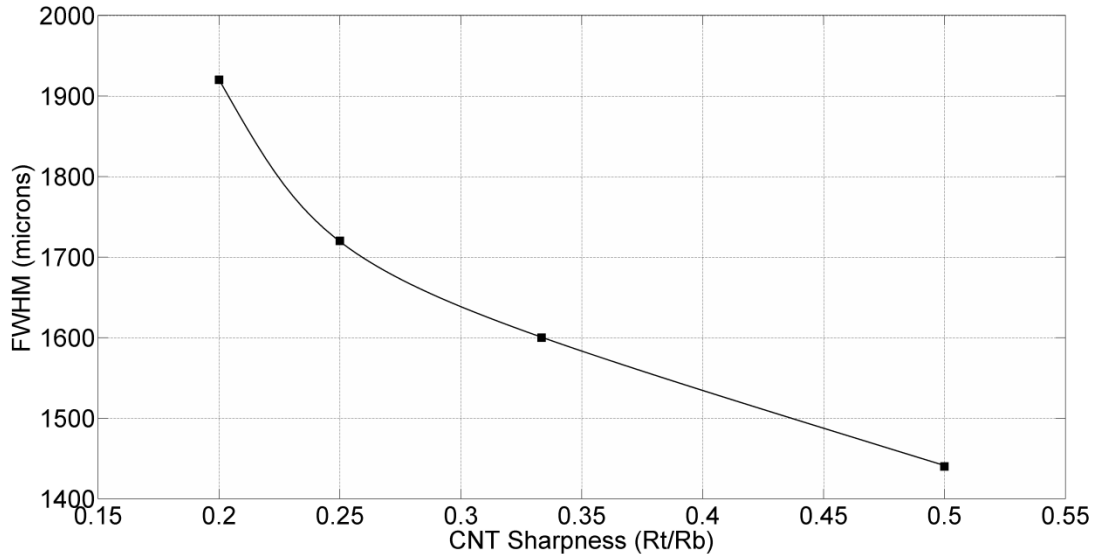
Εικόνα 6.5.γ



Εικόνα 6.5.δ



Η μεταβολή του ανοίγματος (FWHM) της κατανομής συναρτήσει της αιχμηρότητας των νανοσωλήνων ( $R_t / R_b$ ) φαίνεται συγκεντρωτικά στην εικόνα 6.6:



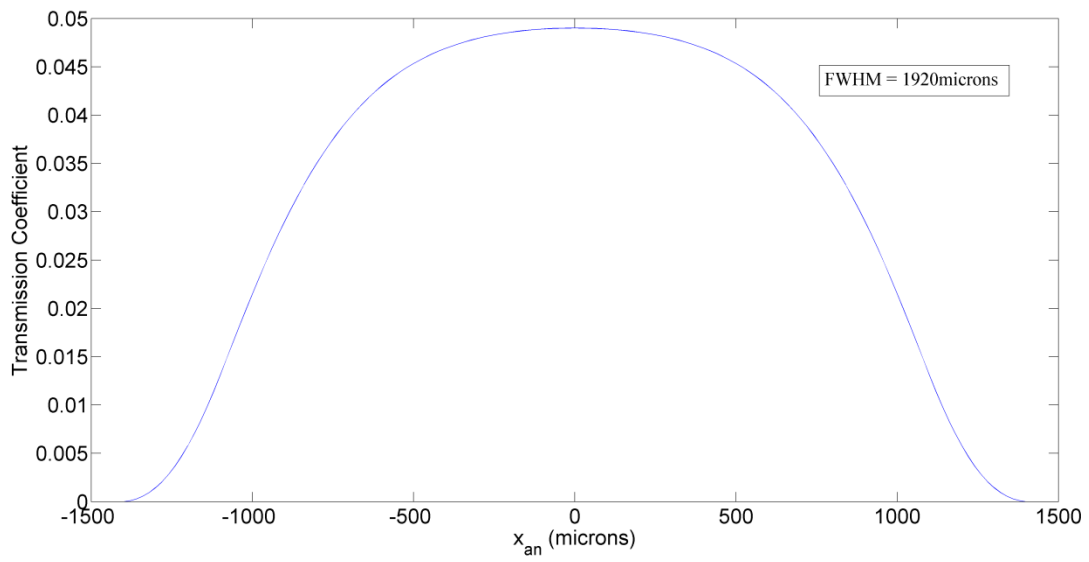
Εικόνα 6.6

Παρατηρούμε ότι η μορφή των καμπυλών που λαμβάνουμε προσεγγίζει την γκαουσιανή κατανομή. Όσο λοιπόν απομακρυνόμαστε από το κέντρο ( $x_{an} = 0$ ) του επιπέδου της ανόδου η πυκνότητα ρεύματος εκπομπής μειώνεται. Η συμπεριφορά αυτή δικαιολογείται σύμφωνα με τα παρακάτω: Σε έναν νανοσωλήνα, για δοσμένη αιχμηρότητα, η τιμή του τοπικού πεδίου  $E_{local}$  μειώνεται όσο απομακρυνόμαστε από την κάθετη διεύθυνση  $z$  ( $\theta = 0^\circ$ ) μιας και η πυκνότητα των δυναμικών γραμμών είναι μέγιστη μόνο στην περιοχή της αιχμής του. Συνεπάγεται λοιπόν ότι όσο αυξάνεται η γωνία εκπομπής  $\theta$ , η ακόλουθη μείωση του  $E_{local}$  θα προκαλέσει αύξηση του μήκους της απαγορευμένης περιοχής και του ύψους του φράγματος καταλήγοντας έτσι σε εκθετική μείωση του συντελεστή διέλευσης  $D$  (βλ. εξίσωση 5.15). Με την σειρά της η ελάττωση του συντελεστή διέλευσης οδηγεί αντίστοιχα στην μείωση της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής (βλ. εξίσωση 4.16). Επιπρόσθετα παρατηρούμε ότι μείωση της αιχμηρότητας ( $R_t / R_b$ ) προκαλεί σημαντική ελάττωση της τιμής του συντελεστή διέλευσης  $D$  και συνεπώς της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής. Κάτι τέτοιο συμβαίνει λόγω του γεγονότος ότι μείωση της αιχμηρότητας συνεπάγεται ελάττωση του παράγοντα ενίσχυσης πεδίου  $\beta$  (ή ισοδύναμα του τοπικού

