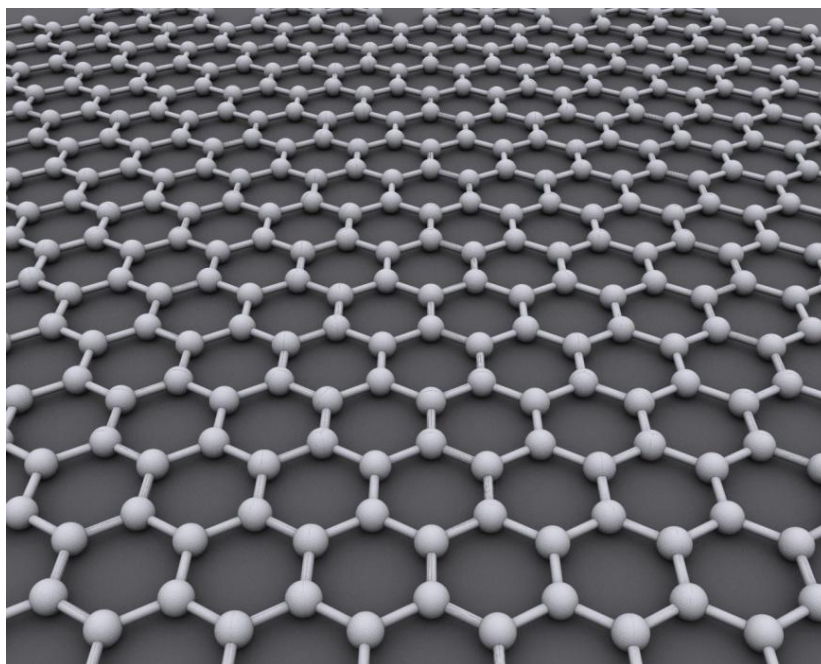




**«Μελέτη ιδιοτήτων εκπομπής πεδίου
τριδιάστατων καθόδων Οξειδίου του
Γραφενίου»**



Μεταπτυχιακή Διατριβή
Μίαρης Αναστάσιος

Τριμελής Επιτροπή:

Ζεργιώτη Ιωάννα Επ. Καθηγήτρια ΕΜΠ

Ιωάννης Ράπτης Αν. Καθηγητής ΕΜΠ

Εμμανουήλ Στρατάκης Ερευνητής Β ΙΤΕ

Αθήνα Φεβρουάριος 2014

*‘Στους γονείς μου, χωρίς
την στήριξη των οποίων δεν θα
έφτανα ως εδώ...’*

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εκπονήθηκε στον τομέα φυσικής της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών (ΣΕΜΦΕ) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το αντικείμενο αυτής της εργασίας είναι η μελέτη των ιδιοτήτων της ψυχρής εκπομπής πεδίου από τρισδιάστατες καθόδους οξειδίου του γραφενίου (RGO).

Η εκπόνηση της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας πραγματοποιήθηκε υπό την επίβλεψη της κ. Ιωάννας Ζεργιώτη καθηγήτριας του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου της Σχολής Εφαρμοσμένων Μαθηματικών και Φυσικών Επιστημών, την οποία σε αυτό το σημείο θα ήθελα να την ευχαριστήσω θερμά για την υποστήριξή της καθώς επίσης και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον κ. Εμμανουήλ Στρατάκη, ερευνητή του ινστιτούτου Ηλεκτρονικής Δομής και Λείζερ του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (FORTH), για τις πολύτιμες γνώσεις που μου προσέφερε και για την υποστήριξή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκτέλεσης των μετρήσεων.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Γεώργιο Βισκαδούρο, υποψήφιο διδάκτορα, για την πολύ καλή συνεργασία που είχαμε και για την αμέριστη βοήθεια που μου προσέφερε κατά την εκτέλεση των μετρήσεων στο Ίδρυμα Τεχνολογίας και Έρευνας (ΙΤΕ).

Περιεχόμενα

Εισαγωγή	13
Abstract	15

Κεφάλαιο 1: Το Γραφένιο

1.1) Μορφές του άνθρακα.	17
1.1.1) Το διαμάντι.	17
1.1.2) Ο γραφίτης.	18
1.1.3) Τα φουλερένια (Foullerenes).	19
1.1.4) Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes).	19
1.1.5) Nanobuds άνθρακα.	20
1.2) Γραφένιο.	21
1.2.1) Δομή του γραφενίου.	22
1.2.2) Χειρικότητα (Chirality).	25
1.3) Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου.	27
1.3.1) Μέθοδος μηχανικής αποφλοιώσης (Exfoliation).	28
1.3.2) Επιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε καρβίδια πυριτίου.	29
1.3.3) Επιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα.	29

1.4) Ηλεκτρονικές ιδιότητες.	30
1.4.1) Κβαντικό φαινόμενο Hall (Quantum Hall Effect - QHE).	33
1.4.2) Φαινόμενο Casimir.	37
1.5) Οπτικές ιδιότητες.	38
1.6) Θερμικές ιδιότητες.	39
1.7) Μηχανικές ιδιότητες.	40
1.8) Το παράδοξο του Klein και το φαινόμενο της “νευρικής” κίνησης των ηλεκτρονίων (Zitterbewegung).	41
1.9) Εφαρμογές του γραφενίου.	43
1.10) Το RGO (Reduced Graphene Oxide).	45
1.11) Κριτήρια χαρακτηρισμού του RGO.	47
1.11.1) Οπτικό κριτήριο.	48
1.11.2) Κριτήριο ηλεκτρικής αγωγιμότητας.	49
1.11.3) Κριτήριο αναλογίας ατόμων C/O.	49
1.11.4) Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).	50
1.12) Μέθοδοι παραγωγής RGO.	52
1.12.1) Θερμική αναγωγή (Thermal Reduction).	52
1.12.2) Χημική αναγωγή μέσω Υδραζίνης.	53

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

2.1) Εισαγωγή.	55
2.2) Στοιχεία θεωρίας Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου (CFE).	58
2.2.1) Η εξίσωση του Schrödinger.	58
2.2.2) Η αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg.	60
2.2.3) Το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας.	62
2.2.4) Η κλασική θεωρία Fowler – Nordheim για μέταλλα.	65
2.2.5) Ψυχρή εκπομπή πεδίου από ημιαγωγό.	72
2.3) Ιδανικό σχήμα εκπομπού πεδίου.	76
2.4) Τεχνολογικές εφαρμογές της ψυχρής εκπομπής πεδίου.	77

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

3.1) Αρχή λειτουργίας των Laser.	81
3.1.1) Εκπομπή και απορρόφηση ακτινοβολίας – Ενεργό μέσο.	82
3.1.2) Αντιστροφή πληθυσμών.	85
3.1.3) Οπτικά αντηχεία.	88
3.2) Συνθήκες λειτουργίας ενός Laser.	90

3.3) Ιδιότητες της δέσμης Laser.	93
3.3.1) Κατευθυντικότητα της δέσμης.	93
3.3.2) Μονοχρωματικότητα της δέσμης.	95
3.3.3) Λαμπρότητα της ακτινοβολίας Laser και πολωσιμότητα.	95
3.3.4) Συμφωνία της δέσμης.	96
3.4) Θεωρία κατασκευής μικροκωνικών δομών.	98
3.4.1) Αρχικές διαδικασίες.	98
3.4.2) Δευτερεύουσες διαδικασίες.	100
3.5) Επιφανειακά κύματα (Capillary waves).	103
3.6) Μηχανισμός ανάπτυξης ακίδων πυριτίου.	104
3.7) Χημική εγχάραξη επαγόμενη από Laser.	105

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου.

4.1) Προετοιμασία των υποστρωμάτων πυριτίου και η εναπόθεση των φύλλων RGO στο Si.	107
4.1.1) Ο ρόλος του πολυμερούς P3HT.	109
4.2) Αναγωγή του GO προς RGO.	111
4.3) Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση εκπομπής πεδίου.	112

4.4) Αποτελέσματα μετρήσεων εκπομπής πεδίου.	115
4.4.1) Si11 – Si21 – Si31 – Si41.	115
4.4.2) Si12 – Si22 – Si32 – Si42.	119
4.4.3) Si13 – Si23 – Si33 – Si43.	122
4.4.4) Si14 – Si24 – Si34 – Si44.	125
4.4.5) Flower Graphene: Sp1 – Sp2.	127
4.5) Σταθερότητα σε σχέση με το χρόνο (Stability).	130
4.6) Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων.	133
Βιβλιογραφία	141

Εισαγωγή

Από το 2004 και έπειτα, ύστερα από την απομόνωση του δισδιάστατου κρυστάλλου του γραφενίου, καταβάλλεται μεγάλη προσπάθεια από την επιστημονική κοινότητα για την ένταξη του σε ένα πλήθος εφαρμογών. Το γραφένιο αποτελεί ένα υλικό με μοναδικές ηλεκτρικές ιδιότητες το οποίο εμφανίζει υψηλή κινητικότητα φορέων αγωγιμότητας. Επιπρόσθετα παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες, όπως υψηλή μηχανική αντοχή και ευκαμψία, καθώς επίσης και υψηλή θερμική αγωγιμότητα. Όλες αυτές οι ιδιότητες καθιστούν το γραφένιο έναν εξαιρετικό υποψήφιο για πολλές νανοτεχνολογικές εφαρμογές, όπου οι επιστήμονες ευελπιστούν ότι θα αντικαταστήσει σταδιακά το πυρίτιο. Μια από τις εφαρμογές αυτές είναι η χρήση του γραφενίου και ιδιαίτερα του RGO (Reduced Graphene Oxide), ως εκπομπός πεδίου.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά της ψυχρής εκπομπής πεδίου από RGO, το οποίο προέρχεται από διαφορετικές μεθόδους αναγωγής του GO (χημική αναγωγή με αντιδρόν μέσο NaOH ή KOH και θερμική αναγωγή), αναμεμιγμένο με πολυμερές P3HT σε διάφορες συγκεντρώσεις, ώστε να βελτιστοποιηθεί η εκπομπή πεδίου. Επίσης μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου από το flower graphene τοποθετημένο πάνω σε υποστρώματα πυριτίου, στην επιφάνεια των οποίων είχαν εγχαραχθεί μικροκωνικές δομές (ακίδες) με τη χρήση laser.

ABSTRACT

Since 2004 and the isolation of the 2D crystal of graphene, an intense effort has been devoted by the scientific community, to integrate graphene into a variety of applications. Graphene is a material with unique electrical properties and it appears to have high mobility of charge carriers. In addition, graphene exhibits excellent mechanical properties, such as high mechanical strength and flexibility, as well as high thermal conductivity. All these quality properties make graphene an excellent candidate for many nanotechnology applications and hence scientists believe that it will gradually replace silicon. Among the many applications of graphene, the most important is the use of graphene and especially the use of RGO (Reduced Graphene Oxide) in order to develop flexible optoelectronic devices as field emitters.

In the present diploma thesis they have been studied the characteristics of cold field emission from RGO composites with P3HT polymer, in different ratios, to optimize the field electron emission. The RGO have been derived from different reduction methods of GO such as chemical reduction, with NaOH and KOH as reducing agents, and thermal reduction. In addition they have been studied the field emission characteristics of flower graphene, deposited onto silicon substrates with laser induced micro-conical structures (spikes) on them.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Το Γραφένιο

Σε αυτό το κεφάλαιο θα ασχοληθούμε με τις περισσότερο γνωστές μορφές του άνθρακα, όπου θα γίνει ιδιαίτερη αναφορά στο γραφένιο. Επίσης θα γίνει αναφορά στους τρόπους παραγωγής του γραφενίου και θα αναλυθούν εκτενώς οι ιδιότητές του. Τέλος θα αναφερθούν επιγραμματικά οι εφαρμογές του γραφενίου σε διάφορους τομείς της επιστήμης και θα περιγραφούν οι τρόποι παραγωγής RGO.

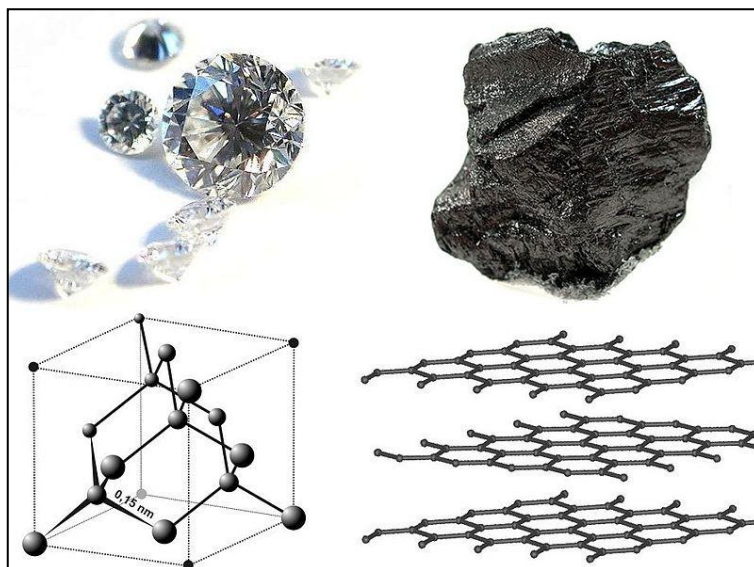
1.1) Μορφές του άνθρακα.

Ο άνθρακας μπορεί να υπάρξει σε διάφορες μορφές, φυσικές και μη, οι οποίες ονομάζονται αλλοτροπικές. Το πλήθος των αλλοτροπικών μορφών του άνθρακα οφείλεται στο σθένος του και μπορεί να υπάρξει ως άμορφος άνθρακας, ως γραφίτης και ως διαμάντι, όσον αφορά τις φυσικές του μορφές. Οι κυριότερες τεχνητές μορφές που μπορεί να δημιουργήσει είναι τα φουλερένια (foullerenes), οι νανοσωλήνες άνθρακα (carbon nanotubes), τα nanobuds άνθρακα και το γραφένιο.

1.1.1) Το διαμάντι.

Το διαμάντι, σε αντίθεση με τον άμορφο άνθρακα, ανήκει στις αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα που έχουν κρυσταλλική δομή, στην οποία το κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται μέσω ομοιοπολικών δεσμών με άλλα τέσσερα άτομα άνθρακα, σχηματίζοντας έτσι ένα τετράεδρο. Το διαμάντι αποτελεί το πιο σκληρό ορυκτό που βρίσκεται στη φύση, ιδιότητα η οποία το κάνει ιδανικό για βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η χρήση του για κοπή άλλων υλικών. Το διαμάντι δημιουργείται σε μεγάλα βάθη στη μέση στη γη και κάτω από συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών και πιέσεων,

και εμφανίζει μια αξιοσημείωτη θερμοαγωγιμότητα. Επιπρόσθετα υπάρχουν και τα συνθετικά διαμάντια τα οποία και αυτά βρίσκουν εφαρμογές στη βιομηχανία, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ημιαγωγοί σε μικροτσίπ [27].



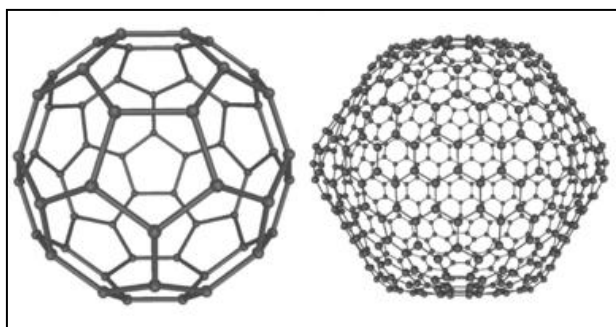
Σχήμα 1.1: Το διαμάντι (αριστερά) και ο γραφίτης (δεξιά). Στο κάτω μέρος της εικόνας βρίσκονται οι αντίστοιχες κρυσταλλικές δομές.

1.1.2) Ο γραφίτης.

Ο γραφίτης πήρε το όνομα του το 1789 από το αρχαίο Ελληνικό ρήμα “γράφω”, λόγω της χρήσης του στα μολύβια. Σε αντίθεση με το διαμάντι ο γραφίτης είναι ηλεκτρικός αγωγός. Κάθε άτομο άνθρακα στον κρύσταλλο του γραφίτη δημιουργεί τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς με τρία γειτονικά άτομα άνθρακα που βρίσκονται στο ίδιο επίπεδο (τα ηλεκτρόνια αυτά είναι εντοπισμένα στο χώρο μεταξύ των ατόμων). Το τέταρτο ηλεκτρόνιο του κάθε ατόμου, που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία ενός π-δεσμού, είναι απεντοπισμένο και μπορεί να κινείται ελεύθερα κατά μήκος του επιπέδου. Ακριβώς σε αυτά τα απεντοπισμένα ηλεκτρόνια οφείλεται η ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφίτη. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο γραφίτης άγει ηλεκτρισμό σε αποκλειστικά παράλληλη προς τα επίπεδα των ατόμων κατεύθυνση [27].

1.1.3) Τα φουλερένια (Foullerenes).