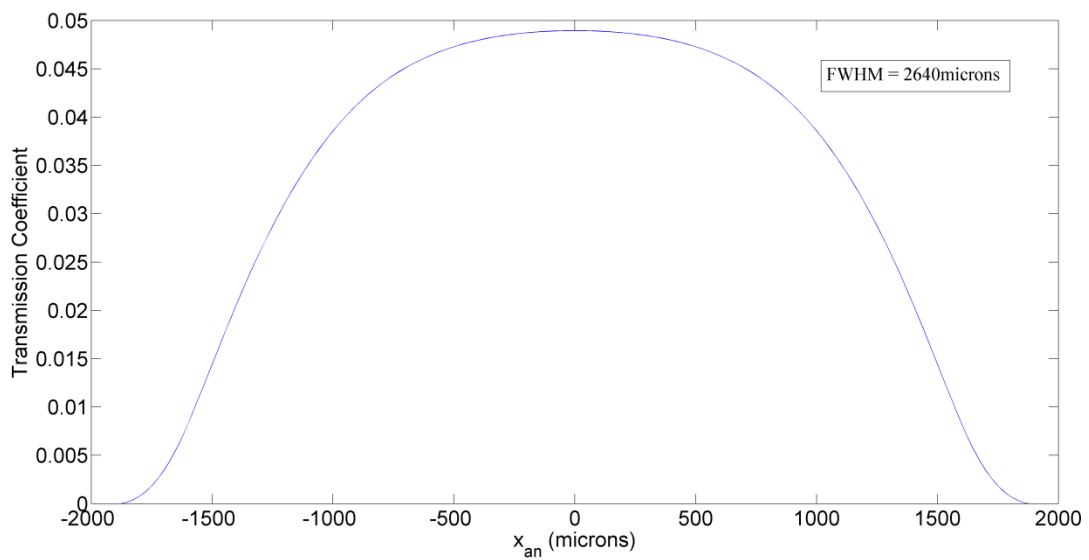
ηλεκτρικού πεδίου  $E_{local}$ ), που με την σειρά της προκαλεί μείωση της τιμής του συντελεστή διέλευσης και ακολούθως της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής.

Στο σημείο αυτό θα ορίσουμε την ποσότητα FWHM (Full Width at Half Maximum). Το μέγεθος FWHM ορίζεται ως το συνολικό πλάτος  $x$  που διαθέτει μία καμπύλη, για τιμή της εξαρτημένης μεταβλητής  $y$  ίση με το μισό της μέγιστης. Το πλεονέκτημα της ποσότητας FWHM είναι ότι μας παρέχει μία γενική πληροφορία για το "άνοιγμα" της εκάστοτε καμπύλης υπό μελέτη, χωρίς να χρειάζονται χρονοβόροι υπολογισμοί στατιστικών μεγεθών όπως είναι η τυπική απόκλιση κλπ. Παρατηρούμε πως αύξηση της αιχμηρότητας ( $R_t / R_b$ ) οδηγεί σε αυξημένο άνοιγμα (FWHM) της χωρικής κατανομής του ρεύματος εκπομπής από την συστοιχία στο επίπεδο της ανόδου. Κάτι τέτοιο εξηγείται από το γεγονός ότι για υψηλότερη τιμή του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου  $E_{local}$  η τιμή του συντελεστή διέλευσης  $D$  μειώνεται με πιο αργό ρυθμό σχετικά με την γωνία εκπομπής  $\theta$  και συνεπώς σχετικά με την απόσταση  $x_{an}$  από το κέντρο τη ανόδου μιας και τα μεγέθη  $\theta$  και  $x_{an}$  είναι προφανώς ανάλογα. Συνεπώς δεδομένη μείωση του συντελεστή διέλευσης απαιτεί μεγαλύτερο διάστημα γωνίας  $\theta$  (αντίστοιχα μεγαλύτερη απόσταση  $x_{an}$ ) σε σχέση με την περίπτωση ελαττωμένης τιμής  $E_{local}$ . Συνεπώς αφού το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο αυξάνεται για υψηλότερες τιμές αιχμηρότητας των εκπομπών, είναι αναμενόμενο ότι το άνοιγμα της κατανομής για αυξημένη αιχμηρότητα θα είναι μεγαλύτερο.

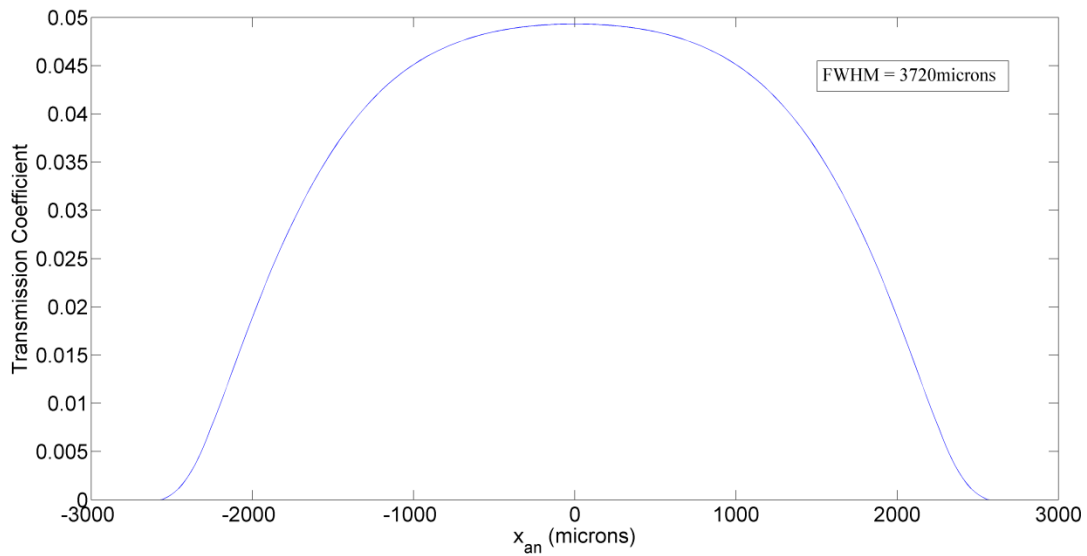
B) Συνεχίζοντας, θα εξετάσουμε πως εξαρτάται η χωρική κατανομή της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από την συστοιχία στο επίπεδο της ανόδου σχετικά με την απόσταση  $d_I$  πύλης - καθόδου. Στην συγκεκριμένη σειρά προσομοιώσεων κρατάμε σταθερή την αιχμηρότητα του νανοσωλήνα  $R_t / R_b = 1/5$  και την τιμή του τοπικού πεδίου  $E_{local} = 3.9V/nm$  μεταβάλλοντας κατάλληλα την εφαρμοζόμενη τάση  $V_{appl}$ . Τα αποτελέσματα για τιμές αποστάσεων  $d_I = 235\mu m$ ,  $117.5\mu m$  (50% μείωση) και  $58.75\mu m$  (75% μείωση) φαίνονται στις εικόνες 6.7.α, 6.7.β και 6.7.γ αντίστοιχα:



Εικόνα 6.7.α

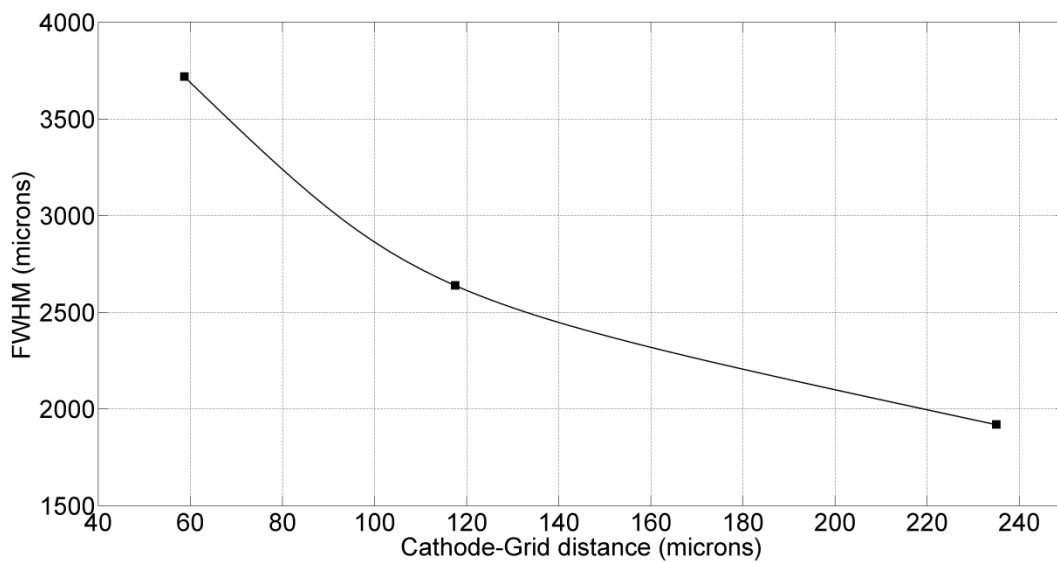


Εικόνα 6.7.β



Εικόνα 6.7.γ

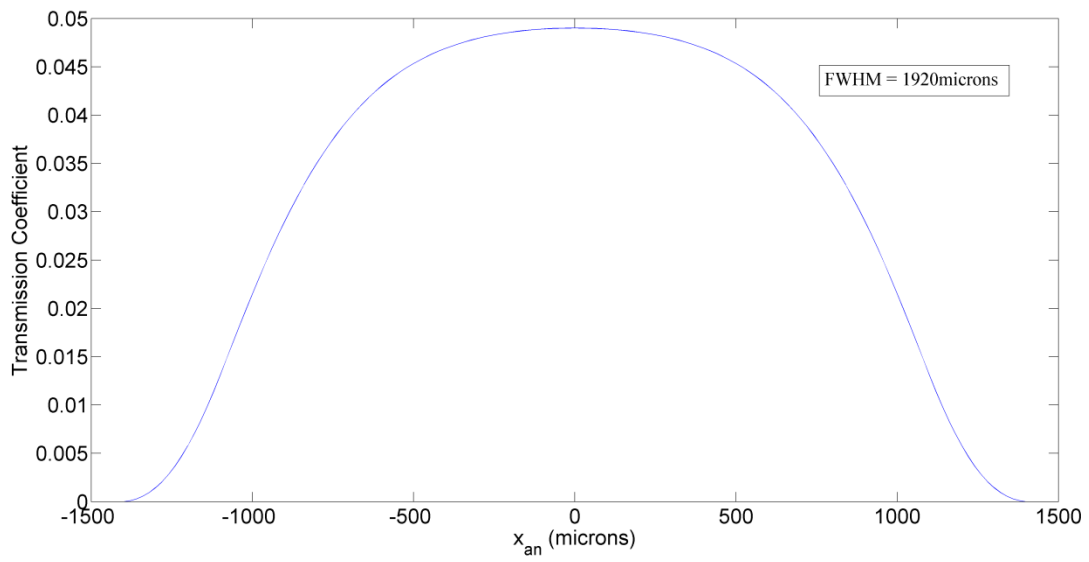
Η μεταβολή του ανοίγματος (FWHM) της κατανομής συναρτήσει της απόστασης  $d_I$  πύλης - καθόδου φαίνεται συγκεντρωτικά στην εικόνα 6.8:



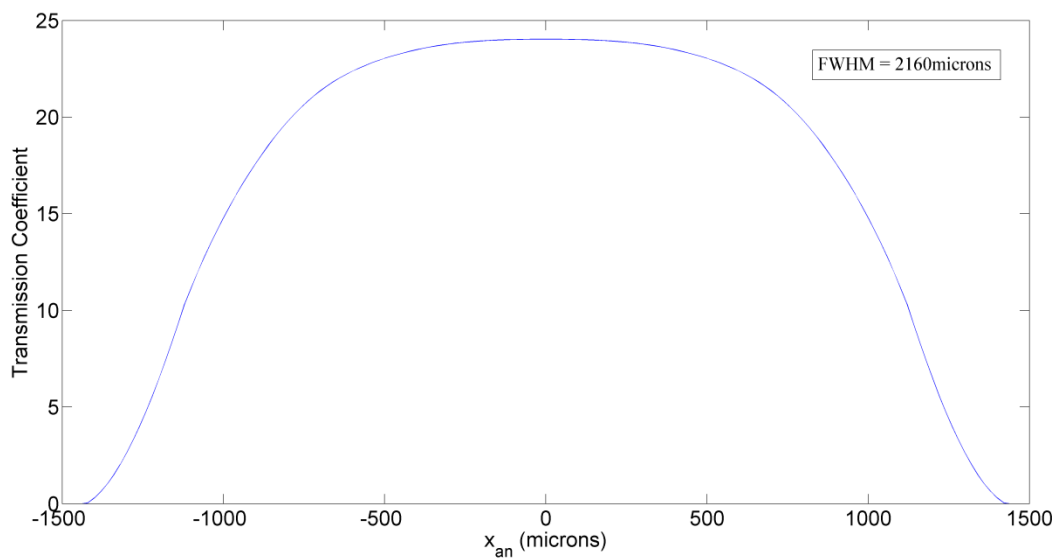
Εικόνα 6.8

Παρατηρούμε ότι για μείωση της απόστασης  $d_I$  κατά 50% από την αρχική τιμή των 235μm, το άνοιγμα (FWHM) της δέσμης αυξάνει κατά 38%, ενώ για μείωση της αρχικής απόστασης κατά 75% το άνοιγμα (FWHM) αυξάνει κατά 94%. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στο γεγονός ότι τα ηλεκτρονικά μονοπάτια αποκλίνουν από την κατακόρυφη διεύθυνση  $z$  στην περιοχή γύρω από την αιχμή ενός εκπομπού. Έτσι λοιπόν με την μείωση της απόστασης  $d_I$  τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια δεν προλαβαίνουν να ευθυγραμμιστούν με το ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο μακριά από την αιχμή του νανοσωλήνα είναι παράλληλο στην διεύθυνση  $z$  και συνεπώς αυξάνεται η γωνία με την οποία συναντούν το ηλεκτρόδιο πύλης. Επιπλέον όπως έχουμε εξηγήσει, κατά την είσοδο στην περιοχή πύλης - ανόδου τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια ακολουθούν ευθύγραμμες πορείες. Η τροχιά τους χαρακτηρίζεται από σταθερή γωνία ως προς τον άξονα  $z$  και ίση με αυτή που διαθέτουν μόλις συναντούν το επίπεδο της πύλης γεγονός το οποίο με την σειρά του ενισχύει στην απόκλιση της δέσμης. Παρατηρούμε ακόμη ότι η τιμή του συντελεστή διέλευσης  $D$  και συνεπώς της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής δεν επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή της απόστασης  $d_I$ . Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι κρατώντας σταθερό το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_{local}$  συνεπάγεται ότι ο συντελεστής διέλευσης και ακολούθως η πυκνότητα ρεύματος εκπομπής θα παραμείνουν πρακτικά αμετάβλητοι.

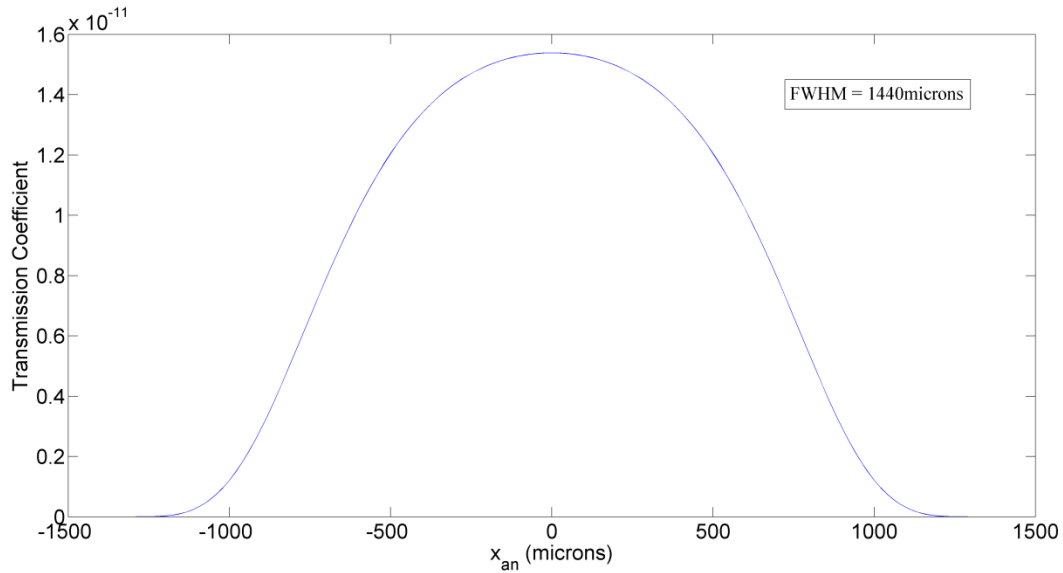
Γ) Για σταθερή τιμή απόστασης  $d_I = 235\mu\text{m}$  και αιχμηρότητα  $R_t / R_b = 1/5$  εξετάζουμε την συσχέτιση που παρουσιάζει η τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης  $V_{appl}$  με την χωρική κατανομή της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από την συστοιχία στο επίπεδο της ανόδου. Έτσι λοιπόν για τιμές της εφαρμοζόμενης τάσης  $V_{appl} = 2350\text{V}$ ,  $3525\text{V}$  (50% αύξηση) και  $1175\text{V}$  (50% μείωση) λαμβάνουμε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις εικόνες 6.9.α, 6.9.β και 6.9.γ αντίστοιχα:



Εικόνα 6.9.α

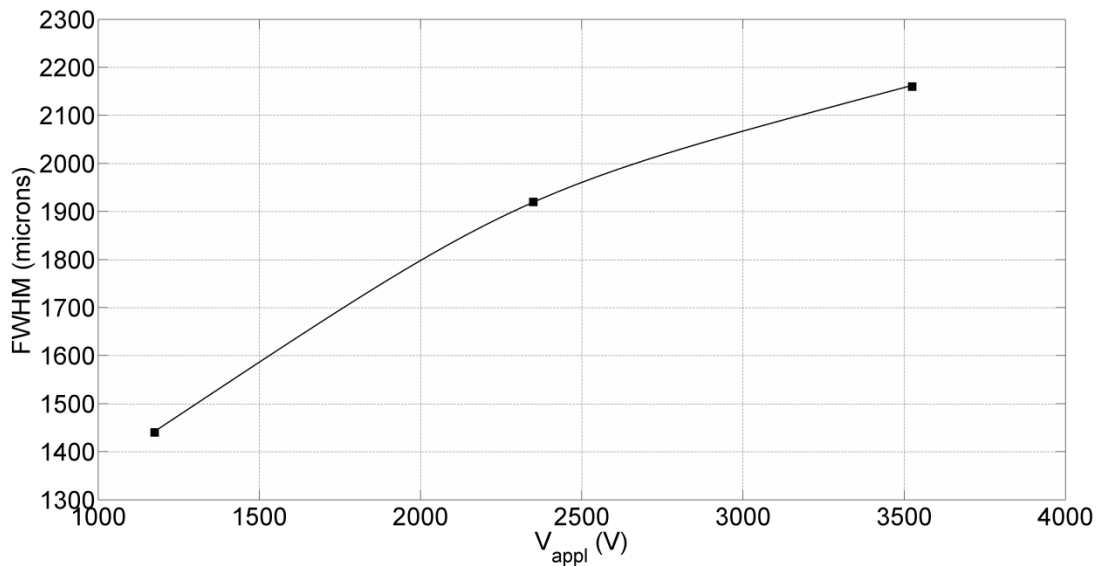


Εικόνα 6.9.β



Εικόνα 6.9.γ

Η μεταβολή του ανοίγματος (FWHM) της κατανομής συναρτήσει της εφαρμοζόμενης τάσης  $V_{appl}$  φαίνεται συγκεντρωτικά στην εικόνα 6.10:

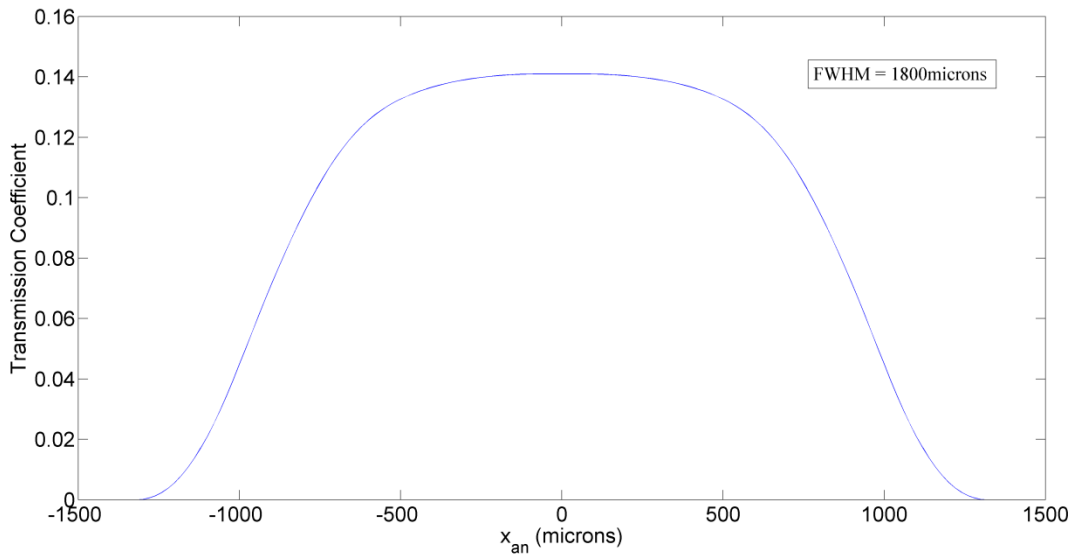


Εικόνα 6.10

Παρατηρούμε πως αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης προκαλεί σημαντική αύξηση της τιμής του συντελεστή διέλευσης  $D$  και συνεπώς της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής. Από την άλλη μείωση του  $V_{appl}$  οδηγεί σε αντίστοιχη μείωση του συντελεστή διέλευσης και συνεπώς της