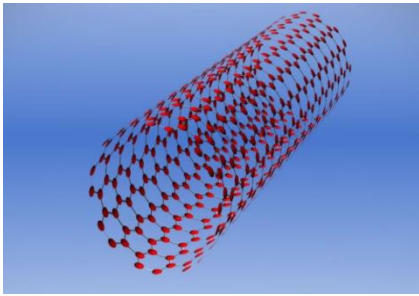
Τα φουλερένια ανακαλύφθηκαν το 1985 και η ανακάλυψη αυτή τιμήθηκε με το Nobel Χημείας το 1995. Είναι μόρια διαφόρων μεγεθών, τα οποία αποτελούνται αποκλειστικά από άνθρακα και το σχήμα τους μπορεί να είναι κυκλικό, ελλειψοειδές ή σωληνοειδές.



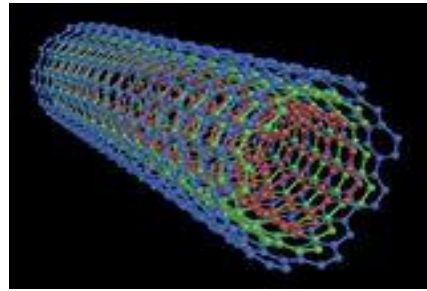
Σχήμα 1.2: Φουλερένια. Στα αριστερά είναι το μόριο C_{60} ενώ στα δεξιά είναι το μόριο C_{540} .

1.1.4) Νανοσωλήνες άνθρακα (Carbon nanotubes).

Οι νανοσωλήνες άνθρακα είναι κυλινδρικά μόρια άνθρακα τα οποία εμφανίζουν εξαιρετικές ηλεκτρικές ιδιότητες και είναι πολύ καλοί θερμοαγωγοί. Η διάμετρος ενός νανοσωλήνα άνθρακα ανέρχεται σε μερικά nm, ενώ το μήκος τους μπορεί να φτάσει τα μερικά cm. Τα άκρα του νανοσωλήνα μπορεί να είναι και τα δύο ανοιχτά, ή το ένα ανοιχτό και το άλλο κλειστό, ή και τα δύο κλειστά. Εκτός από τους οργανικούς νανοσωλήνες άνθρακα, έχουν συντεθεί και ανόργανοι νανοσωλήνες (π.χ. οι WS₂). Οι νανοσωλήνες κατατάσσονται σε δύο κύριες κατηγορίες: Στους νανοσωλήνες μονού τοιχώματος (Single Wall Nanotubes SWNT) και στους νανοσωλήνες πολλαπλού τοιχώματος (Multi Wall Nanotubes MWNT), οι οποίοι αποτελούνται από ομόκεντρους κυλίνδρους όπως φαίνεται και στο σχήμα 1,4.



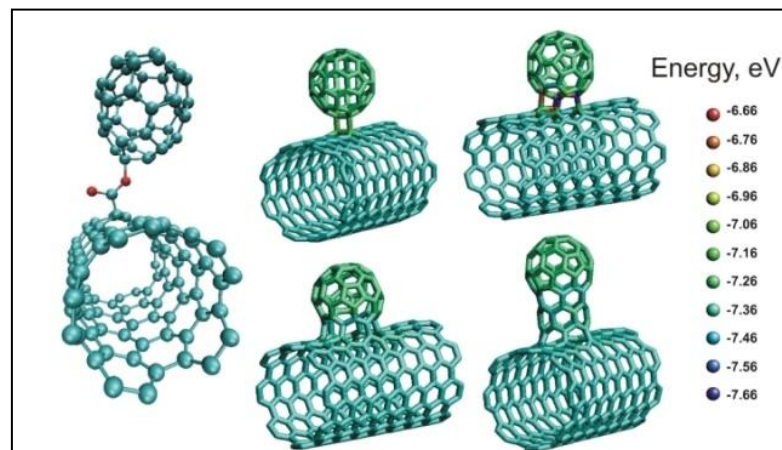
Σχήμα 1.3: SWNT



Σχήμα 1.4: MWNT

1.1.5) Nanobuds άνθρακα.

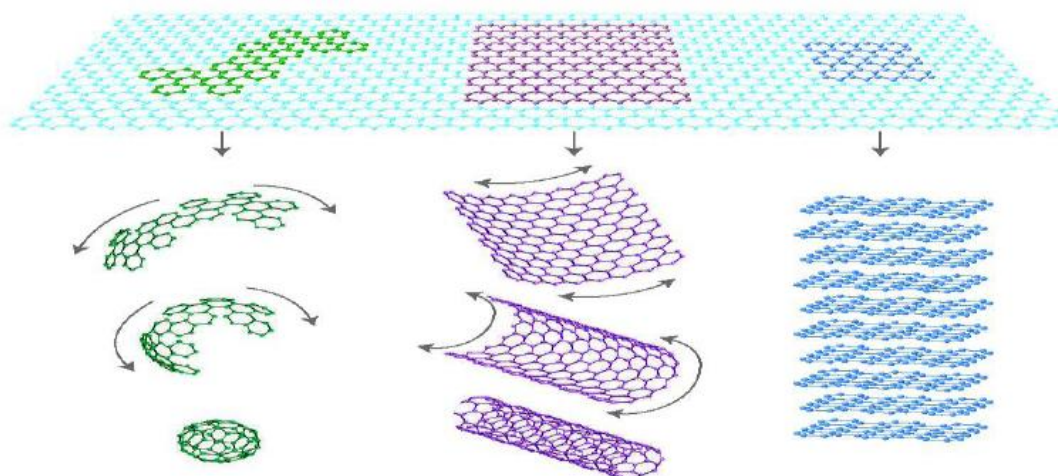
Τα nanobuds άνθρακα ανακαλύφθηκαν πρόσφατα και αποτελούν υβριδικά υλικά άνθρακα, αφού αποτελούνται από ένα νανοσωλήνα άνθρακα και ένα φουλερένιο, τα οποία είναι συνδεδεμένα με έναν ομοιοπολικό δεσμό, όπως φαίνεται και στο παρακάτω σχήμα. Τα nanobuds άνθρακα εμφανίζουν τις ιδιότητες των νανοσωλήνων και των φουλερενίων ταυτόχρονα.



Σχήμα 1.5: Διάφορα σταθερά nanobuds άνθρακα.

1.2) Γραφένιο.

Το γραφένιο το οποίο αποτελεί μια αλλοτροπική μορφή άνθρακα, είναι ένας δισδιάστατος κρύσταλλος αποτελούμενος αποκλειστικά από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους. Μέχρι το 2004, εθεωρείτο ότι οι αυστηρώς δισδιάστατοι κρύσταλλοι δεν μπορούν να υπάρξουν ελεύθεροι στη φύση γιατί είναι θερμοδυναμικά ασταθείς. Αυτό υποστηρίχθηκε από το γεγονός ότι σε μικρών διαστάσεων κρυσταλλικό πλέγμα, οι θερμικές διακυμάνσεις μπορούν να οδηγήσουν σε τέτοιες μετατοπίσεις των ατόμων του πλέγματος, οι οποίες είναι συγκρίσιμες με τις ενδοατομικές αποστάσεις [1].



Σχήμα 1.6: Το γραφένιο αριστερά τυλίγεται δημιουργώντας φουλερένιο (0D), στο κέντρο διπλώνεται δημιουργώντας νανοσωλήνα άνθρακα (1D) και δεξιά στοιβάζεται δημιουργώντας γραφίτη (3D).

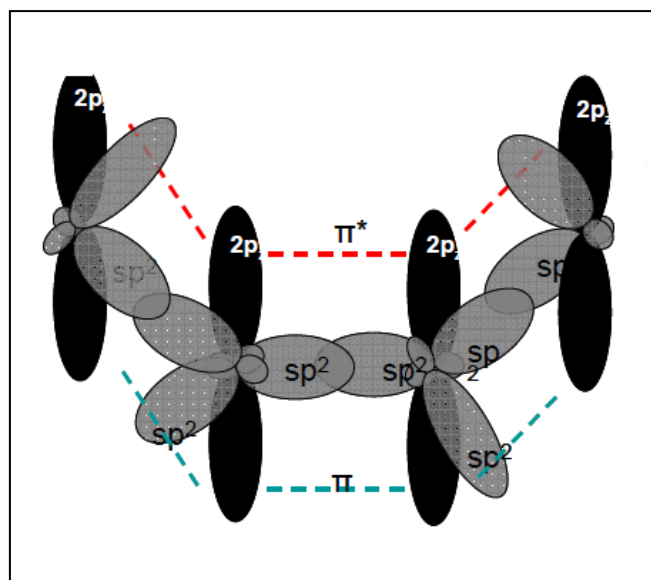
Το 2004, στο πανεπιστήμιο του Μάντσεστερ, οι Andre Geim και Kostya Novoselov, κατάφεραν να απομονώσουν μονατομικού πάχους δισδιάστατο κρυσταλλίτη, ο οποίος φέρει το όνομα γραφένιο. Η ανακάλυψη αυτή τιμήθηκε με το βραβείο Νόμπελ Φυσικής το 2010. Στον δισδιάστατο αυτό κρύσταλλο, οι ισχυροί ενδοατομικοί δεσμοί δεν επιτρέπουν στις θερμικές διακυμάνσεις να οδηγήσουν σε σχετικά μεγάλες μετατοπίσεις των ατόμων στο πλέγμα, ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες [4]. Το γραφένιο αποτελεί το γεννήτορα δομών μηδενικών διαστάσεων

(φουλερένια), μονοδιάστατων δομών (νανοσωλήνες άνθρακα) και τρισδιάστατων δομών (γραφίτης) [2].

Το γραφένιο διακρίνεται σε τρεις τύπους, ανάλογα με την πολυπλοκότητα του ηλεκτρονικού φάσματος που εμφανίζει: Στο μονοστρωματικό γραφένιο πάχους ενός ατόμου άνθρακα, στο διστρωματικό γραφένιο πάχους δύο ατόμων άνθρακα και στο πολυστρωματικό γραφένιο πάχους από τρία έως δέκα άτομα άνθρακα. Για πάχη μεγαλύτερα από 10 άτομα άνθρακα θεωρείται ότι έχουμε τρισδιάστατη δομή γραφίτη [3].

1.2.1) Δομή του γραφενίου.

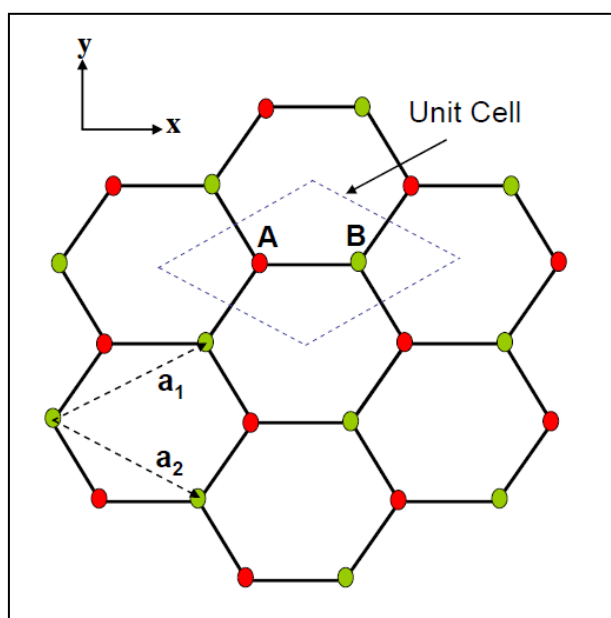
Ο δισδιάστατος κρύσταλλος του γραφενίου, όπως προαναφέρθηκε, αποτελείται από άτομα άνθρακα ισχυρώς συνδεδεμένα μεταξύ τους, τα οποία είναι τοποθετημένα πάνω στις κορυφές κανονικών εξαγώνων, δημιουργώντας κυβελοειδή δομή. Το κάθε άτομο άνθρακα δημιουργεί τρεις ομοιοπολικούς δεσμούς υβριδισμού sp^2 με τα γειτονικά άτομα άνθρακα του ίδιου επιπέδου, όπως φαίνεται στο σχήμα 1,7.



Σχήμα 1.7: Οι δεσμοί sp^2 (γκρι απόχρωση) που δημιουργούν τα γειτονικά άτομα άνθρακα στο κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου και τα τροχιακά $2p_z$ στα οποία κινείται το τέταρτο ηλεκτρόνιο κάθε ατόμου άνθρακα [10].

Κεφάλαιο 1: Το Γραφένιο

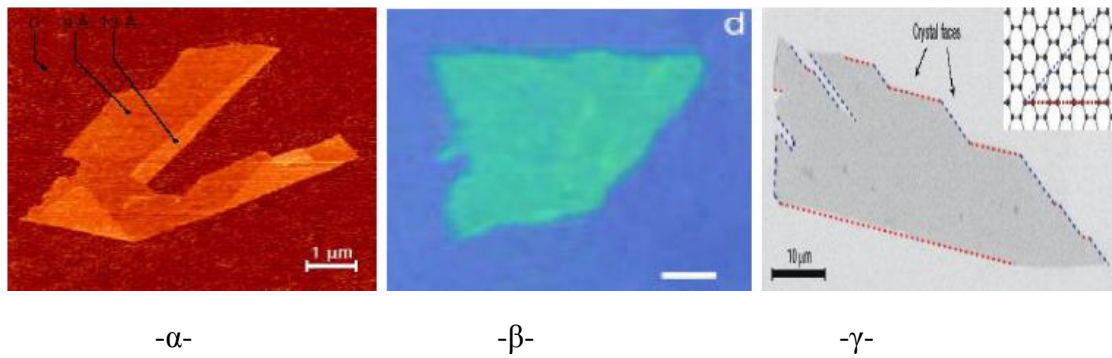
Το κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου προκύπτει από τη σύνθεση δύο υποπλεγμάτων A και B, όπως φαίνονται στο σχήμα 1,8. Για το λόγο αυτό εισάγεται ένας κβαντικός τελεστής, ο οποίος περιγράφει τις δύο καταστάσεις A και B του υποπλέγματος, και είναι αντίστοιχος με το πυρηνικό ισοσπίν που περιγράφει τις δύο καταστάσεις των νουκλεονίων. Ο τελεστής αυτός ονομάζεται ψευδοσπίν και η κατάσταση up αντιστοιχεί στο υπόπλεγμα A, ενώ η κατάσταση down αντιστοιχεί στο υπόπλεγμα B. Δύο οποιαδήποτε γειτονικά άτομα άνθρακα (ένα από κάθε υπόπλεγμα), αποτελούν την μονάδα εξαγωνικού κελιού και απέχουν 0,142 nm μεταξύ τους. Το εμβαδόν κάθε κυψελίδας φθάνει τα 0,052 nm². Στο διστρωματικό και πολυστρωματικό γραφένιο τα επίπεδα απέχουν μεταξύ τους 0,335 nm.



Σχήμα 1.8: Τα υποπλέγματα A και B του κρυσταλλικού πλέγματος του γραφενίου και η μονάδα εξαγωνικού κελιού [10].

Η ατομική δομή του απομονωμένου μονοστρωματικού γραφενίου παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα, με τη χρήση τριών διαφορετικών μεθόδων: Της μικροσκοπίας ατομικών δυνάμεων (Atomic Force Microscopy-AFM), της μικροσκοπίας ηλεκτρονίων μετάδοσης (Transmission Electron Microscopy-TEM) και της μικροσκοπίας σάρωσης ηλεκτρονίων (Scanning Electron Microscope-SEM) [5].

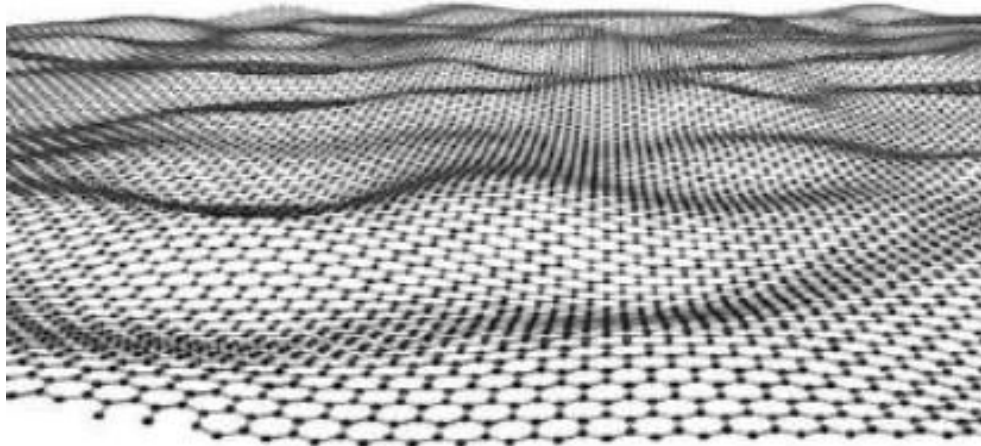
Κεφάλαιο 1: Το Γραφένιο



Σχήμα 1.9: α) AFM, β) TEM, γ) SEM [2].

Στην επιφάνεια του μονοστρωματικού γραφενίου, εμφανίζονται κυματισμοί πλάτους περίπου 1 nm. Αυτοί οι κυματισμοί μπορεί να είναι εγγενείς στο γραφένιο, λόγω της αστάθειας των δισδιάστατων κρυστάλλων, η μπορεί να είναι εξωγενείς, προερχόμενοι από το θόρυβο ο οποίος εμφανίζεται σε όλες τις εικόνες TEM του γραφενίου.