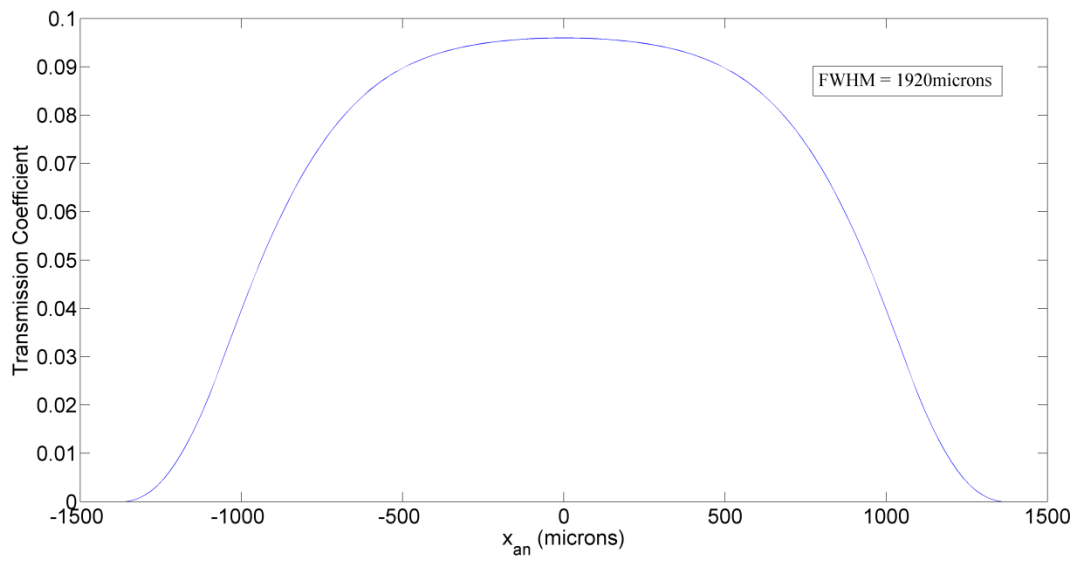
πυκνότητας ρεύματος εκπομπής. Επιπρόσθετα παρατηρούμε ότι για αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης κατά με 50% σχετικά με την αρχική τιμή των 2350V, το άνοιγμα της δέσμης (FWHM) αυξάνει κατά 13%. Από την άλλη, μείωση του  $V_{appl}$  κατά 50% από την αρχική τιμή οδηγεί σε 25% ελαττωμένο άνοιγμα (FWHM) της καμπύλης. Τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε δικαιολογούνται από την ίδια ανάλυση που πήρε μέρος και για την σειρά προσομοιώσεων (A). Συνοψίζοντας, το διάστημα των γωνιών εκπομπής  $\theta$  και συνεπώς της απόστασης  $x_{an}$  για το οποίο ο συντελεστής διέλευσης μειώνεται κατά δεδομένο ποσοστό σχετικά με την μέγιστη τιμή του  $D_{max} = D(\theta = 0^\circ)$  αυξάνεται με την εφαρμογή υψηλότερης τάσης  $V_{appl}$  (συνεπώς υψηλότερης τιμής  $E_{local}$ ). Το αντίθετο συμβαίνει για αντίστοιχη μείωση της εφαρμοζόμενης τάσης.

Δ) Τελικά για σταθερή τιμή απόστασης  $d_I = 235\mu\text{m}$  και τοπικού πεδίου  $E_{local} = 3.9\text{V/nm}$  (μεταβάλλοντας κατάλληλα την  $V_{appl}$ ) εξετάζουμε τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει η αιχμηρότητα των εκπομπών, την χωρική κατανομή της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από την συστοιχία στο επίπεδο της ανόδου. Έτσι λοιπόν για λόγους ακτινών  $R_t / R_b$  ίσους με 1/2, 1/3, 1/4 και 1/5 λαμβάνουμε τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στις εικόνες 6.11.α, 6.11.β, 6.11.γ και 6.11.δ αντίστοιχα:

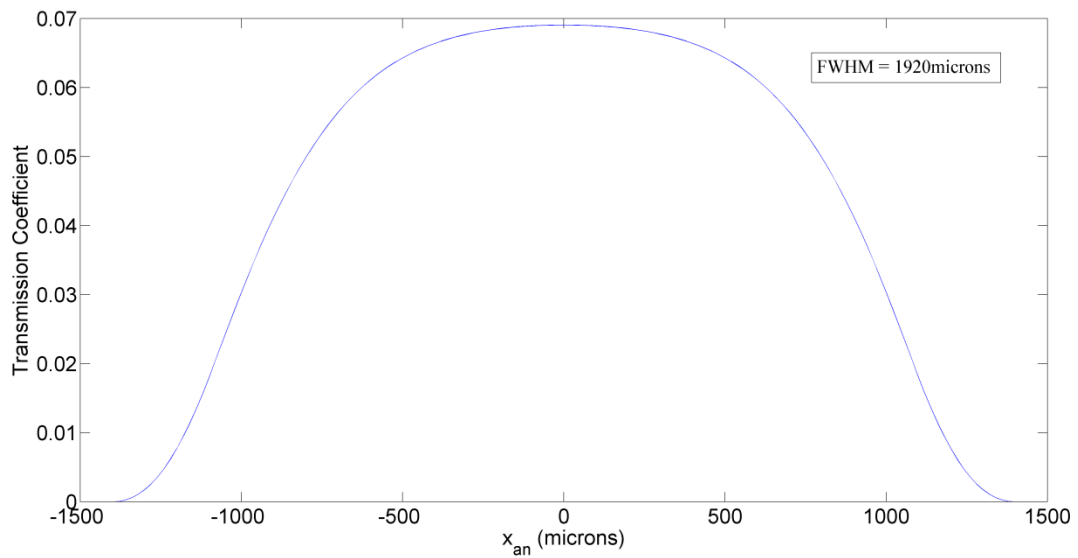


Εικόνα 6.11.α

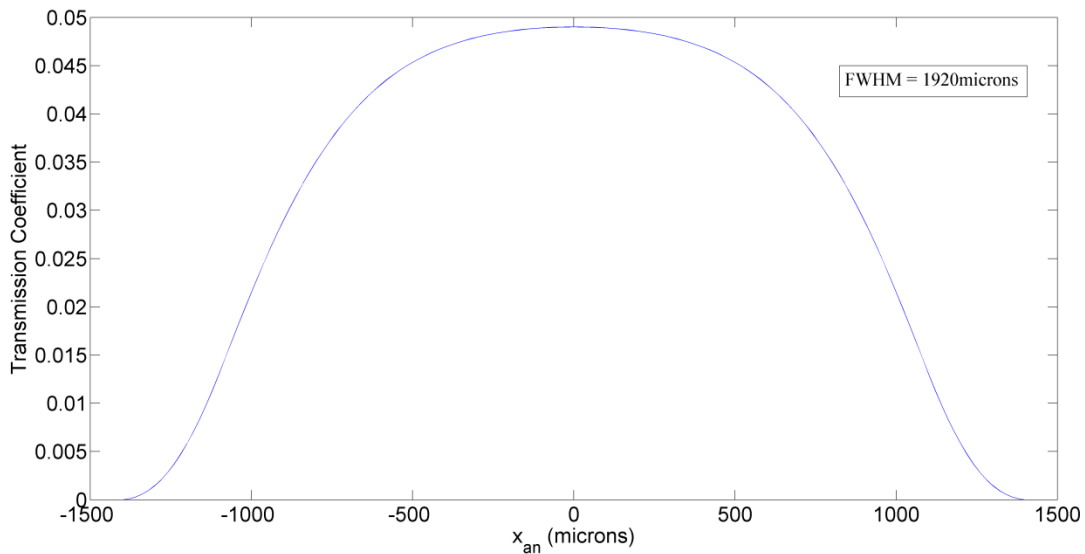




Εικόνα 6.11.β



Εικόνα 6.11.γ



Εικόνα 6.11.δ

Παρατηρούμε από τις γραφικές παραστάσεις που προκύπτουν ότι για λόγους ακτινών  $R_t / R_b$  ίσους με  $1/3$ ,  $1/4$  και  $1/5$  δεν σημειώνεται αισθητή αλλαγή στο άνοιγμα (FWHM) των καμπυλών. Από την άλλη, αύξηση της αιχμηρότητας των νανοσωλήνων από  $R_t / R_b = 1/2$  σε  $1/3$  οδηγεί σε 6.25% υψηλότερη τιμή για το άνοιγμα (FWHM) της κατανομής πυκνότητας ρεύματος εκπομπής. Σημειώνουμε εδώ ότι στην πραγματικότητα αναμένουμε το άνοιγμα της κατανομής να μειώνεται για την αύξηση της αιχμηρότητας των νανοσωλήνων για σταθερή τιμή  $E_{local}$ . Κάτι τέτοιο οφείλεται στο γεγονός ότι για σταθερή γωνία εκπομπής  $\theta$  και συνεπώς σταθερή απόσταση  $x_{an}$ , η τιμή του τοπικού ηλεκτρικού πεδίου  $E_{local}$  μειώνεται με την αύξηση της αιχμηρότητας του εκπομπού. Συνεπώς ο συντελεστής διέλευσης  $D$  και κατ' επέκταση η πυκνότητα ρεύματος εκπομπής θα ελαττώνονται εξίσου. Επιπροσθέτως, σε αιχμηρότερους εκπομπούς τα ηλεκτρονικά μονοπάτια αποκλίνουν λιγότερο από την κάθετη διεύθυνση ( $\theta = 0^\circ$ ) επειδή το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο είναι πιο ισχυρό. Αμφότεροι οι παραπάνω παράγοντες οδηγούν σε περιορισμένο άνοιγμα της χωρικής κατανομής της πυκνότητας ρεύματος στην άνοδο. Παρ' όλα αυτά, τα αποτελέσματα των προσομοιώσεων που πήραν μέρος δείχνουν στην αντίθετη κατεύθυνση. Η εξήγηση είναι αρκετά απλή και παρουσιάζεται παρακάτω: Λόγω του γεγονότος ότι επιθυμούμε το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_{local}$  να παραμένει σταθερό, είμαστε αναγκασμένοι να αυξάνουμε κατάλληλα την τιμή της εφαρμοζόμενης τάσης  $V_{appl}$  κάθε φορά που μειώνουμε την αιχμηρότητα του εκπομπού. Επιπρόσθετα, η απόσταση  $d_l$  μεταξύ της καθόδου και του ηλεκτροδίου πύλης είναι

εξαιρετικά μεγάλη σχετικά το ύψος των νανοσωλήνων. Αμφότεροι παράγοντες συντελούν στο ότι για μείωση της αιχμηρότητας, η περιοχή μακριά από την αιχμή του εκπομπού χαρακτηρίζεται από ομογενές ηλεκτρικό πεδίο  $E_{appl}$  αυξημένης τιμής, το οποίο με την σειρά του αναγκάζει τα εκπεμπόμενα ηλεκτρόνια να συγκλίνουν χωρικά ταχύτερα προς την κατακόρυφη διεύθυνση  $z$ , καταλήγοντας έτσι σε μικρότερο άνοιγμα δέσμης. Αναφέρουμε πως όταν οι ίδιες προσομοιώσεις παίρνουν μέρος για αισθητά μικρότερη τιμή της απόστασης  $d_I$  (πχ. 10 $\mu$ m), τότε τα αποτελέσματα όντως επαληθεύουν τον αρχικό συλλογισμό αφού η περιοχή ομογενούς ηλεκτρικού πεδίου  $E_{appl}$  μακριά από τις αιχμές των νανοσωλήνων διαθέτει σημαντικά μειωμένο μήκος. Τελικά παρατηρούμε ότι σε αντίθεση με την σειρά προσομοιώσεων (A), η τιμή του συντελεστή διέλευσης  $D$  και συνεπώς της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής δεν επηρεάζεται σημαντικά από την μεταβολή της αιχμηρότητας των νανοσωλήνων. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στο γεγονός ότι κρατώντας σταθερό το τοπικό ηλεκτρικό πεδίο  $E_{local}$  συνεπάγεται ότι ο συντελεστής διέλευσης και ακολούθως η πυκνότητα ρεύματος εκπομπής θα παραμείνουν πρακτικά αμετάβλητοι.