Το γραφένιο μπορεί να επισκευάσει τυχόν ατέλειες (τρύπες) στον κρύσταλλό του, όταν εκτίθεται σε μόρια που περιέχουν άτομα άνθρακα, όπως οι υδρογονάνθρακες. Επίσης όταν βομβαρδίζεται με άτομα άνθρακα, τα σημεία του κρυστάλλου όπου υπάρχει έλλειψη άνθρακα, συμπληρώνονται από άτομα άνθρακα τα οποία ευθυγραμμίζονται σε κανονικά εξάγωνα.

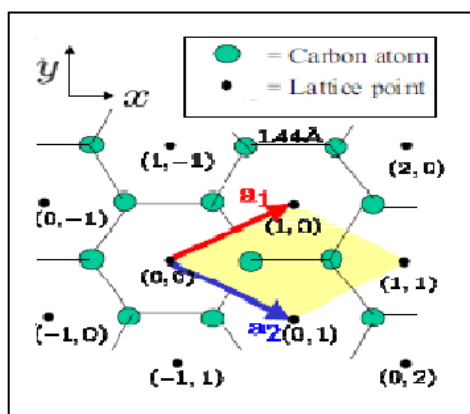


Σχήμα 1.10: Κυματισμοί στην επιφάνεια του μονοστρωματικού γραφενίου.

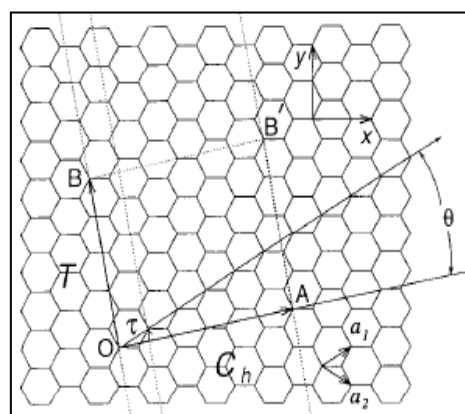
1.2.2) Χειρικότητα (Chirality).

Η χειρικότητα αποτελεί ένα σύστημα συντεταγμένων, για την εύρεση των κυψελίδων του κρυσταλλικού πλέγματος του γραφενίου. Η ποσότητα αυτή ισοδυναμεί με την προβολή του $\vec{\sigma}$ (όπου $\vec{\sigma} = \sigma_x \hat{i} + \sigma_y \hat{j} + \sigma_z \hat{k}$ και $\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z$ οι δισδιάστατοι πίνακες του Pauli) στην κατεύθυνση του κυματανύσματος \vec{k} , και είναι θετική για τα ηλεκτρόνια και αρνητική για τις οπές. Κατ' ουσίαν, η χειρικότητα στο γραφένιο εκφράζει την περίπλοκη σύνδεση μεταξύ της \mathbf{k} κατάστασης του ηλεκτρονίου και της $-\mathbf{k}$ κατάστασης της αντίστοιχης οπής, λόγω της προέλευσής τους από το ίδιο υπόπλεγμα του γραφενίου [11].

Τυπικά η χειρικότητα ορίζεται ως ένα ζεύγος ακέραιων αριθμών (n,m) και αποτελεί έναν από τους παράγοντες που καθορίζουν την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου.



Σχήμα 1.11: Χειρικότητα (Chirality).



Σχήμα 1.12: Το ασύμμετρο διάνυσμα C_h .

Το διάνυσμα που ενώνει δύο οποιαδήποτε άτομα άνθρακα σε ένα φύλλο γραφενίου, ονομάζεται ασύμμετρο διάνυσμα \vec{C}_h (Chiral vector). Το ασύμμετρο διάνυσμα δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

Κεφάλαιο 1: Το Γραφένιο

όπου \vec{a}_1 και \vec{a}_2 τα μοναδιαία διανύσματα του κυψελοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος του γραφενίου (σχήμα 1,11). Τα μέτρα τους είναι ίσα με $|\vec{a}_1| = |\vec{a}_2| = 2,461 \text{ \AA}$ και η γωνία που σχηματίζουν μεταξύ τους ανέρχεται στις 60° . Τα διανύσματα \vec{a}_1 και \vec{a}_2 δίνονται από τις σχέσεις:

$$\vec{a}_1 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, \frac{1}{2} a \right) \quad (1.2)$$

$$\text{και} \quad \vec{a}_2 = \left(\frac{\sqrt{3}}{2} a, -\frac{1}{2} a \right) \quad (1.3)$$

όπου $a = \sqrt{3} a_{C-C}$ και a_{C-C} είναι η απόσταση μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα και ισούται με $a_{C-C} = 1,421 \text{ \AA}$. Επίσης στο σχήμα 1,12 παρατηρείται και το μεταγραφικό διάνυσμα \vec{T} (Translation vector) το οποίο είναι κάθετο στο ασύμμετρο διάνυσμα και δίνεται από μια παρόμοια με την σχέση 1,1:

$$\vec{T} = t_1 \vec{a}_1 + t_2 \vec{a}_2 \quad (1.4)$$

όπου t_1 και t_2 ακέραιοι με $t_1 = \frac{2m+n}{d_R}$ και $t_2 = -\frac{2n+m}{d_R}$, όπου το d_R είναι ο μέγιστος κοινός διαιρέτης των $2n+m$ και $2m+n$. Τέλος, ορίζεται και η ασύμμετρη γωνία θ (Chiral angle), η οποία είναι ίση με τη γωνία που σχηματίζει το ασύμμετρο διάνυσμα με την διεύθυνση Zigzag, η οποία φαίνεται στο σχήμα (1,13), και δίνεται από τις σχέσεις:

$$\sin \theta = \frac{\sqrt{3}m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1,5)$$

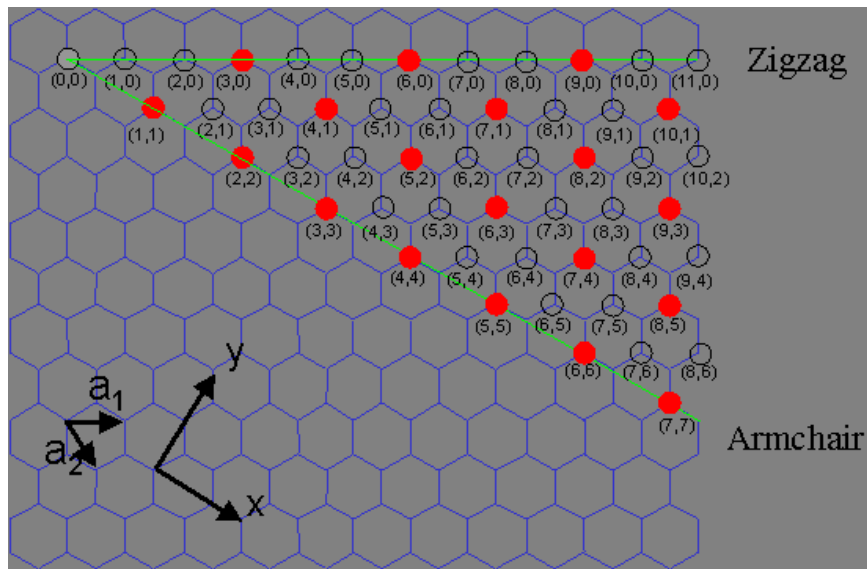
$$\cos \theta = \frac{2n + m}{2\sqrt{n^2 + m^2 + nm}} \quad (1,6)$$

Η διεύθυνση Zigzag προκύπτει για $m=0$, ενώ η διεύθυνση Armchair προκύπτει για $n=m$. Επιπρόσθετα οι κυψελίδες μπορεί να συμπεριφέρονται ως μεταλλικές ή ημιαγώγιμες, εάν συντρέχουν οι παρακάτω συνθήκες:

$$|m - n| = 0 \text{ ή } 3\kappa \text{ μεταλλική επαφή}$$

$$|m - n| = 3\kappa + 1 \text{ ή } 3\kappa + 2 \text{ ημιαγώγιμη επαφή}$$

όπου κ ακέραιος [12].



Σχήμα 1.13: Οι διευθύνσεις Zigzag και Armchair του φύλλου του γραφενίου. Με κόκκινο είναι οι μεταλλικές επαφές ενώ οι υπόλοιπες είναι ημιαγώγιμες.

1.3) Μέθοδοι παραγωγής γραφενίου.

Η παραγωγή γραφενίου είναι παραδόξως μια πολύ φθηνή και εύκολη διαδικασία. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι που έχουν χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή γραφενίου, από τις οποίες άλλες εγκαταλείφθηκαν και άλλες είναι πολλά υποσχόμενες. Παρακάτω ακολουθούν οι κυριότερες μέθοδοι παραγωγής γραφενίου.

1.3.1) Μέθοδος μηχανικής αποφλοιώσης (Exfoliation).

Η μέθοδος της μικρομηχανικής αποφλοιώσης, είναι η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά για την απομόνωση μονοστρωματικού γραφενίου. Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, χρησιμοποιήθηκε κολλητική ταινία όπου επαναλαμβανόμενα έσπαγαν τους κρυστάλλους του γραφίτη σε όλο και λεπτότερα κομμάτια, μέχρι την εμφάνιση των κρυσταλλιτών γραφενίου. Το πρόβλημα που προέκυψε ήταν το γεγονός ότι οι κρύσταλλοι γραφενίου ήταν κρυμμένοι μέσα σε “θημωνιές” από παχιά φύλλα γραφίτη. Η λύση δόθηκε από την παρατήρηση ότι το γραφένιο είναι ορατό από το οπτικό μικροσκόπιο, όταν αυτό βρίσκεται πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου, αφού έχει επιλεγεί προσεχτικά το πάχος του οξειδίου του πυριτίου. Για παράδειγμα μια διαφορά στο πάχος του οξειδίου του πυριτίου της τάξεως του 5%, μπορεί να κάνει ένα φύλλο γραφενίου αόρατο.



Σχήμα 1.14: Η κολλητική ταινία από την οποία απομονώθηκαν μονοστρωματικά φύλλα γραφενίου για πρώτη φορά το 2004.

Έτσι, η ταινία με τα οπτικά διαφανή φύλλα γραφενίου, βυθίζεται μέσα σε ακετόνη και μετά από μερικά βήματα τα φύλλα γραφενίου κατακάθονται πάνω σε υπόστρωμα οξειδίου του πυριτίου (SiO_2). Στη συνέχεια, τα φύλλα γραφενίου έγιναν ορατά από το οπτικό μικροσκόπιο, μέσω του φαινομένου των αδύναμων παρεμβολών, όπου διαφορετικά πάχη γραφενίου εμφανίζονταν με διαφορετικά χρώματα [8].

Ένα χρόνο αργότερα, οι επιστήμονες απλοποίησαν την τεχνική, χρησιμοποιώντας ξηρή απόθεση του γραφενίου, παραλείποντας το στάδιο όπου το γραφένιο βρίσκεται μέσα σε υγρό. Με την τεχνική αυτή λήφθηκαν κρυσταλλίτες γραφενίου, αρχικά μερικών μm και αργότερα μεγαλύτεροι του 1 mm, οι οποίοι ήταν ορατοί δια γυμνού οφθαλμού.

1.3.2) Επιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε καρβίδια πυριτίου.

Σύμφωνα με αυτή τη μέθοδο, μπορούμε να παράγουμε γραφένιο θερμαίνοντας καρβίδιο του πυριτίου (SiC), σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1100 °C και σε χαμηλές πιέσεις της τάξεως των 10^{-6} Torr. Αυτή η μέθοδος παράγει επιταξιακό γραφένιο με διαστάσεις, οι οποίες εξαρτώνται από το μέγεθος του SiC υποστρώματος [7].

Στο γραφένιο που παρήχθη με τη μέθοδο αυτή, ταυτοποιήθηκαν πολύ σημαντικές ιδιότητες του, τις οποίες θα συναντήσουμε και θα αναλύσουμε παρακάτω. Για παράδειγμα, η ηλεκτρονική δομή των ενεργειακών ζωνών, ταυτοποιήθηκε για πρώτη φορά στο επιταξιακό γραφένιο πάνω σε SiC [6].

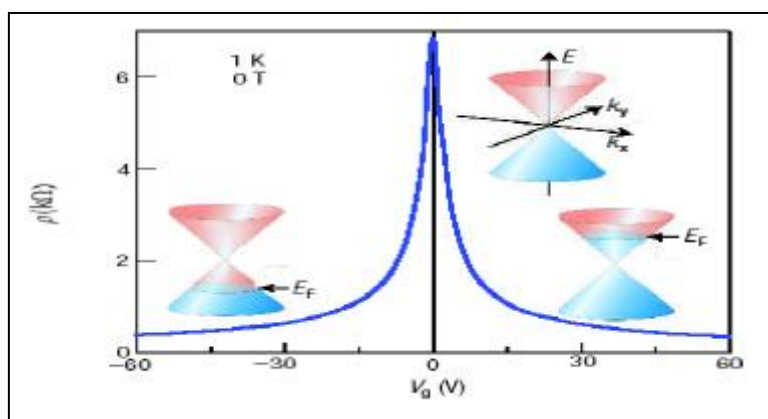
1.3.3) Επιταξιακή ανάπτυξη πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα.

Η επιταξιακή ανάπτυξη γραφενίου πάνω σε μεταλλικά υποστρώματα, είναι μια πολλά υποσχόμενη μέθοδος, αλλά δεν έχουν γίνει ιδιαίτερες προσπάθειες προς την κατεύθυνση αυτήν. Για την πραγματοποίηση της μεθόδου, είναι απαραίτητη μια πηγή άνθρακα και ένα μεταλλικό υπόστρωμα με κατάλληλη ατομική δομή, η οποία θα συμβάλλει στην επιταξιακή ανάπτυξη του γραφενίου. Μέσω της εναπόθεσης χημικής εξάτμισης (Chemical Vapor Deposition - CVD) παρήχθηκε υψηλής ποιότητας πολυστρωματικό γραφένιο εμβαδού 1 cm^2 , πάνω σε λεπτά φιλμ νικελίου η

χαλκού, χρησιμοποιώντας ως πηγή άνθρακα το μεθάνιο. Εάν η παραπάνω διαδικασία πραγματοποιηθεί κάτω από συνθήκες χαμηλών πιέσεων, τότε παράγεται μονοστρωματικό γραφένιο. Η αντικατάσταση του μεθανίου, το οποίο είναι χαμηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, από αιθάνιο ή προπάνιο, θα οδηγήσει στην δημιουργία διστρωματικού γραφενίου. Τέλος το μεταλλικό υπόστρωμα απομακρύνεται με κατάλληλες χημικές διεργασίες [9].

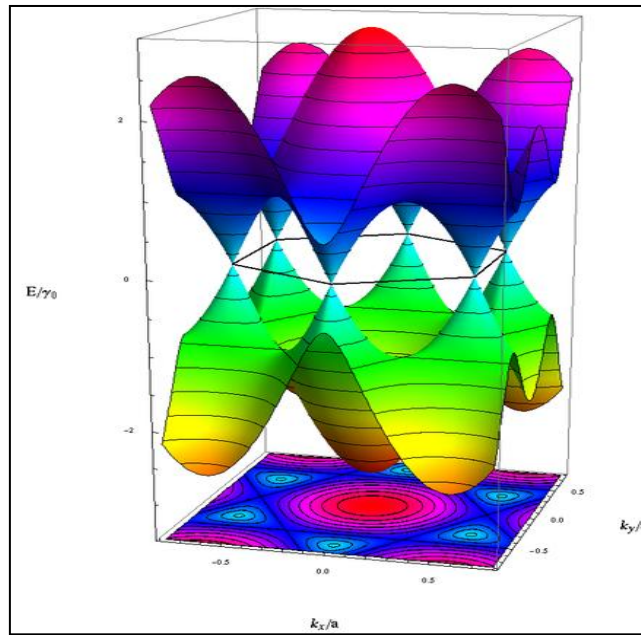
1.4) Ηλεκτρονικές Ιδιότητες.

Το γραφένιο παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά από τα περισσότερα συμβατικά τρισδιάστατα υλικά, λόγω της φύσης του. Είναι ένα ημι-μέταλλο ή ημιαγωγός μηδενικού χάσματος. Η ποιότητα του γραφενίου έγκειται στο γεγονός ότι παρουσιάζει ένα αμφιπολικό φαινόμενο ηλεκτρικού πεδίου, σύμφωνα με το οποίο οι φορείς αγωγιμότητας μπορεί να είναι είτε τα ηλεκτρόνια είτε οι οπές, ακόμη και σε συγκεντρώσεις φορέων της τάξης των 10^{13} cm^{-2} . Στο γραφένιο οι κινητικότητες των ηλεκτρονίων και των οπών είναι περίπου ίσες και εμφανίζουν υψηλές τιμές ξεπερνώντας τις $15.000 \frac{\text{cm}^2}{\text{V sec}}$, ακόμη και σε συνθήκες περιβάλλοντος [13]. Οι κινητικότητες εξαρτώνται ασθενώς από την θερμοκρασία T , ενώ περιορίζονται από την ύπαρξη προσμίξεων και ατελειών στον κρύσταλλο του γραφενίου, λόγω της σκέδασης των ηλεκτρονίων πάνω σε αυτές. Η ελαχιστοποίηση των δύο παραπάνω παραγόντων, μπορεί να οδηγήσει σε κινητικότητες φορέων μεγαλύτερες από $100.000 \frac{\text{cm}^2}{\text{V sec}}$. Επίσης όταν το γραφένιο τοποθετηθεί πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 , η σκέδαση των ηλεκτρονίων από τα οπτικά φωνόνια του υποστρώματος, μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της κινητικότητας στις $40.000 \frac{\text{cm}^2}{\text{V sec}}$ [14]. Στο γραφένιο οι κινητικότητες είναι υψηλές, ακόμη και για συγκεντρώσεις φορέων αγωγιμότητας που ξεπερνούν τα 10^{12} cm^{-2} , πράγμα το οποίο συνεπάγεται βαλλιστική μεταφορά ηλεκτρονίων.



Σχήμα 1.15: Αμφιπολικό ηλεκτρικό πεδίο και βαλλιστική μεταφορά φορέων αγωγιμότητας στο γραφένιο [2].

Από πολύ νωρίς, οι επιστήμονες είχαν καταλήξει στο συμπέρασμα ότι για χαμηλές ενέργειες, η σχέση ορμής - ενέργειας είναι γραμμική, πράγμα το οποίο συνεπάγεται ότι τα ηλεκτρόνια και οι οπές συμπεριφέρονται ως άμαζα σωματίδια, κοντά στις έξι γωνίες της δισδιάστατης εξαγωνικής ζώνης Brillouin, όπου οι ενέργειες των φορέων αγωγιμότητας είναι χαμηλές. Η αλληλεπίδραση των φορέων αγωγιμότητας με το περιοδικό δυναμικό του κυψελοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος, οδηγεί στην δημιουργία μη αλληλεπιδρώντων ψευδοσωματιδίων τα οποία συμπεριφέρονται ως σχετικιστικά και περιγράφονται από την εξίσωση Dirac για σωματίδια με spin $\frac{1}{2}$. Φυσικά τίποτα το σχετικιστικό δεν υπάρχει όσον αφορά την ταχύτητα των φορέων αγωγιμότητας, οι οποίοι καλούνται άμαζα φερμιόνια Dirac. Αυτή η συμπεριφορά εμφανίζεται μόνο στο μονοστρωματικό γραφένιο, ενώ εξαφανίζεται στο διστρωματικό και πολυστρωματικό γραφένιο. Τα φερμιόνια Dirac, μπορούν να θεωρηθούν ως ηλεκτρόνια που απώλεσαν τη μάζα τους m , ή ως νετρίνα τα οποία απέκτησαν το φορτίο του ηλεκτρονίου [2].



Σχήμα 1.16: Οι ζώνες σθένους (πράσινο χρώμα) και αγωγιμότητας (μωβ χρώμα) και τα σημεία Dirac που αντιστοιχούν στις έξι γωνίες της ζώνης Brillouin στο γραφένιο. Όπως παρατηρείται οι ενεργειακές ζώνες είναι συνημιτονοειδής και εφάπτονται στα σημεία Dirac δημιουργώντας κωνικές τομές του ενεργειακού φάσματος για $|E| < 1eV$ [2].

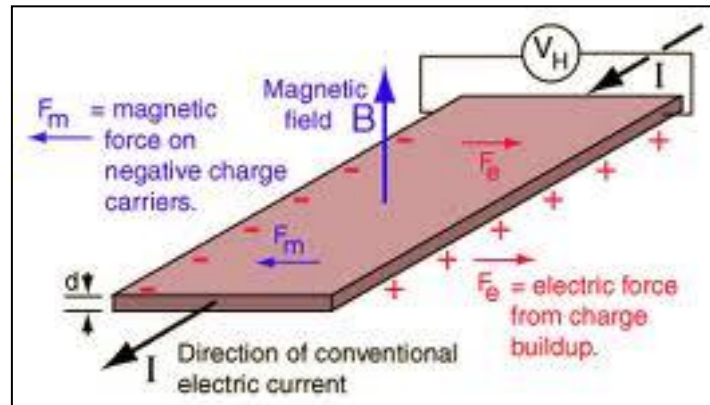
Αντίστοιχα, οι έξι γωνίες της ζώνης Brillouin ονομάζονται σημεία Dirac, στα οποία επιλέγεται να αντιστοιχεί η μηδενική ενέργεια. Η εξίσωση που περιγράφει την γραμμική εξάρτηση της ενέργειας των φορέων αγωγιμότητας από την ορμή, δίνεται από τη σχέση (1.7):

$$E_k = \hbar v_F \sqrt{k_x^2 + k_y^2} \quad (1,7)$$

όπου $v_F \approx 10^6 \frac{m}{\text{sec}}$ είναι η ταχύτητα Fermi και k_x, k_y είναι οι συνιστώσες του κυματανύσματος \vec{k} , το οποίο έχει ως αφετηρία τα σημεία Dirac [15].

1.4.1) Κβαντικό φαινόμενο Hall (Quantum Hall Effect - QHE).

Στο κλασσικό φαινόμενο Hall, όπου ένας ηλεκτρικός αγωγός διαρρέεται από ηλεκτρικό ρεύμα και βρίσκεται μέσα σε μαγνητικό πεδίο εντάσεως B , ασκούνται δυνάμεις Lorentz στους φορείς φορτίου με αποτέλεσμα αυτοί να κινούνται σε αντίθετες κατευθύνσεις, ανάλογα με το φορτίο τους, και να δημιουργούν μια τάση και κατά συνέπεια ένα ηλεκτρικό πεδίο κάθετο στο ρεύμα και στο μαγνητικό πεδίο, όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 1.17: Το κλασσικό φαινόμενο Hall [5].

Στο γραφένιο δεν παρατηρείται το κλασσικό φαινόμενο Hall, αλλά το κβαντικό ανάλογό του, το οποίο παρατηρείται και σε θερμοκρασίες δωματίου, με εφαρμοζόμενο μαγνητικό πεδίο εντάσεως $B=29$ Tesla [16] και προβλέπει κβαντισμένη αγωγιμότητα σ , η οποία παίρνει τιμές πολλαπλάσιες της τιμής $4\frac{e^2}{h}$, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$\sigma = 4\nu \frac{e^2}{h} \quad (1.8)$$

όπου ν ο παράγοντας πλήρωσης (filling factor), ο οποίος παίρνει ημιακέραιες τιμές ($\frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2} \dots$) ή κλασματικές τιμές ($\frac{1}{3}, \frac{2}{5}, \frac{3}{7}, \frac{2}{3} \dots$). Ανάλογα με την τιμή που θα

Κεφάλαιο 1: Το Γραφένιο

πάρει ο παράγων πλήρωσης, ημιακέραια η κλασματική, το κβαντικό φαινόμενο Hall χαρακτηρίζεται ως ακέραιο η κλασματικό αντίστοιχα. Το κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall, σε αντίθεση με το ακέραιο, είναι πολύ πολύπλοκο και η ύπαρξή του οφείλεται στις αλληλεπιδράσεις ηλεκτρονίου – ηλεκτρονίου.

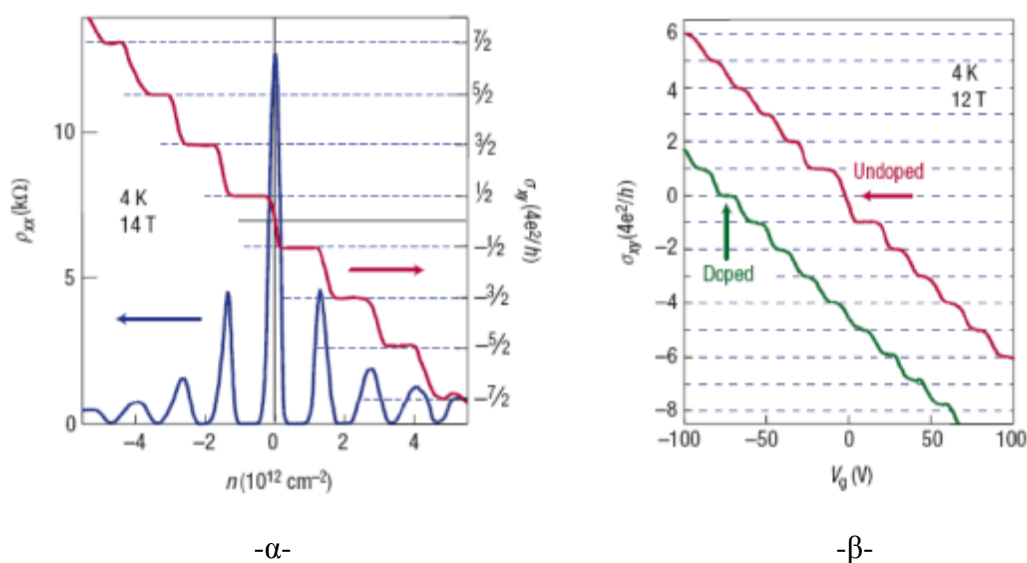
Στο μονοστρωματικό γραφένιο, παρατηρείται το κβαντικό φαινόμενο Hall, αλλά η σχέση που δίνει την αγωγιμότητα σ είναι μετατοπισμένη κατά $\frac{1}{2}$, σύμφωνα με την σχέση 1,9. Για το λόγο αυτό, ονομάζεται ημιακέραιο κβαντικό φαινόμενο Hall, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι είναι ένα νέο κλασματικό κβαντικό φαινόμενο Hall.

$$\sigma_{xy} = \pm 4 \frac{e^2}{h} \left(N + \frac{1}{2} \right) \quad (1.9)$$

όπου το + αναφέρεται σε ηλεκτρόνια και το – σε οπές και όπου N είναι ο δείκτης του επιπέδου Landau. Τα επίπεδα Landau είναι οι κβαντισμένες τροχιές των κυκλικά κινούμενων ηλεκτρονίων, όταν αυτά υπόκεινται σε μαγνητικό πεδίο \vec{B} . Όταν το μαγνητικό πεδίο είναι πολύ ισχυρό, τα επίπεδα Landau εμφανίζουν υψηλό βαθμό εκφυλισμού, γεγονός το οποίο σημαίνει ότι όλα τα ελεύθερα ηλεκτρόνια ενός συστήματος, μπορούν να καταλαμβάνουν μόνο μερικά επίπεδα Landau. Η ενέργεια του κάθε επιπέδου Landau δίνεται από τη σχέση:

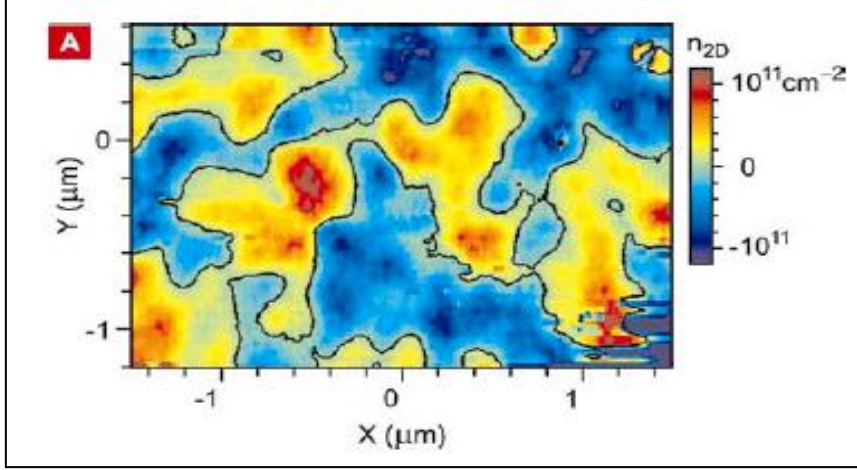
$$E_N = \pm v_F \sqrt{2e\hbar BN} \quad (1,10)$$

Ο όρος $+\frac{1}{2}$ στην αγωγιμότητα Hall, οφείλεται στην εμφάνιση μιας γεωμετρικής φάσης π κατά μήκος των κυκλικών τροχιών των ηλεκτρονίων, η οποία ονομάζεται φάση του Berry. Η φάση του Berry, η οποία αποκτάται κατά τη διάρκεια ενός κύκλου όταν το σύστημα υπόκειται σε κυκλικές αδιαβατικές διαδικασίες, οφείλεται στο γεγονός ότι οι φορείς αγωγιμότητας στο μονοστρωματικό γραφένιο συμπεριφέρονται ως άμαζα φερμιόνια Dirac.



Σχήμα 1.18: (α) Η αγωγιμότητα σ_{xy} (κόκκινη) και η ειδική αντίσταση ρ_{xy} (μπλε) συναρτήσεως της συγκέντρωσης φορέων αγωγιμότητας στο μονοστρωματικό γραφένιο. (β) Το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall στο διστρωματικό γραφένιο [2].

Στα σημεία Dirac (σημεία ουδετερότητας), όπου η συγκέντρωση φορέων αγωγιμότητας τείνει στο μηδέν, το γραφένιο εμφανίζει μια ελάχιστη αγωγιμότητα της τάξης του $4 \frac{e^2}{h}$. Για τα υπόλοιπα γνωστά υλικά μια τόσο μικρή αγωγιμότητα, σε συνδυασμό με συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών, μπορεί να οδηγήσει στη μετατροπή ενός μετάλλου σε μονωτή. Στο γραφένιο όμως δεν παρατηρήθηκε καμία τέτοια συμπεριφορά ακόμη και σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του υγρού ηλίου. Κοντά στα σημεία Dirac, το γραφένιο συμπεριφέρεται σαν ένα δίκτυο με ‘λακκούβες’ ηλεκτρονίων και οπών. Αυτή η μικροσκοπική ανομοιογένεια οφείλεται στον κυματισμό που εμφανίζεται στα φύλλα γραφενίου, καθώς επίσης και στην στρέβλωσή τους [2].



Σχήμα 1.19: Η χωρική κατανομή των συγκεντρώσεων των φορέων αγωγιμότητας. Με το μπλε χρώμα απεικονίζονται οι ‘λακκούβες’ οπών ενώ με το κίτρινο χρώμα απεικονίζονται οι ‘λακκούβες’ ηλεκτρονίων. Οι μικρές περιοχές με το μαύρο χρώμα είναι οι περιοχές με μηδενική συγκέντρωση φορέων.

Στο διστρωματικό γραφένιο παρατηρείται το ανώμαλο κβαντικό φαινόμενο Hall και η αγωγιμότητα Hall δίνεται από τη σχέση 1,11 (σχήμα 1,18 β):

$$\sigma_{xy} = \pm N 4 \frac{e^2}{h} \quad (1,11)$$

Όπως παρατηρείται για το επίπεδο Landau με $N=0$, η αγωγιμότητα Hall ισοδυναμεί με το μηδέν και άρα το γραφένιο συμπεριφέρεται σαν μέταλλο στο σημείο ουδετερότητας. Η ανωμαλία αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι οι φορείς αγωγιμότητας δεν συμπεριφέρονται ως άμαζα φερμιόνια Dirac στο διστρωματικό γραφένιο, αλλά ως φερμιόνια Dirac τα οποία φέρουν μάζα ίση με $m=0.05 m_0$. Οι ενέργειες των επιπέδων Landau δίνονται από την παρακάτω σχέση:

$$E_N = \pm \hbar \omega_c \sqrt{N(N-1)} \quad (1,12)$$

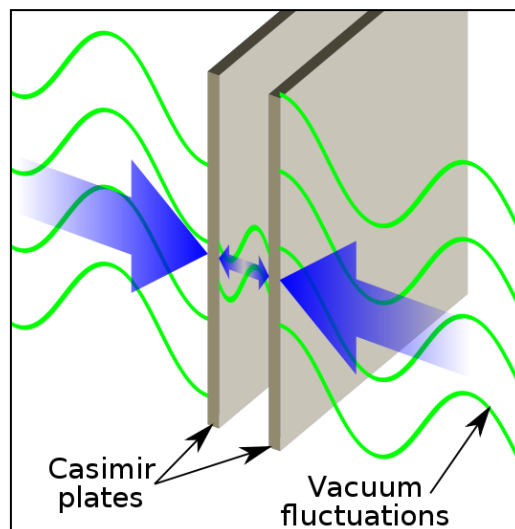
όπου ω_c η κυκλική συχνότητα. Παρατηρείται ότι για $N=0$ και $N=1$ η μηδενική ενέργεια είναι διπλά εκφυλισμένη, γεγονός στο οποίο οφείλεται και το διπλό βήμα της αγωγιμότητας Hall στο σχήμα 1,18 β (κόκκινη καμπύλη) [17]. Το διστρωματικό γραφένιο είναι το μόνο γνωστό υλικό στο οποίο η δομή των ενεργειακών ζωνών μπορεί να αλλάξει σημαντικά λόγω του φαινομένου αμφιπολικού ηλεκτρικού πεδίου,

οπότε με προσθήκη φορέων μέσω χημικού ντοπαρίσματος, μπορεί το ημιαγώγιμο χάσμα να ρυθμίζεται από μηδέν έως 0,1 eV.