## Συμπεράσματα

Από τα πειραματικά αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην εργασία των Iacobucci et al. [26] πληροφορούμαστε ότι για εφαρμοζόμενη τάση  $V_{appl} = 2350V$ , απόσταση πύλης - καθόδου  $d_1 = 235\mu m$ , απόσταση πύλης - ανόδου  $d_2 = 20mm$  και αιχμηρότητα νανοσωλήνων  $R_t / R_b = 1/5$ , το άνοιγμα (FWHM) της χωρικής κατανομής του ρεύματος εκπομπής στην άνοδο ισούται με περίπου 3.6mm. Στις προσομοιώσεις που έλαβαν μέρος παραπάνω, για τις συγκεκριμένες τιμές των παραμέτρων του μοντέλου παρατηρήσαμε άνοιγμα (FWHM) της κατανομής ίσο με 1.9mm περίπου (εικόνα 6.5.δ), τιμή που παρουσιάζει εύλογη συμφωνία με τα πειραματικά αποτελέσματα. Η απόκλιση μεταξύ των αποτελεσμάτων της προσομοίωσης και των πειραματικών μετρήσεων είναι αναμενόμενη και οφείλεται κυρίως στο γεγονός ότι στο μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε για τις προσομοιώσεις, θεωρήσαμε ηλεκτρόδιο πύλης που είναι ιδανικά "διάφανο" στα διερχόμενα ηλεκτρόνια. Λόγω της παραπάνω προσέγγισης δεν λαμβάνονται υπ' όψιν τα φαινόμενα σκέδασης που υφίστανται σε πραγματικά, πεπερασμένου πάχους, διάτρητα πλέγματα ηλεκτροδίων πύλης τα οποία λειτουργούν ως αποκλίνων ηλεκτροστατικός φακός και

συντελούν σε μεγάλο ποσοστό στην περαιτέρω απόκλιση της δέσμης των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων.

## Παράρτημα προγραμμάτων Matlab

I) Υπολογισμός των ηλεκτρονικών μονοπατιών και της χωρικής κατανομής του συντελεστή διέλευσης στο επίπεδο της ανόδου, από εύρος γωνιών εκπομπής  $\theta = [0 - 83^\circ]$  για έναν νανοσωλήνα κωνικής γεωμετρίας.

```
clear all;

global R d noleg dist;

noleg=9;
d=235e3;      %cathode to grid distance in nm
dist=20e6;    %grid to anode distance in nm
nospher=100;  %number of spheres-1

lamda=1.0162; %cone cnt
R(1)=10;

for i=1:nospher
    R(i+1)=R(i).*lamda;
end

R(nospher+2)=10*d;

A=coeffs(); %calc of Legendre polynomials coeffs
beta=100*abs(poten(0,-d,A)-poten(0,-d+0.01,A)); %calc of Elocal
Vappl=2350;
Eloc=beta*Vappl;
V=@(x,z) -impot(x,z)-Vappl*poten(x,z-d-R(1),A); %calc of potential

u=0.001:0.017:0.46*pi; %emission angles
T=zeros(size(u));
xan=zeros(size(u));

for i=1:length(u)
    [T(i),xx,zz]=tran_path2(Vappl-4.5,u(i),V); %calc of T(u)
    x0=xx(end,1);
    z0=zz(end);
    xan(i)=path_free(Vappl-4.5,x0,z0,V); %calc of xan(u)
end
```

II) Υπολογισμός της χωρικής κατανομής του συντελεστή διέλευσης στο επίπεδο της ανόδου για την συστοιχία των νανοσωλήνων (CNT array).

```

xan_micr=0.001*xan;           %convert xan from nm to microns
p=polyfit(xan_micr,T,9);      %regression of (T,xan)
x=-1500:20:1500;             %anode (Faraday cup) surface in microns
cnt_num=60;                   %number^0.5 of cnts per quadrant
D=2.5;                         %distance between cnts in microns

%define window pulse function
pulse= @(x) heaviside(x)-heaviside(x-xan_micr(end));

[X,Y]=meshgrid(x,x);

%graph for quadrants

T3d_1st=zeros(length(x),length(x));
T3d_2nd=zeros(length(x),length(x));
T3d_3rd=zeros(length(x),length(x));
T3d_4th=zeros(length(x),length(x));

for k=1:cnt_num;
    for l=1:cnt_num;

T3d_1st=T3d_1st + polyval(p,((X-k*D).^2+(Y-l*D).^2).^0.5).*pulse(((X-k*D).^2+(Y-l*D).^2).^0.5);
T3d_2nd=T3d_2nd + polyval(p,((X+k*D).^2+(Y-l*D).^2).^0.5).*pulse(((X+k*D).^2+(Y-l*D).^2).^0.5);
T3d_3rd=T3d_3rd + polyval(p,((X+k*D).^2+(Y+l*D).^2).^0.5).*pulse(((X+k*D).^2+(Y+l*D).^2).^0.5);
T3d_4th=T3d_4th + polyval(p,((X-k*D).^2+(Y+l*D).^2).^0.5).*pulse(((X-k*D).^2+(Y+l*D).^2).^0.5);

        end;
    end

%graph for x axis

T3dx_right=zeros(length(x),length(x));
T3dx_left=zeros(length(x),length(x));

for j=1:cnt_num;

    T3dx_right=T3dx_right + polyval(p,((X-j*D).^2+(Y).^2).^0.5).*pulse(((X-j*D).^2+(Y).^2).^0.5);
    T3dx_left=T3dx_left + polyval(p,((X+j*D).^2+(Y).^2).^0.5).*pulse(((X+j*D).^2+(Y).^2).^0.5);

end

%graph for y axis

T3dy_right=zeros(length(x),length(x));
T3dy_left=zeros(length(x),length(x));

for j=1:cnt_num;

    T3dy_right=T3dy_right + polyval(p,((X).^2+(Y-j*D).^2).^0.5).*pulse(((X).^2+(Y-j*D).^2).^0.5);
    T3dy_left=T3dy_left + polyval(p,((X).^2+(Y+j*D).^2).^0.5).*pulse(((X).^2+(Y+j*D).^2).^0.5);

end

```

```
%graph for (0,0)

T3d_0=zeros(length(x),length(x));
T3d_0(:,:)=polyval(p,((X).^2+(Y).^2).^0.5).*pulse(((X).^2+(Y).^2).^0.5);

%final sum

T3dfin=T3d_1st + T3d_2nd + T3d_3rd+ T3d_4th+ T3dx_right + T3dx_left + T3dy_right + T3dy_left +
T3d_0;

surf(X,Y,T3dfin);
```