Τέλος, θα πρέπει να αναφερθεί ότι το γραφένιο δεν εμφανίζει κάποια σημαντική η καθολική μαγνητοαντίσταση, ακόμη και υπό συνθήκες χαμηλών θερμοκρασιών (θερμοκρασία υγρού ηλίου) [18].

1.4.2) Φαινόμενο Casimir.

Το φαινόμενο Casimir παρατηρείται όταν αναπτύσσονται δυνάμεις μεταξύ δύο μεταλλικών πλακών, οι οποίες βρίσκονται μέσα σε ένα κβαντισμένο ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, και απέχουν μερικά μικρόμετρα μεταξύ τους. Όταν οι πλάκες δεν βρίσκονται μέσα σε εξωτερικό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, τότε ούτε μεταξύ των πλακών υπάρχει πεδίο, με αποτέλεσμα καμία δύναμη να μην αναπτύσσεται μεταξύ των πλακών. Στην πραγματικότητα το φαινόμενο Casimir σχετίζεται με την ανάπτυξη δυνάμεων ηλεκτροστατικής φύσεως Van der Waals, μεταξύ των πολωμένων μορίων των δύο μεταλλικών πλακών.



Σχήμα 1.20: Το φαινόμενο Casimir.

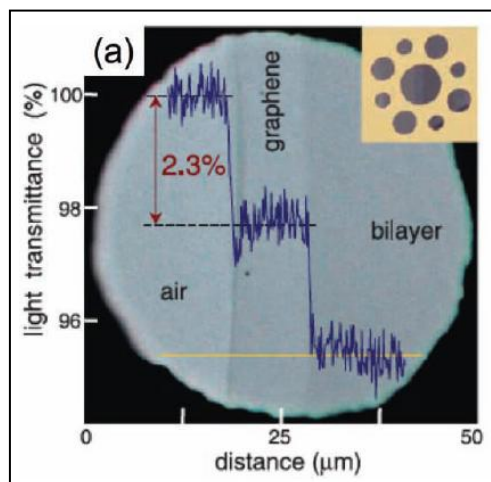
Η αλληλεπίδραση του γραφενίου με το ηλεκτρομαγνητικό πεδίο είναι ισχυρή με αποτέλεσμα το φαινόμενο Casimir στο γραφένιο να παρουσιάζει ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον [19].

1.5) Οπτικές Ιδιότητες.

Το γραφένιο εμφανίζει μοναδικές οπτικές ιδιότητες. Ένα μονοστρωματικό φύλλο γραφενίου εμφανίζει υψηλή αδιαφάνεια σε συνθήκες κενού, η οποία εκφράζεται μέσω της σχέσης (1,13):

$$\pi\alpha = 2,3\% \quad (1,13)$$

όπου α η σταθερά λεπτής υφής, η οποία χαρακτηρίζει την ισχύ της ηλεκτρομαγνητικής αλληλεπίδρασης, με $\alpha = \frac{1}{137}$. Δηλαδή σύμφωνα με την παραπάνω σχέση το μονοστρωματικό γραφένιο απορροφά το 2,3% του λευκού φωτός. Αυτό είναι μια συνέπεια της χαμηλοενεργειακής ηλεκτρονικής δομής των κωνικών ζωνών, οι οποίες εφάπτονται στα σημεία Dirac. Το γραφένιο επίσης παρουσιάζει ανακλαστικότητα μικρότερη του 0,1% [20].



Σχήμα 1.21: Το ποσοστό διέλευσης του λευκού φωτός συναρτήσει της απόστασης.

Μια άλλη οπτική ιδιότητα του γραφενίου είναι ο κορεσμός απορρόφησης. Το γραφένιο μπορεί να κορεστεί οπτικά πολύ εύκολα κάτω από ισχυρή ακτινοβολία, με ακτινοβολία μήκους κύματος λίγο πάνω από το ορατό και κοντά στο υπέρυθρο, λόγω του μηδενικού ενεργειακού χάσματος και της υψηλής αδιαφάνειας που εμφανίζει.

Τέλος, το γραφένιο κάτω από εντατική ακτινοβολία με δέσμη laser, μπορεί να προκαλέσει μια μη γραμμική μετατόπιση φάσης της ακτινοβολίας, εξαιτίας του μη γραμμικού φαινομένου Kerr που εμφανίζει. Η μη γραμμική σταθερά Kerr του γραφενίου είναι της τάξης των $10^{-7} \frac{cm^2}{W}$, η οποία είναι περίπου 9 τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη από αυτή των διηλεκτρικών [21].

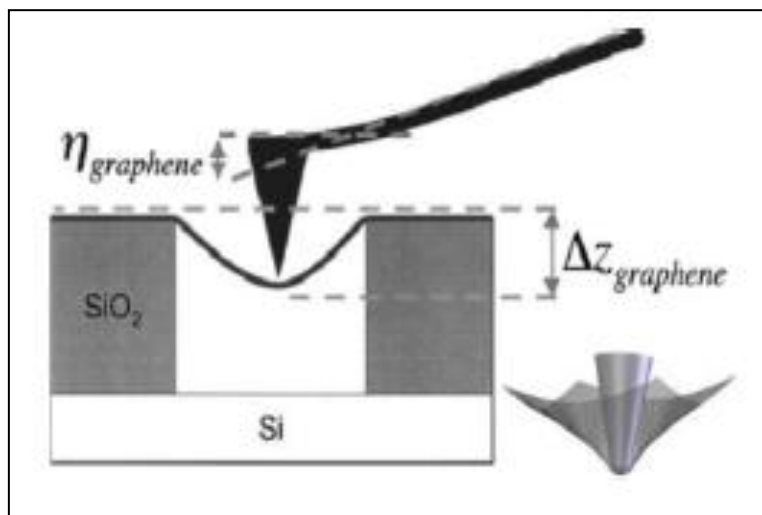
1.6) Θερμικές Ιδιότητες.

Η θερμική αγωγιμότητα που εμφανίζει το γραφένιο, κοντά σε θερμοκρασία δωματίου, κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $K = 4840 \pm 440 \frac{W}{mK}$ και $K = 5300 \pm 480 \frac{W}{mK}$. Αυτές οι τιμές είναι μεγαλύτερες από την θερμική αγωγιμότητα των νανοσωλήνων άνθρακα και του διαμαντιού. Η ισοτοπική σύνθεση του γραφενίου, δηλαδή η αναλογία C^{12} προς C^{13} , παίζει πολύ σημαντικό ρόλο αφού το γραφένιο που αποτελείται αποκλειστικά από το ισότοπο C^{12} εμφανίζει μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα ακόμη και από το γραφένιο με αναλογίες ισοτόπων C^{12} και C^{13} 99 προς 1. Η διάδοση της θερμότητας πραγματοποιείται αποκλειστικά από φωνόνια και η βαλλιστική θερμική αγωγιμότητα του γραφενίου είναι ισοτροπική. Σε αυτό το σημείο θα πρέπει να αναφερθεί το γεγονός ότι στον γραφίτη και συγκεκριμένα στον άξονα z, η θερμική αγωγιμότητα είναι 100 φορές μικρότερη σε σχέση με τους άλλους δύο άξονες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι δεσμοί μεταξύ ατόμων άνθρακα διαφορετικών επιπέδων γραφενίου είναι πιο ασθενείς, αφού τα άτομα άνθρακα απέχουν μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ τους, σε σχέση με τις ενδοατομικές αποστάσεις άνθρακα στο κυψελοειδές κρυσταλλικό πλέγμα [22][23].

1.7) Μηχανικές Ιδιότητες.

Από το 2009 το γραφένιο θεωρείται το πιο σκληρό υλικό στη φύση, πιο σκληρό ακόμη και από το διαμάντι. Το όριο θραύσης λόγω εφελκυσμού είναι 200 φορές μεγαλύτερο από ένα υποθετικό φιλμ ατσαλιού, ίδιου πάχους με αυτό του γραφενίου, με μια τάση εφελκυσμού η οποία φθάνει το 1 TPa. Επίσης το γραφένιο είναι πολύ ελαφρύ, ζυγίζοντας μόνο 0,77 mg το τετραγωνικό μέτρο.

Η ελαστική σταθερά του φύλλου του γραφενίου μετρήθηκε με ένα μικροσκόπιο ατομικών δυνάμεων (AFM). Τα φύλλα του γραφενίου τοποθετήθηκαν πάνω σε κοιλότητες SiO₂, όπως φαίνεται και στο σχήμα (1,22), και η ακίδα του AFM εξέτασε τις μηχανικές ιδιότητες του γραφενίου. Η ελαστική σταθερά του γραφενίου μετρήθηκε και βρέθηκε να κυμαίνεται μεταξύ των τιμών $1-5 \frac{N}{m}$, ενώ το μέτρο ελαστικότητας Young ήταν ίσο με 0,5 TPa, τιμή η οποία διαφέρει από την αντίστοιχη του ακατέργαστου γραφίτη. Αυτές οι υψηλές τιμές καθιστούν το γραφένιο πολύ σκληρό και εύκαμπτο υλικό [24].



Σχήμα 1.22: Μέτρηση της ελαστικής σταθεράς και του μέτρου ελαστικότητας Young του γραφενίου μέσω του μικροσκοπίου ατομικών δυνάμεων (AFM) [25].

1.8) Το παράδοξο του Klein και το φαινόμενο της “νευρικής” κίνησης των ηλεκτρονίων (Zitterbewegung).

Το παράδοξο του Klein αφορά ένα αντιφατικό σχετικιστικό φαινόμενο, σύμφωνα με το οποίο ένα ηλεκτρόνιο διαπερνά ένα φράγμα δυναμικού ύψους V_0 , με την προϋπόθεση το ύψος του φράγματος δυναμικού να υπερβαίνει την τιμή της ενέργειας, η οποία αντιστοιχεί στην ενεργό μάζα του ηλεκτρονίου $mc^2 = 0,511 \text{ MeV}$. Στην περίπτωση αυτή η πιθανότητα T το ηλεκτρόνιο να διαπεράσει το φράγμα δυναμικού, εξαρτάται ασθενώς από το ύψος του φράγματος δυναμικού, πλησιάζοντας το βέβαιο ενδεχόμενο ($T=1$) όταν το ύψος του φράγματος γίνει πολύ μεγάλο ($V_0 \rightarrow \infty$), γεγονός το οποίο βρίσκεται σε πλήρη αντίθεση με το συμβατικό φαινόμενο σήραγγας, του οποίου η πιθανότητα να συμβεί μειώνεται εκθετικά με την αύξηση του ύψους του φράγματος δυναμικού. Το παράδοξο του Klein δεν έχει ακόμη αποδειχθεί πειραματικά σε κάποιο υλικό. Στο γραφένιο όμως, όπως προαναφέρθηκε, οι φορείς αγωγιμότητας είναι τα άμαζα φερμιόνια Dirac, γεγονός το οποίο κάνει το γραφένιο το κατάλληλο υλικό για τον πειραματικό έλεγχο του φαινομένου αυτού, που ονομάζεται παράδοξο του Klein.

Θεωρούμε ένα πολύ υψηλό ορθογώνιο φράγμα δυναμικού, πλάτους D , το οποίο δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$V(x) = \begin{cases} V_0 & 0 < x < D \\ 0 & \text{αλλου} \end{cases} \quad (1,14)$$

Το τοπικό δυναμικό πλάτους D (σχήμα 1,23 β), αντιστρέφει τους φορείς αγωγιμότητας μέσα σε αυτό, από ηλεκτρόνια σε οπές, οι οποίες θεωρούμε ότι είναι ποζιτρόνια (σχήμα 1,23 α). Για πολύ υψηλά φράγματα δυναμικού, η πιθανότητα διέλευσης του ηλεκτρονίου μέσα από το φράγμα δίνεται από τη σχέση 1,15:

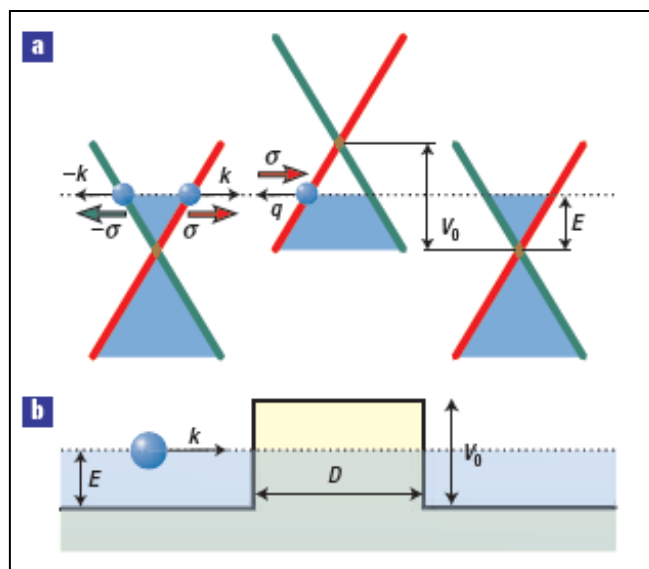
$$T = \frac{\cos^2 \varphi}{1 - \cos^2(q_x D) \sin^2 \varphi} \quad (1,15)$$

Κεφάλαιο 1: Το Γραφένιο

όπου φ η γωνία πρόσπτωσης του ηλεκτρονίου στο φράγμα δυναμικού και όπου το q_x δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$q_x = \sqrt{\frac{(E - V_0)^2}{\hbar^2 v_F^2} - k_y^2} \quad (1,16)$$

Για $q_x D = \pi n$, όπου $n = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$, η πιθανότητα το ηλεκτρόνιο να διαπεράσει το φράγμα δυναμικού, είναι ίση με $T=1$. Επίσης για γωνίες πρόσπτωσης κοντά στην τιμή $\varphi=0$, η πιθανότητα διέλευσης είναι ίση με $T=1$.



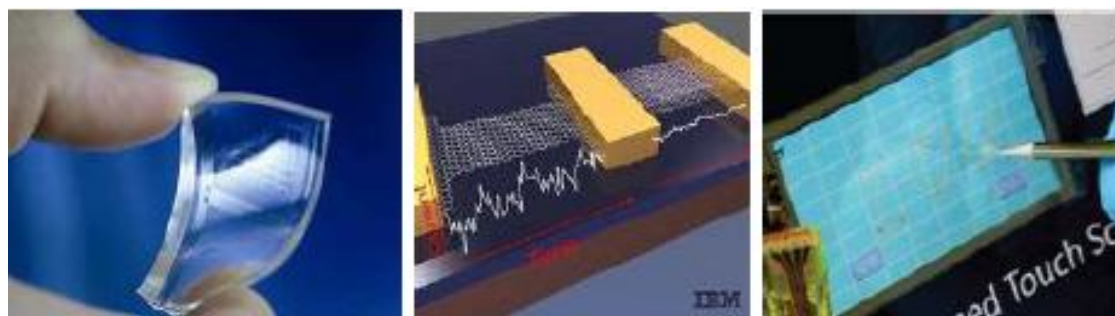
Σχήμα 1.23: (α) Σχηματικά διαγράμματα των κωνικών ζωνών και των ενεργειακών φασμάτων των άμαζων φερμιονίων Dirac στο μονοστρωματικό γραφένιο. Το επίπεδο Fermi (διακεκομμένη γραμμή) βρίσκεται στη ζώνη αγωγιμότητας εκτός του φράγματος δυναμικού, ενώ εντός του φράγματος δυναμικού βρίσκεται στη ζώνη σθένους. Οι περιοχές που είναι γαλάζιες αντιπροσωπεύουν κατηλειμμένες καταστάσεις. Το σ είναι το ψευδοσπίν το οποίο είναι παράλληλο με την ορμή για τα ηλεκτρόνια και αντιπαράλληλο με την ορμή για τις σπές [38].

Η “νευρική” κίνηση των ηλεκτρονίων, η αλλιώς φαινόμενο Zitterbewegung, είναι η ταχεία κίνηση των ηλεκτρονίων, δηλαδή η διακύμανση όσον αφορά τη θέση των ηλεκτρονίων στο υλικό, με μια συχνότητα της τάξεως των $1.6 \cdot 10^{21}$ Hz. Το φαινόμενο αυτό, οφείλεται στην παρεμβολή μεταξύ τμημάτων του κυματοπακέτου του ηλεκτρονίου, τα οποία αντιστοιχούν σε θετικές για τα ηλεκτρόνια και σε αρνητικές για τα ποζιτρόνια ενεργειακές καταστάσεις.

1.9) Εφαρμογές του Γραφενίου.

Το γραφένιο, όπως προαναφέρθηκε, παρουσιάζει μια σειρά από εξαιρετικές ιδιότητες όπως υψηλή κινητικότητα φορέων αγωγιμότητας, αποτελεί το πιο σκληρό υλικό στη φύση και είναι αρκετά εύκαμπτο. Όλες αυτές οι ιδιότητες μπορούν να οδηγήσουν σε μια ευρεία γκάμα δυναμικών εφαρμογών του γραφενίου στην ιατρική, στη χημεία, στην τεχνολογία ηλεκτρονικών και στη βιομηχανία. Αρκετές από τις εφαρμογές του γραφενίου βρίσκονται ήδη υπό έρευνα, ενώ ακόμη περισσότερες έχουν προταθεί.

Μια από τις πλείστες εφαρμογές του γραφενίου, αποτελεί η δημιουργία ολοκληρωμένων κυκλωμάτων καθώς επίσης και ταχύτερων, μικρότερων και οικονομικότερων, από μεριάς κατανάλωσης ενέργειας, τρανζίστορ, τα οποία λειτουργούν σε περιοχή συχνοτήτων της τάξης των GHz. Ήδη η εταιρία IBM, το 2008, ανακοίνωσε την κατασκευή τρανζίστορ γραφενίου το οποίο λειτουργεί σε αυτή την περιοχή συχνοτήτων. Το πρόβλημα που συναντάται έγκειται στο γεγονός ότι μονοστρωματικό γραφένιο είναι δύσκολο να παραχθεί, και ακόμη πιο δύσκολο να τοποθετηθεί πάνω σε μεταλλικό υπόστρωμα. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη κατασκευή πολλαπλασιαστών συχνότητας, οι οποίοι δέχονται στην είσοδο τους ένα σήμα και στην έξοδό τους εξάγουν ένα σήμα πολλαπλάσιας συχνότητας.



Σχήμα 1.24: Τεχνολογικές εφαρμογές του γραφενίου.

Οι οπτικές ιδιότητες του γραφενίου το καθιστούν έναν εξαιρετικό υποψήφιο για την κατασκευή διαφανών αγωγικών ηλεκτροδίων, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή

Κεφάλαιο 1: Το Γραφένιο

σε εύκαμπτες οθόνες αφής, σε οθόνες υγρών κρυστάλλων (LCD), σε οργανικά φωτοβολταικά κύτταρα και σε οργανικές διόδους εκπομπής φωτός.

Μια άλλη εφαρμογή που βρίσκει το γραφένιο, είναι στην ποτοποιία και συγκεκριμένα στην απόσταξη αιθανόλης. Σε αυτή την περίπτωση κατασκευάζονται μεμβράνες οξειδίου του γραφενίου, οι οποίες επιτρέπουν τους ατμούς του νερού να τις διαπεράσουν, ενώ δείχνουν να είναι αδιαπέραστες από άλλα υγρά και αέρια συμπεριλαμβανομένου και του ηλίου. Χρήση τέτοιων μεμβρανών έχει γίνει για την περαιτέρω απόσταξη της βότκας, ώστε να επιτευχθεί μεγαλύτερη συγκέντρωση αλκοόλ, σε κανονικές συνθήκες πίεσεως και θερμοκρασίας [26].

Το κύριο συστατικό για την κατασκευή ηλιακών κυττάρων είναι το πυρίτιο. Νέες έρευνες όμως από το Ινστιτούτο Φωτονικών Ερευνών στην Ισπανία, έδειξαν ότι η χρήση γραφενίου αντί του πυριτίου, οδηγεί σε καλύτερη απόδοση όσον αφορά την μετατροπή της φωτεινής ενέργειας σε ηλεκτρική. Η έρευνα έδειξε ότι αντίθετα με το πυρίτιο, το οποίο παράγει ένα μόνο ηλεκτρόνιο για κάθε φωτόνιο που απορροφά, το γραφένιο παράγει περισσότερα του ενός ηλεκτρόνια για κάθε προσπίπτον φωτόνιο.

Η μεγάλη αναλογία επιφάνειας προς μάζα και η υψηλή ηλεκτρική αγωγιμότητα του γραφενίου, το καθιστούν σοβαρό υποψήφιο για την δημιουργία ηλεκτρικών μπαταριών. Επίσης το γραφένιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε πυκνωτές μεγάλης χωρητικότητας, στην κατασκευή σύνθετων υλικών υψηλής αντοχής και βιοδιατάξεων ανίχνευσης βακτηρίων, και ως αισθητήρες DNA για αντιβακτηριδιακή δράση.

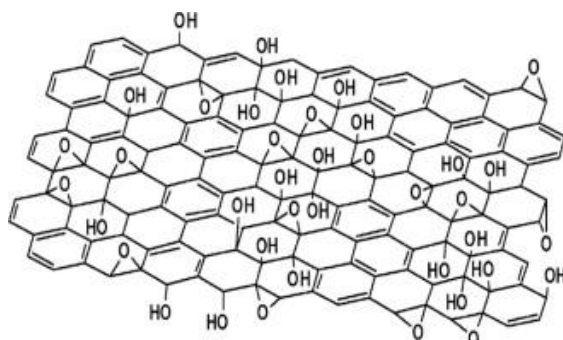
Τέλος το γραφένιο θα μπορούσε να αντικαταστήσει το ακριβό και άκαμπτο οξείδιο του τιτανίου και να οδηγήσει στην κατασκευή εύκαμπτων οθονών. Όταν τελειοποιηθούν οι τεχνικές για την παραγωγή ποιοτικών φύλλων γραφενίου, οι επιστήμονες θεωρούν ότι θα αντικαταστήσει το πυρίτιο σε όλες τις εφαρμογές τις ηλεκτρονικής [5].

1.10) Το RGO (Reduced Graphene Oxide).

Το οξείδιο του γραφίτη (graphite oxide), το οποίο μνημονεύεται από το 1840, παράγεται σύμφωνα με την μέθοδο που πρότειναν το 1958 οι Hummers και Offeman. Σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, λαμβάνει χώρα η οξείδωση του γραφίτη προς οξείδιο του γραφίτη, ύστερα από κατεργασία του γραφίτη από ένα άνυδρο διάλυμα πυκνού θειικού οξέως (H_2SO_4), νιτρικού νατρίου (NaNO_3) και υπερμαγγανικού καλίου (KMnO_4). Στις μέρες μας χρησιμοποιείται η τροποποιημένη μέθοδος Hummers (modified Hummers'), σύμφωνα με την οποία 50 ml πυκνού θειικού οξέως προστίθενται σε ακατέργαστο γραφίτη σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια το μίγμα αναδεύεται συνεχώς και τοποθετείται σε πάγο για να λάβουν χώρα χαμηλής θερμοκρασίας χημικές αντιδράσεις. Ακολούθως προστίθεται υπερμαγγανικό κάλιο στο διάλυμα με αργό ρυθμό και το διάλυμα αναδεύεται συνεχώς για 2 ώρες. Έπειτα προστίθεται αποσταγμένο νερό στο διάλυμα, καθώς επίσης και υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), με αργό ρυθμό έως ότου σταματήσει η έκλυση αερίου. Η ανάδευση του μίγματος συνεχίζεται για άλλα 15 λεπτά και στη συνέχεια το μίγμα φιλτράρεται. Τα ιζήματα που προκύπτουν στεγνώνονται σε ένα θάλαμο κενού για 24 ώρες και το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι μια καφέ σκόνη οξειδίου του γραφίτη [34]. Τα στρώματα των ατόμων άνθρακα στο οξείδιο του γραφίτη, έχουν παρόμοια δομή με εκείνα του ακατέργαστου γραφίτη, με τη διαφορά ότι στον οξειδωμένο γραφίτη τα στρώματα των ατόμων άνθρακα φέρουν πολλές προσμίξεις από οξυγονούχες ομάδες, όπως τα υδροξύλια (OH). Η παρουσία των οξυγονούχων ομάδων έχει ως αποτέλεσμα τα επίπεδα των ατόμων άνθρακα να απέχουν μεγαλύτερες αποστάσεις μεταξύ τους, καθώς επίσης και να συμπεριφέρονται ως υδρόφιλα. Αυτά τα δύο χαρακτηριστικά που προσφέρει η οξείδωση στο γραφίτη, έχουν ως συνέπεια να μπορεί να πραγματοποιηθεί η λήψη φύλλων οξειδίου του γραφενίου (graphene oxide-GO), από το οξείδιο του γραφίτη, ύστερα από ήπια ακτινοβόληση με υπερήχους μέσα σε υδάτινο περιβάλλον. Κατόπιν τούτου, το οξείδιο του γραφενίου μπορεί να υποβληθεί σε κατάλληλες διεργασίες, οι οποίες θα αφαιρέσουν τις οξυγονούχες ομάδες από τον κρύσταλλο του GO, και θα οδηγήσουν στην λήψη του RGO (Reduced Graphene Oxide). Το RGO δεν είναι καθαρό γραφένιο

Κεφάλαιο 1: Το Γραφένιο

με αποτέλεσμα να παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες από αυτές του καθαρού γραφενίου.



Σχήμα 1.25: Το οξείδιο του γραφενίου (GO). Η απεικόνιση αυτή αποτελεί το μοντέλο Lerf-Klinowski με την παράλειψη των ήσσονος σημασίας καρβονυλίων και καρβοξυλίων περιφερειακά του επιπέδου των ατόμων άνθρακα.

Η παραπάνω διαδικασία, δηλαδή η αφαίρεση των οξυγονούχων ομάδων μέσω αναγωγής, αποτελεί μια ακόμη διαδικασία παραγωγής “γραφενίου”, πέραν των προαναφερθέντων διαδικασιών που περιγράφησαν στην παράγραφο 1.3. Αν και η διαδικασία αυτή δεν δίνει γραφένιο με σχετικά τέλεια κρυσταλλική δομή και άριστες ιδιότητες, ωστόσο το RGO που προκύπτει έχει δύο σημαντικά χαρακτηριστικά. Πρώτον μπορεί να παραχθεί με οικονομικά συμφέρουσες μεθόδους, οι οποίες έχουν πολύ μεγάλη απόδοση, χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη τον εξαιρετικά φθηνό ακατέργαστο γραφίτη. Δεύτερον το GO είναι εξαιρετικά υδρόφιλο, με συνέπεια ύστερα από διάφορες χημικές διεργασίες, να δημιουργεί μακροσκοπικές δομές οι οποίες είναι σημαντικές για την ευρεία χρήση του γραφενίου σε διάφορες εφαρμογές.

Όπως έχει ήδη προαναφερθεί, σε ένα ιδανικό φύλλο μονοστρωματικού γραφενίου, το κάθε άτομο άνθρακα συνδέεται με τρία γειτονικά άτομα άνθρακα μέσω ομοιοπολικών δεσμών υβριδισμού sp^2 , οι οποίοι σχηματίζουν γωνία 120° μοίρες μεταξύ τους. Συνέπεια αυτού είναι το φύλλο του γραφενίου να είναι επίπεδο, με εξαίρεση κάποιους κατά τόπους κυματισμούς. Σε αντίθεση με το καθαρό γραφένιο, στο οξείδιο του γραφενίου τα άτομα άνθρακα συνδέονται μεταξύ τους με τετραεδρικούς δεσμούς υβριδισμού sp^3 και είναι ελαφρώς μετατοπισμένα άνω και κάτω από το επίπεδο του GO. Αν στην δομή αυτή προστεθεί και το γεγονός ότι το

GO περιέχει πολλές προσμίξεις (οξυγονούχες ομάδες), τότε το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι μια τραχιά επιφάνεια [28].

Στο GO η οξείδωση δεν είναι καθολική με αποτέλεσμα να υπάρχουν και περιοχές που εμφανίζουν τη κυψελοειδή κρυσταλλική δομή του καθαρού γραφενίου. Οι περιοχές αυτές εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα λόγω των μη εντοπισμένων π ηλεκτρονίων. Σε αντίθεση με αυτές τις περιοχές, στις οξειδωμένες περιοχές αυτά τα π ηλεκτρόνια είναι εντοπισμένα λόγω των δεσμών υβριδισμού sp^3 . Αυτό έχει ως συνέπεια, οι περιοχές αυτές να μην εμφανίζουν ηλεκτρική αγωγιμότητα και να συμπεριφέρονται ως μονωτές. Με βάση τα παραπάνω, η συνολική εικόνα που εμφανίζει το οξείδιο του γραφενίου είναι αυτή ενός επιπέδου το οποίο αποτελείται από περιοχές ηλεκτρικά αγώγιμες και από περιοχές που συμπεριφέρονται ως μονωτές. Οι ηλεκτρικά αγώγιμες περιοχές είναι απομονωμένες από τις οξειδωμένες περιοχές με αποτέλεσμα να μην υπάρχουν δίοδοι επικοινωνίας μεταξύ τους, γεγονός το οποίο συνεπάγεται, το GO να συμπεριφέρεται μακροσκοπικά ως μονωτής [29] [30].

Όπως είναι προφανές, οι προσκολλημένες ομάδες και οι κρυσταλλικές ατέλειες τροποποιούν την ηλεκτρονική δομή του γραφενίου και λειτουργούν ως κέντρα σκεδάσεως με αποτέλεσμα να επηρεάζουν την ηλεκτρική αγωγιμότητα του GO. Οπότε η απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων και η εξάλειψη των κρυσταλλικών ατελειών, είναι επιταγμένη για την αποκατάσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του γραφενίου. Υπάρχουν διάφοροι μέθοδοι απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων. Σε κάθε περίπτωση όμως το RGO που προκύπτει έχει διαφορετική ηλεκτρική αγωγιμότητα, ανάλογα με τη μέθοδο που θα χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή του.

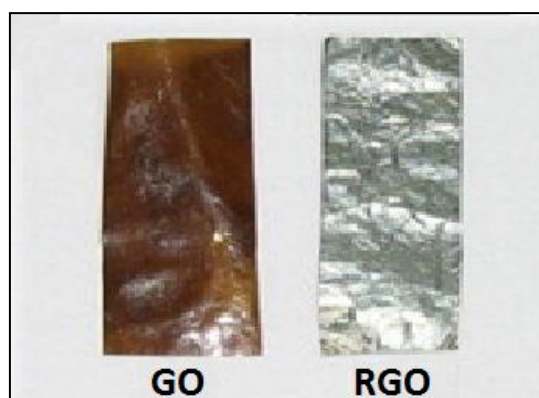
1.11) Κριτήρια χαρακτηρισμού του RGO.

Από τη στιγμή που η απομάκρυνση των προσμίξεων επιφέρει μια τεράστια αλλαγή στη δομή και τις ιδιότητες του οξειδίου του γραφενίου, υπάρχουν διάφορα

κριτήρια για τον χαρακτηρισμό της ποιότητας του RGO, που προκύπτει από κάθε μέθοδο.

1.11.1) Οπτικό κριτήριο.

Η οπτική παρατήρηση αποτελεί έναν άμεσο τρόπο για να παρατηρήσει κάποιος τις αλλαγές στο οξείδιο του γραφενίου, μετά την απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων. Η απομάκρυνση των προσμίξεων αυτών, αυξάνει δραματικά την ηλεκτρική αγωγιμότητα του υλικού, πράγμα το οποίο σημαίνει αύξηση της κινητικότητας και της συγκέντρωσης των φορέων αγωγιμότητας.

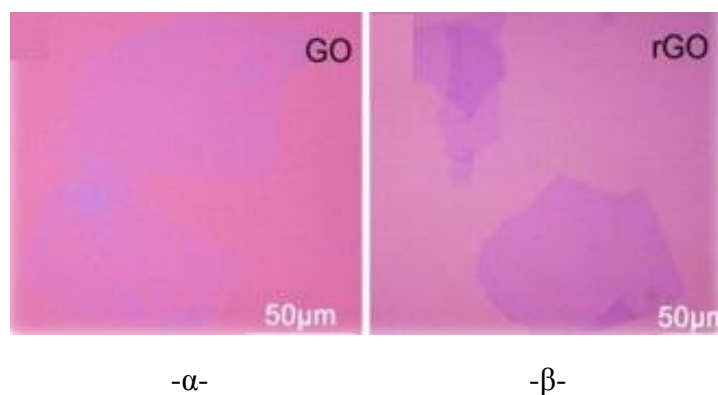


Σχήμα 1.26: Η αλλαγή του χρώματος του GO μετά την αναγωγή και τη μετατροπή του σε RGO.

Η αύξηση των δύο παραπάνω χαρακτηριστικών θα οδηγήσει στη βελτίωση της ανακλαστικότητας του υλικού στο προσπίπτον φως, με αποτέλεσμα ένα φιλμ RGO να αποκτά ένα αστραφτερό μεταλλικό χρώμα (σχήμα 1.26), σε αντίθεση με το καφέ χρώμα που έχει το πρότερο φιλμ GO.

Ένας άλλος τρόπος να παρατηρηθούν οι σχετικές αλλαγές, είναι μέσω ενός οπτικού μικροσκοπίου, όταν τα φύλλα GO και RGO τοποθετηθούν πάνω σε υπόστρωμα SiO_2 . Σε αυτή την περίπτωση, τα φύλλα GO πριν την αναγωγή παρουσιάζουν ισχνή αντίθεση με το υπόστρωμα (Σχήμα 1,27), σε αντίθεση με τα

φύλλα RGO τα οποία εμφανίζουν μεγαλύτερη αντίθεση ανάλογα με το πάχος τους [31].



Σχήμα 1.27: (α) Η ισχνή αντίθεση του GO με το υπόστρωμα SiO₂ και (β) η εμφανέστερη αντίθεση του RGO με το υπόστρωμα. RGO. Οι σκουρότερες περιοχές αντιστοιχούν σε μεγαλύτερο πάχος φύλλων RGO.