## Βιβλιογραφία

- [1] S.O. Kasap, *Principles of Electronic Materials and Devices*, McGraw-Hill, (2001).
- [2] Σ.Η. Παπαδόπουλος, *Φυσική Στερεάς Κατάστασης*, Τόμος Ι, 3η Έκδοση, Εκδόσεις ΕΜΠ, Αθήνα, (2003).
- [3] P.J.F. Harris, *Carbon Nanotubes and Related Structures New Materials for the Twenty First Century*, Cambridge University Press, Cambridge, (2001).
- [4] Π. Πίσσης, Κ. Ράπτης, *Κεραμικά-Διηλεκτρικά*, Αθήνα, (2003).
- [5] Yuan Cheng, Otto Zhou, *Electron field emission from carbon nanotubes*, C. R. Physique 4 1021-1033, (2003).
- [6] Pulickel M. Ajayan, Otto Z. Zhou, *Applications of Carbon Nanotubes*, Topics Appl. Phys. 80, 391-425, (2001).
- [7] Y. Wei, C. Xie, K.A. Dean, B.F. Coll, *Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy*, Appl. Phys. Lett. 79, 4527-4529, (2001).
- [8] Z.L. Wang, R.P. Gao, W.A.D. Heer, P. Poncharal, *In-situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage*, Appl. Phys. Lett. 80, 856-858, (2002).
- [9] N.S. Lee, D.S. Chung, I.T. Han, J.H. Kang, Y.S. Choi, H.Y. Kim, S.H. Park, Y.W. Jin, W.K. Yi, M.J. Yun, J.E. Jung, C.J. Lee, Y.J. H, S.H. Jo, C.G. Lee, J.M. Kim, *Application of carbon nanotubes to field emission displays*, Diamond and Related Mater 10, 265, (2001).
- [10] W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, H.Y. Kim, Y.W. Jin, I.T. Han, Y.H. Lee, J.E. Jung, N.S. Lee, G.S. Park, J.M. Kim, *Fully sealed, high-brightness carbon-nanotube field-emission display*, Appl. Phys. Lett. 75, 3129, (1999).
- [11] W.B. Choi, N.S. Lee, W.K. Yi, Y.W. Jin, Y.S. Choi, I.T. Han, D.S. Chung, H.Y. Kim, J.H. Kang, Y.J. Lee, M.J. Yun, S.H. Park, S. Yu, J.E. Jang, J.H. You, J.M. Kim, *Technol. Dig. SID*, (2000).
- [12] O. Zhou, H. Shimoda, B. Gao, S.J. Oh, L. Fleming, G.Z. Yue, *Materials science of carbon nanotubes: fabrication, integration, and properties of macroscopic structures of carbon nanotubes*, Acc. Chem. Res. 35, 1045-1053, (2002).
- [13] C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M.L.D.L. Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, J.E. Fischer, *Large scale production of single wall carbon nanotubes by the electric arc technique*, Nature 388, 756-758, (1997).



- [14] M. Su, B. Zheng, J. Liu, *A scalable CVD method for the synthesis of single-walled carbon nanotubes with high catalyst productivity*, Chem. Phys. Lett. 322, 321-326, (2000).
- [15] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D.J. Werder, S. Jin, *Nucleation and growth of carbon nanotubes by microwave plasma chemical vapor deposition*, Appl. Phys. Lett. 77, (2000).
- [16] T.W. Ebbesen, P.M. Ajayan, *Large-scale synthesis of carbon nanotubes*, Nature 358, 16 (1992).
- [17] Q.H. Wang, A.A. Setlur, J.M. Lauerhaas, J.Y. Dai, E.W. Seelig, R.H. Chang, *In situ-grown carbon nanotube array with excellent field emission characteristics*, Appl. Phys. Lett. 72, 2912, (1998).
- [18] Iijima, Sumio, *Helical microtubules of graphitic carbon*, Nature 354, 6348, (1991).
- [19] Kroto, H.W. Heath, J.R. O'Brien, S.C. Curl, R.F. Smalley, R.E. C60: *Buckminsterfullerene*, Nature 318, 162-163, (1985).
- [20] W.A.D. Heer, A. Chatelain, D. Ugarte, *A carbon nanotube field-emission electron source*, Science 270, 1179-1180, (1995).
- [21] J.M. Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Chäelain, W.A. de Heer, J.-P. Salvetat, L. Forr, *Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes*, Ultramicroscopy 73, (1998).
- [22] A.G. Rinzler, J.H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S.G. Kim, D. Tomanek, D. Colbert, R.E. Smalley, *Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire*, Science 269, 1550-1553, (1995).
- [23] C. A. Spindt, I. Humphrey, Brodie, E. R Westerberg, *Physical properties of thin-film field emission cathodes with molybdenum cones*, Journal of Applied Physics, 47, 5248 - 5263, (1976).
- [24] C. A. Spindt, *A thin-film field-emission cathode*, Journal of Applied Physics 39, 3504-3505, (1968).
- [25] R.F. Klie, D. Ciuparu, L. Pfefferle and Y. Zhu, *Multi-walled carbon nanotubes on amorphous carbon films*, Carbon 42, 1953, (2004).
- [26] S. Iacobucci, M. Fratini, A. Rizzo, F. Scarinci, Y. Zhang, *Angular distribution of field emitted electrons from vertically aligned carbon nanotube arrays*, Appl. Phys. Lett. 100, 053116 (2012).
- [27] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Electron Emission in Intense Electric Fields*, Proc. R. Soc. Lond. A 119, (1928).

- [28] R.G. Forbes, *Use of energy-space diagrams in free-electron models of field electron emission*, SIA 36, 395-401, (2004).
- [29] W. B. Choi, Y. W. Jin, H. Y. Kim, S. J. Lee, M. J. Yun, J. H. Kang, Y. S. Choi, N. S. Park, N. S. Lee, J. M. Kim, *Electrophoresis deposition of carbon nanotubes for triode-type field emission display*, Appl. Phys. Lett. 78, 1547, (2001).
- [30] J.E. Jung, Y.W. Jin, J.H. Choi, Y.J. Park, T.Y. Ko D.S, Chung J.W, Kim J.E, Jang S.N, Cha W.K Yi S.H, Cho M.J, Yoon C.G, Lee J.H, You N.S, Lee J.B, Yoo J.M. Kim, *Fabrication of triode-type field emission displays with high-density carbon-nanotube emitter arrays*, Physica B: Condensed Matter 323, 71-77, (2002).
- [31] Α. Κυριτσάκης, *Πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων από αιχμηρές - μη σφαιρικές ακίδες*, (2010).
- [32] Ι. Σημιαιάκης, *Θεωρητικός υπολογισμός ρεύματος εκπομπής πεδίου από ανοιχτούς νανοσωλήνες άνθρακα*, (2006).
- [33] Jeffreys HJ. Proc. Lond. Math. Soc. 23, 428, (1924).
- [34] Bohm D, *Quantum Theory*, Prentice-Hall: Englewood Cliffs, (1981).
- [35] B. Das and J. Mahanty, *Spatial distribution of tunnel current and application to scanning-tunneling microscopy: A semiclassical treatment*, Phys. Rev. B 36, 898-903, (1987).
- [36] Eric Minoux, Oliver Groening, Kenneth B. K. Teo, Sharvari H. Dalal, Laurent Gangloff, Jean-Philippe Schnell, Ludovic Hudanski, Ian Y. Y. Bu, Pascal Vincent, Pierre Legagneux, Gehan A. J. Amaratunga, W.I. Milne, *Achieving high-current carbon nanotube emitters*, Nano Letters 5, 2135-2138, (2005).
- [37] K B K Teo, S-B Lee, M Chhowalla, V Semet, Vu Thien Binh, O Groening, M Castignolles, A Loiseau, G Pirio, P Legagneux, D Pribat, D G Hasko, H Ahmed, G A J Amaratunga, W I Milne, *Plasma enhanced chemical vapor deposition carbon nanotubes/nanofibers - how uniform do they grow?*, Nanotechnology 14, 204, (2003).