1.11.2) Κριτήριο ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

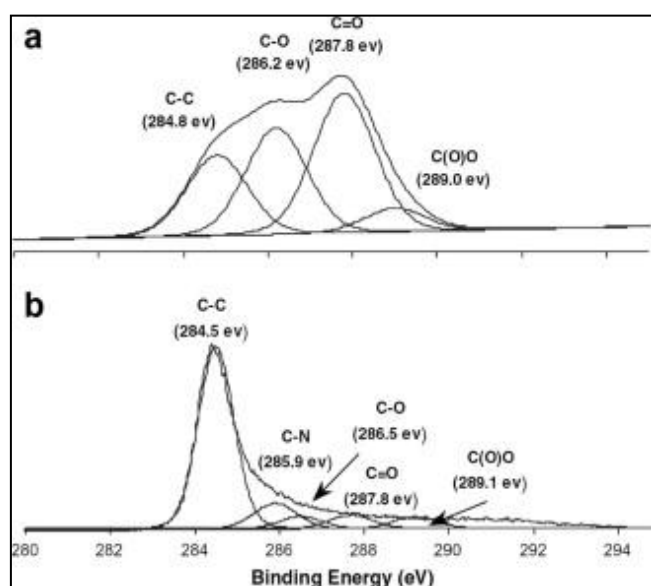
Αφού ο τελικός σκοπός της απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων είναι η αποκατάσταση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας του γραφενίου, τότε η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι ένα άμεσο κριτήριο για να κρίνουμε την αποτελεσματικότητα της μεθόδου αναγωγής. Η υψηλότερη ηλεκτρική αγωγιμότητα που έχει μετρηθεί σε ένα φύλλο RGO, έχει βρεθεί ίση με $1314 \frac{S}{cm}$ [32].

1.11.3) Κριτήριο αναλογίας ατόμων C/O.

Ανάλογα με τη μέθοδο οξείδωσης που θα χρησιμοποιηθεί, μπορεί να οδηγηθούμε σε δημιουργία οξειδίου του γραφενίου με μοριακούς τύπους από C₈O₂H₃ έως C₈O₄H₅. Δηλαδή οδηγούμαστε σε αναλογίες ατόμων C/O από 4:1 έως 2:1. Στη συνέχεια το GO μπορεί να υποστεί αναγωγή για την απομάκρυνση των οξυγονούχων

ομάδων, οπότε η αναλογία ατόμων C/O θα βελτιωθεί προς όφελος του άνθρακα. Η βέλτιστη αναλογία C/O που έχει επιτευχθεί έως τώρα σε φύλλο RGO είναι 246:1 [33].

Η αναλογία C/O μπορεί να μετρηθεί μέσω της μεθόδου XPS (X-Ray Photoelectron Spectrometry), η οποία μπορεί να δώσει πληροφορίες για τη χημική σύσταση των GO και RGO.



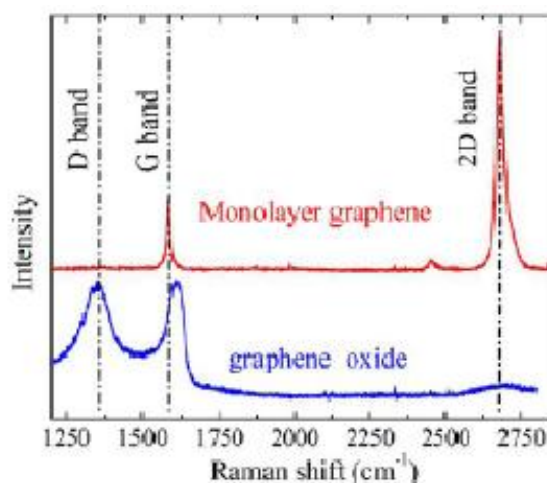
Σχήμα 1.28: Διαγράμματα XPS (α) για το GO και (β) για το RGO. Παρατηρείται ότι οι δεσμοί C-O και C=O έχουν μειωθεί σημαντικά, πράγμα το οποίο συνεπάγεται μείωση των οξυγονούχων ομάδων.

1.11.4) Φασματοσκοπία Raman (Raman Spectroscopy).

Η φασματοσκοπία Raman, είναι μια μη καταστροφική μέθοδος με την οποία μπορούμε να καθορίσουμε τον αριθμό των στρωμάτων ατόμων άνθρακα σε ένα φύλλο γραφενίου, την συγκέντρωση των προσμίξεων στο γραφένιο, την αναλογία των υβριδικών δεσμών sp^2 και sp^3 κ.α. Στην παρακάτω εικόνα παρατηρούμε το φάσμα Raman ενός μονοστρωματικού φύλλου GO, σε αντιδιαστολή με το αντίστοιχο RGO. Στην περίπτωση του RGO μπορούν να παρατηρηθούν δύο διακριτές και στενές κορυφές στα 1580 cm^{-1} και στα 2680 cm^{-1} , οι οποίες φέρουν τα ονόματα G κορυφή

Κεφάλαιο 1: Το Γραφένιο

και 2D κορυφή Raman του γραφενίου αντίστοιχα. Στην περίπτωση του GO μπορούν να παρατηρηθούν δύο διακριτές, πλην πλατιές κορυφές, στα 1350 cm^{-1} και στα 1580 cm^{-1} . Η κορυφή στα 1350 cm^{-1} , η οποία ονομάζεται D κορυφή, μας δίνει ένα μέτρο των υβριδικών δεσμών sp^3 που υπάρχουν στο οξείδιο του γραφενίου. Όπως παρατηρείται, δεν υπάρχει D κορυφή στο φύλλο RGO, γεγονός το οποίο οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι το μονοστρωματικό φύλλο RGO είναι απαλλαγμένο από κρυσταλλικές ατέλειες. Η σύγκριση μεταξύ των G κορυφών του RGO και του GO οδηγεί στο συμπέρασμα, ότι η πλατιά G κορυφή του GO οφείλεται στο γεγονός του σπασίματος του κυψελοειδούς κρυσταλλικού πλέγματος, λόγω των προσμίξεων των οξυγονούχων ομάδων στο κρυσταλλικό πλέγμα του γραφενίου.



Σχήμα 1.29: Σύγκριση των φασμάτων Raman του RGO (κόκκινο) και του GO (μπλε) [34].

Το πιο εντυπωσιακό χαρακτηριστικό των φασμάτων Raman του RGO και του GO, είναι το γεγονός ότι στο GO δεν υπάρχει η κορυφή 2D, σε αντίθεση με το RGO στο οποίο εμφανίζεται περίπου στα 2680 cm^{-1} . Η ύπαρξη αυτής της κορυφής στο φάσμα Raman του RGO, οφείλεται στην έλλειψη ατελειών στο κρυσταλλικό του πλέγμα [34].

1.12) Μέθοδοι παραγωγής RGO.

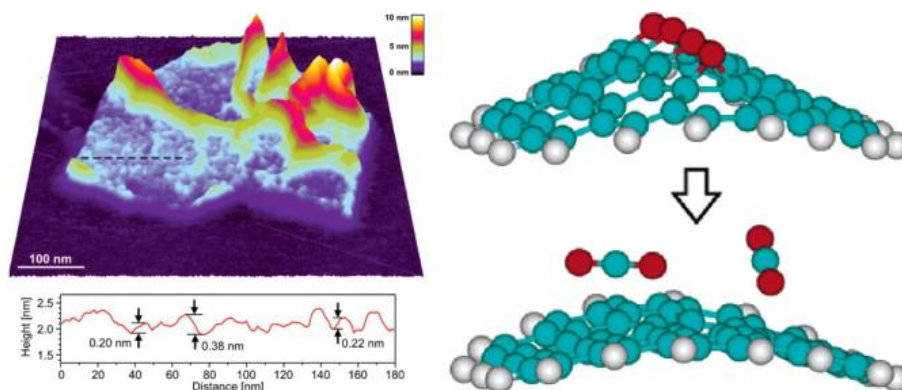
Οι μέθοδοι αναγωγής, δηλαδή απομάκρυνσης των οξυγονούχων ομάδων από τον κρύσταλλο του οξειδίου του γραφενίου, ποικίλουν. Οι σημαντικότερες είναι η αναγωγή μέσω θέρμανσης (Thermal Reduction), καθώς επίσης και η χημική αναγωγή μέσω ενός χημικού αντιδραστηρίου (Chemical Reduction), όπως το υδροξύλιο του νατρίου (NaOH), το υδροξύλιο του καλίου (KOH), η Υδραζίνη (N_2H_4) κ.α.

1.12.1) Θερμική αναγωγή (Thermal Reduction).

Η απομάκρυνση των οξυγονούχων ομάδων από τον κρύσταλλο του οξειδίου του γραφενίου μέσω θέρμανσης, ονομάζεται θερμική αναγωγή. Στα πρώιμα στάδια της έρευνας για την παραγωγή του γραφενίου, η θέρμανση του οξειδίου του γραφίτη σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από $2000\text{ }^{\circ}C$, οδηγούσε στην αποφλοιώση του. Οι μεγάλες θερμοκρασίες οδηγούν στην παραγωγή μονοξειδίου και διοξειδίου του άνθρακα (CO και CO_2), από τις συνδεδεμένες στον κρύσταλλο του οξειδίου του γραφίτη οξυγονούχες ομάδες, ανάμεσα στα στρώματα των ατόμων άνθρακα τα οποία διαστέλλονται και δημιουργούν τεράστιες πιέσεις. Στους $300\text{ }^{\circ}C$ δημιουργείται μια πίεση της τάξεως των 40 MPa , ενώ στους $1000\text{ }^{\circ}C$ οι πιέσεις φθάνουν τα 130 MPa . Όμως για την αποκοπή ενός φύλλου GO, είναι απαραίτητη μια πίεση της τάξεως των $2,5\text{ MPa}$ [35].

Τα διαχωρισμένα φύλλα που προκύπτουν δεν είναι οξείδιο του γραφενίου αλλά RGO, αφού τα αέρια που έχουν εκλυθεί κατά την θέρμανση περιέχουν οξυγονούχες ομάδες τις οποίες και απομάκρυναν από το GO. Η μέθοδος αυτή παρόλο που είναι εξαιρετικά απλή ως προς την παραγωγή RGO, εμφανίζει και ελαττώματα αφού παράγει φύλλα RGO πολύ μικρού μεγέθους τα οποία εμφανίζουν και στρεβλώσεις (σχήμα 1,30). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η αποσύνθεση των οξυγονούχων ομάδων συνήθως οδηγεί και στην απομάκρυνση ατόμων άνθρακα, η

οποία προκαλεί σπάσιμο των επιπέδων των ατόμων άνθρακα σε πολλά μικρά κομμάτια [36].



Σχήμα 1.30: Απομάκρυνση ατόμων C και στρέβλωση των φύλλων RGO.

Η έκλυση αερίων οδηγεί στην απώλεια του 30% της μάζας του GO, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται πολλές ατέλειες στο κρυσταλλικό πλέγμα του RGO που προκύπτει. Οι ατέλειες στον κρύσταλλο δημιουργούν κέντρα σκεδάσεως, με αποτέλεσμα να μειώνεται η μέση ελεύθερη διαδρομή κατά την βαλλιστική μετάδοση των φορέων αγωγιμότητας, επηρεάζοντας έτσι τις ηλεκτρικές ιδιότητες του RGO, με συνέπεια την μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία κυμαίνεται μεταξύ $10 \frac{S}{cm}$ και $23 \frac{S}{cm}$, σε επίπεδα πολύ χαμηλότερα από αυτήν του καθαρού γραφενίου.

1.12.2) Χημική αναγωγή μέσω Υδραζίνης.

Η χημική αναγωγή βασίζεται στην χημική αντίδραση των αντιδραστηρίων με το οξείδιο του γραφενίου. Η χημική αναγωγή συνήθως λαμβάνει χώρα σε συνθήκες περιβάλλοντος ή κάτω από ήπια θέρμανση. Αυτό προϋποθέτει τη χρήση εξοπλισμού χαμηλού κόστους, σε σχέση με τη θερμική αναγωγή, γεγονός το οποίο μετατρέπει την χημική αναγωγή σε μια ευκολότερη και φθηνότερη διαδικασία, σε αντίθεση με τη θερμική αναγωγή.



Σχήμα 1.31: Αναγωγή του GO μέσω υδραζίνης και παραγωγή RGO. Είναι φανερή η αλλαγή χρώματος του διαλύματος μετά την αναγωγή.

Η υδραζίνη αποτελεί ένα πολύ καλό χημικό αντιδραστήριο, το οποίο μπορεί να μετατρέψει το οξείδιο του γραφενίου σε RGO. Η αναγωγή μέσω υδραζίνης μπορεί να πραγματοποιηθεί, προσθέτοντας τα χημικά αντιδραστήρια μέσα σε ένα υδατικό διάλυμα GO στους 40 °C. Αυτό έχει ως συνέπεια τα φύλλα RGO να δημιουργούν συσσωματώματα, λόγω της αύξησης της υδροφοβικότητας που προκαλεί η αναγωγή. Αποτέλεσμα αυτού είναι η αλλαγή του χρώματος του διαλύματος από κίτρινο σε μαύρο. Η μέγιστη αγωγιμότητα που μπορεί να επιτευχθεί μέσω της χημικής αναγωγής με υδραζίνη είναι $99,6 \frac{S}{cm}$, ενώ η αναλογία ατόμων C/O μπορεί να φθάσει το 12,5:1.

Κατά την χημική αναγωγή του GO μέσω υδραζίνης παρατηρήθηκαν, μέσω της μεθόδου XPS, άτομα αζώτου στα επίπεδα των ατόμων άνθρακα, τα οποία προέρχονται από την υδραζίνη [37].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναπτυχθεί εκτενώς η θεωρία της ψυχρής εκπομπής πεδίου και θα αναλυθούν το κβαντικό φαινόμενο της σήραγγας, καθώς επίσης και η κλασσική θεωρία των Fowler – Nordheim για μέταλλα και ημιαγωγούς. Επιπρόσθετα θα γίνει αναφορά στα σχήματα των ιδανικών εκπομπών και στα τεχνολογικώς εφικτά σχήματα εκπομπών. Τέλος θα καταγραφούν οι σημαντικότερες τεχνολογικές εφαρμογές της ψυχρής εκπομπής πεδίου.

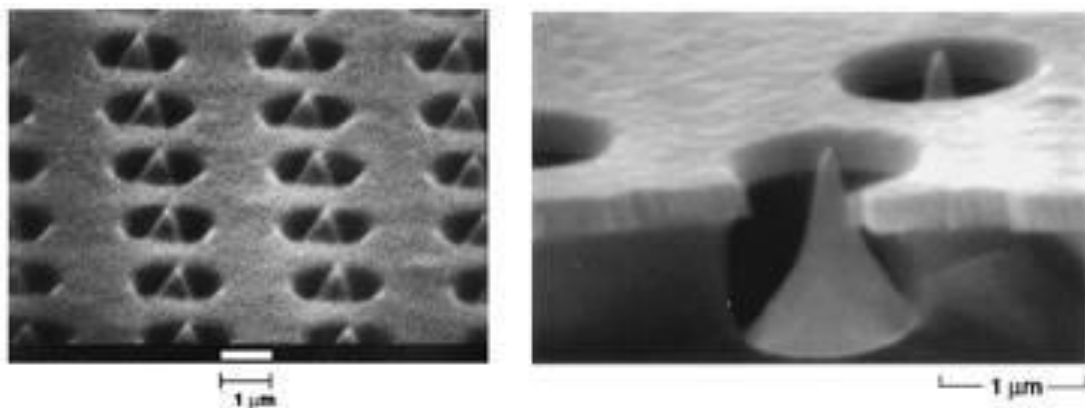
2.1) Εισαγωγή.

Η εκπομπή ηλεκτρονίων πεδίου, γνωστή ως ψυχρή εκπομπή πεδίου (Cold Field Emission - CFE), είναι μια μορφή του κβαντικού φαινομένου σήραγγας, σύμφωνα με το οποίο τα ηλεκτρόνια διαπερνούν ένα φράγμα δυναμικού το οποίο βρίσκεται πάνω στην επιφάνεια ενός ηλεκτρικά αγώγιμου υλικού, υπό την παρουσία ενός ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου. Η ψυχρή εκπομπή πεδίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις ιδιότητες του αγώγιμου υλικού καθώς επίσης και από το σχήμα τις εκάστοτε καθόδου, με τέτοιο τρόπο ώστε υψηλότερες και αιχμηρότερες κάθοδοι να παράγουν υψηλότερες πυκνότητες ρεύματος εκπομπής, ενώ παράλληλα να απαιτούνται μικρότερα σε ένταση εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία.

Η ψυχρή εκπομπή πεδίου είναι μια συγκεκριμένη στατιστική διαδικασία εκπομπής, κατά την οποία τα ηλεκτρόνια του εκπομπού βρίσκονται αρχικά σε εσωτερική θερμοδυναμική ισορροπία και η πλειοψηφία των ηλεκτρονίων που

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

διαφεύγουν από το υλικό, μέσω του φαινομένου της σήραγγας, είναι ηλεκτρόνια που αρχικά καταλαμβάνουν ενεργειακές καταστάσεις κοντά στο επίπεδο Fermi. Στην περίπτωση των μετάλλων, η πραγματοποίηση του φαινομένου της ψυχρής εκπομπής πεδίου, δεν απαιτεί κάποιες ιδιαίτερες συνθήκες θερμοκρασίας, αλλά λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασία δωματίου. Η θεωρία της ψυχρής εκπομπής πεδίου από ακατέργαστα μέταλλα, προτάθηκε από τους Ralph H. Fowler και Lothar Wolfgang Nordheim. Εκτός από την ψυχρή εκπομπή πεδίου υπάρχουν και άλλα είδη εκπομπής ηλεκτρονίων. Σε άλλα από αυτά είναι απαραίτητη η θέρμανση της καθόδου, όπως στην περίπτωση της θερμοϊονικής εκπομπής και της εκπομπής Schottky. Στην περίπτωση της εκπομπής Schottky η πλειοψηφία των ηλεκτρονίων που διαφεύγουν πάνω από το μειωμένο, εξαιτίας του ηλεκτρικού πεδίου φράγμα δυναμικού, προέρχονται από ενεργειακές καταστάσεις ανώτερες του επιπέδου Fermi. Υπάρχουν επίσης φαινόμενα εκπομπής ηλεκτρονίων, στην περίπτωση των οποίων τα εσωτερικά ηλεκτρόνια του εκπομπού δε βρίσκονται σε θερμοδυναμική ισορροπία, με αποτέλεσμα το ρεύμα εκπομπής να καθορίζεται μερικώς, η και πλήρως, από την παροχή ηλεκτρονίων προς την περιοχή από την οποία λαμβάνει χώρα η εκπομπή τους. Σε τέτοιες περιπτώσεις η εκπομπή πεδίου δεν διέπεται από την θεωρία των Fowler – Nordheim [39].



Σχήμα 2.1: Η συστοιχία εκπομπής πεδίου Spindt.

Οι πιο γνωστές κάθοδοι εκπομπής πεδίου, είναι οι συστοιχίες εκπομπής πεδίου (Field Emitter Arrays - FEA), οι οποίες κατασκευάζονται πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου με τη χρήση λιθογραφικών τεχνικών ανάλογων με αυτών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή ολοκληρωμένων κυκλωμάτων. Τα FEA

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

αποτελούνται από πολλούς μεμονωμένους εκπομπούς ηλεκτρονίων, οι οποίοι δημιουργούν μια δισδιάστατη δομή.

Η συστοιχία Spindt (σχήμα 2.1) αποτελεί ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα συστοιχίας εκπομπής πεδίου, στην οποία ο κάθε εκπομπός ηλεκτρονίων είναι ένας αιχμηρός κώνος αποτελούμενος από μολυβδαίνιο ($_{42}\text{Mo}$). Ο κάθε εκπομπός πεδίου μπορεί να δώσει υπολογίσιμες πυκνότητες ρεύματος εκπομπής, σε σχετικά χαμηλές εφαρμοζόμενες τάσεις, γεγονός το οποίο οφείλεται στην αιχμηρότητα των κώνων μολυβδαινίου. Η συνολική πυκνότητα ρεύματος εκπομπής από μια συστοιχία Spindt μπορεί να φθάσει τα $2 \cdot 10^7 \text{ A/m}^2$ [40]. Η τεχνολογία αυτή οδηγεί σε υψηλής ποιότητας κατασκευές. Το μειονέκτημα που παρουσιάζει έγκειται στο γεγονός ότι απαιτεί μια διαδικασία πολλών βημάτων, σε συνθήκες καθαρού δωματίου (clean room).

Μέχρι στιγμής ένα ευρύ φάσμα υλικών, διαφόρων μεγεθών, έχουν χρησιμοποιηθεί ως κάθοδοι ψυχρής εκπομπής πεδίου. Οι κυριότερες περιπτώσεις αφορούν καθόδους μετάλλου – μονωτή σε κενό [41], λεπτά υμένα διαμαντιού [42], νανοσωλήνες άνθρακα [43] καθώς επίσης και ανόργανους νανοσωλήνες (WS2). Κατά την αξιολόγηση μιας νέας τεχνολογικής κατασκευής εκπομπών πεδίου, θα πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψιν το κόστος της κατασκευής και η εξελισσιμότητα της. Επιπρόσθετα θα πρέπει να ελέγχεται, το κατά πόσο είναι συμβατή με τις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες.

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, οι κάθοδοι ψυχρής εκπομπής πεδίου που χρησιμοποιήθηκαν, αποτελούνταν από φύλλα RGO τοποθετημένα πάνω σε υποστρώματα πυριτίου. Η εκπομπή πεδίου από το γραφένιο παρουσιάζει δύο μείζονα προβλήματα. Το πρώτο είναι η ευρείας κλίμακας σύνθεση του γραφενίου, ενώ το δεύτερο αφορά την κατασκευή καθόδου CFE, με τα φύλλα του RGO να είναι κάθετα προσανατολισμένα σε σχέση με το υπόστρωμα. Όπως θα δούμε σε παράγραφο που ακολουθεί, ο μη κάθετος προσανατολισμός των φύλλων RGO σε σχέση με το υπόστρωμα, οδηγεί σε μικρές πυκνότητες ρεύματος εκπομπής, οι οποίες απαιτούν υψηλότερες εφαρμοζόμενες τάσεις.

2.2) Στοιχεία θεωρίας Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου (CFE).

Σε αυτή την παράγραφο θα γίνει αναφορά στα στοιχεία της θεωρίας που διέπουν την ψυχρή εκπομπή πεδίου, όπως είναι η εξίσωση του Schrödinger, η αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg, το κβαντικό φαινόμενο της σήραγγας, καθώς επίσης και η κλασική θεωρία Fowler – Nordheim σε μέταλλα και ημιαγωγούς.

2.2.1) Η εξίσωση του Schrödinger.

Το 1926 ο αυστριακός φυσικός Erwin Schrödinger, υπέδειξε μια εξίσωση σύμφωνα με την οποία μπορεί να υπολογιστεί η κυματοσυνάρτηση ενός συστήματος, εν προκειμένω του ηλεκτρονίου, καθώς επίσης και οι ενεργειακές του καταστάσεις. Η εξίσωση στην οποία υπακούει ένα κινούμενο ηλεκτρόνιο, το οποίο κινείται σε μια διάσταση, ονομάζεται εξίσωση του Schrödinger και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \psi(x) + V(x)\psi(x) = E\psi(x) \quad (2,1)$$

όπου:

m: η μάζα του ηλεκτρονίου.

$\psi(x)$: η κυματοσυνάρτηση του ηλεκτρονίου συναρτήσει της θέσης x .

$V(x)$: η δυναμική ενέργεια του ηλεκτρονίου.

E: η ολική ενέργεια του ηλεκτρονίου.

Μια από τις λύσεις της μονοδιάστατης εξίσωσης Schrödinger, για ένα ηλεκτρόνιο που κινείται στον άξονα x υπό την επίδραση ενός πεδίου, δίνεται από τη σχέση (2,2), υπό την προϋπόθεση ότι $E > V(x)$:

$$\psi(x) = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (2,2)$$

όπου A και B σταθερές (εν γένει μιγαδικοί αριθμοί) και το κ δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - V(x))}{\hbar^2}} \quad (2,3)$$

Η διαφορά $E - V(x)$ είναι η κινητική ενέργεια E_k του ηλεκτρονίου, οπότε μετά από υπολογισμούς προκύπτει ότι $E_k = \frac{k^2 \hbar^2}{2m}$, με αποτέλεσμα να οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι $p = \hbar k$, σχέση στην οποία εάν αντικατασταθούν τα κ και \hbar προκύπτει το εξής αποτέλεσμα:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (2,4)$$

Η σχέση αυτή αποτελεί την εξίσωση De Broglie, η οποία διέπει τη θεωρία του κυματοσωματικού δισμοίου, σύμφωνα με την οποία τα σωματίδια συμπεριφέρονται και ως κύματα με μήκος κύματος λ και ορμή p .

Ο πρώτος όρος της κυματοσυνάρτησης περιγράφει κύμα το οποίο μεταδίδεται προς τα θετικά του άξονα x , ενώ ο δεύτερος όρος περιγράφει κύμα το οποίο μεταδίδεται προς τα αρνητικά του άξονα x . Το εσωτερικό γινόμενο $\langle \psi(x) | \psi(x) \rangle$ της κυματοσυνάρτησης μας δίνει την πιθανότητα $P(x)$ να βρεθεί το ηλεκτρόνιο στη θέση x [44].

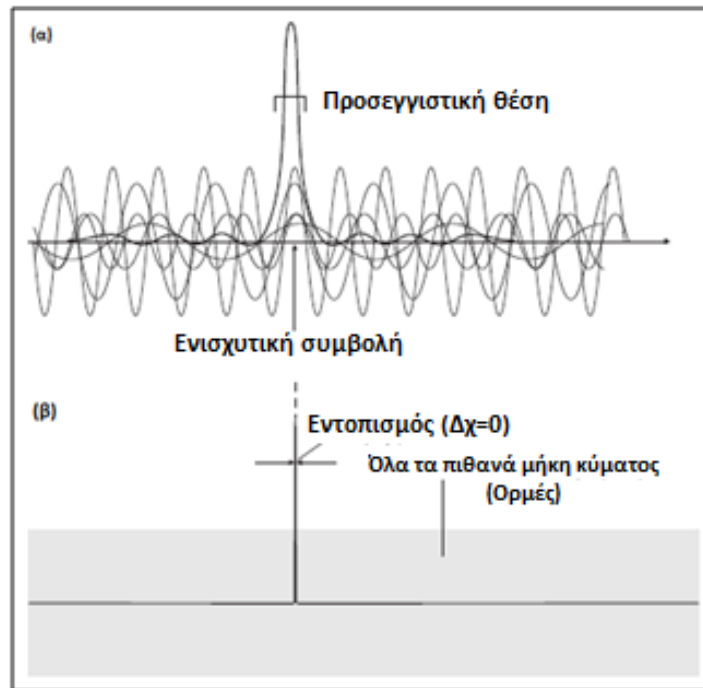
2.2.2) Η αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg.

Από τη στιγμή που θεωρούμε ότι τα σωματίδια με μάζα m συμπεριφέρονται και ως κύματα, τότε συνέπεια αυτού είναι η αρχή της αβεβαιότητας του Heisenberg. Αν θεωρήσουμε ότι η κυματοσυνάρτηση ενός σωματιδίου, το οποίο κινείται προς τα δεξιά του άξονα x , είναι η $\psi(x) = Ae^{ikx}$, τότε η ορμή του σωματιδίου είναι καθορισμένη και ίση με $p = \hbar k$. Η πιθανότητα να βρεθεί το σωματίδιο αυτό στη θέση x , δίνεται από το εσωτερικό γινόμενο της κυματοσυνάρτησης και είναι ίση με:

$$\langle \psi(x) | \psi(x) \rangle = A^2$$

Όπως παρατηρείται η πιθανότητα να βρεθεί σε κάποια θέση x το σωματίδιο είναι παντού ίδια. Επομένως όταν είναι πλήρως καθορισμένη η ορμή p του σωματιδίου, δεν μπορεί να καθοριστεί η θέση του x .

Στην περίπτωση που γνωρίζουμε επακριβώς τη θέση x του σωματιδίου, τότε η τιμή της κυματοσυνάρτησης πρέπει να είναι μεγάλη στο συγκεκριμένο σημείο και μηδέν οπουδήποτε αλλού. Όμως η κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου μπορεί να γραφεί ως υπέρθεση αρμονικών (ημιτονοειδών και συνημιτονοειδών) συναρτήσεων διαφόρων πλατών και μηκών κύματος, και από τη στιγμή που το σωματίδιο είναι εντοπισμένο, είναι απαραίτητη η χρήση άπειρων αρμονικών συναρτήσεων (σχήμα 2,2). Το πρόβλημα που προκύπτει σε αυτή την περίπτωση είναι ότι δεν μπορούμε να γνωρίζουμε απολύτως τίποτα για την ορμή του σωματιδίου, εφόσον έχει γίνει χρήση άπειρων μηκών κύματος που σύμφωνα με την εξίσωση De Broglie αντιστοιχούν σε άπειρες τιμές τις ορμής. Δηλαδή εάν ένα σωματίδιο είναι εντοπισμένο δεν μπορούμε να έχουμε καμία γνώση για την ορμή του.



Σχήμα 2.2: (α) Η κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου ως υπέρθεση μεγάλου αριθμού αρμονικών συναρτήσεων. Παρατηρείται ότι η θέση του σωματιδίου δεν είναι πλήρως εντοπισμένη. (β) Η κυματοσυνάρτηση του σωματιδίου ως υπέρθεση άπειρων αρμονικών συναρτήσεων. Παρατηρούμε ότι το σωματίδιο είναι εντοπισμένο.

Όλα τα παραπάνω οδήγησαν τον Heisenberg στο να διατυπώσει την αρχή της αβεβαιότητας (η αλλιώς απροσδιοριστίας), η οποία συνοψίζεται στην παρακάτω σχέση:

$$\Delta x \Delta p_x \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2,5)$$

όπου Δx και Δp_x είναι οι αβεβαιότητες ως προς τη θέση και την ορμή αντίστοιχα, υπό την προϋπόθεση ότι αναφερόμαστε στον ίδιο άξονα. Μαθηματικώς η αβεβαιότητα ορίζεται ως η τυπική απόκλιση της μέτρησης από τη μέση τιμή. Στην περίπτωση όπου η θέση και η ορμή αναφέρονται σε διαφορετικούς άξονες, τότε μπορούμε να μετρήσουμε ταυτόχρονα και επακριβώς τα δύο μεγέθη. Οι αβεβαιότητες των δύο μεγεθών που αναφέρονται στον ίδιο άξονα, ονομάζονται συμπληρωματικά μεγέθη. Από τη σχέση (2,5) προκύπτει το γεγονός ότι όσο μεγαλύτερη είναι η αβεβαιότητα ως προς την τιμή του ενός μεγέθους, τόσο μικραίνει η αβεβαιότητα ως προς την τιμή του

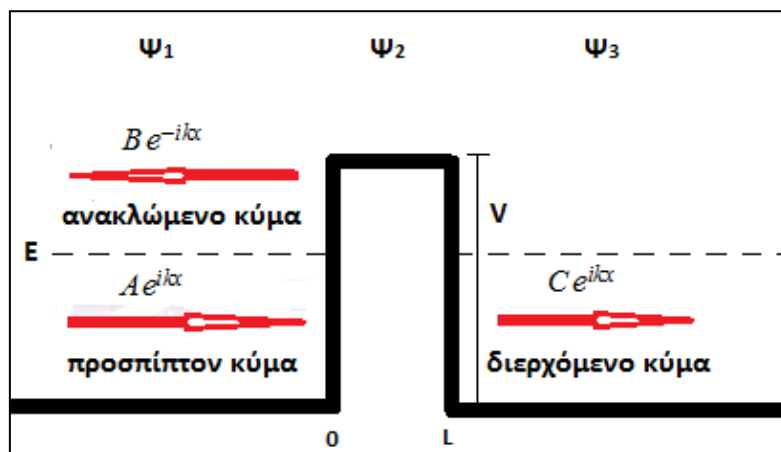
δεύτερου μεγέθους. Σε αναλογία με τη σχέση (2,5), μπορεί να διατυπωθεί και η παρακάτω ανισότητα:

$$\Delta E \Delta t \geq \frac{\hbar}{2} \quad (2,6)$$

όπου ΔE είναι η αβεβαιότητα ως προς την ενέργεια του συστήματος, ενώ Δt είναι ο χαρακτηριστικός χρόνος εξέλιξης του συστήματος, δηλαδή ο χρόνος που απαιτείται για να παρατηρηθεί μια αισθητή μεταβολή στο σύστημα [46].

2.2.3) Το κβαντικό φαινόμενο σήραγγας.

Σύμφωνα με το κβαντικό φαινόμενο της σήραγγας, ένα σωματίδιο με κινητική ενέργεια E , μπορεί να διαπεράσει ένα υψηλότερο από την κινητική του ενέργεια φράγμα δυναμικού, ύψους V . Σε αντίθεση με την κλασσική φυσική όπου το συγκεκριμένο φαινόμενο είναι απαγορευμένο, στην κβαντική μηχανική, που διέπει το μικρόκοσμο, τα σωματίδια συμπεριφέρονται και ως κύματα με αποτέλεσμα τέτοια φαινόμενα να είναι επιτρεπτά.



Σχήμα 2.3: Η διέλευση μιας δέσμης σωματιδίων μέσω ενός ορθογώνιου φράγματος δυναμικού, με κινητική ενέργεια μικρότερη από το ύψος του φράγματος ($E < V$). Το κύμα κινείται προς τα δεξιά (περιοχή 1) και ένα μέρος του ανακλάται στο φράγμα δυναμικού, ενώ το υπόλοιπο εισέρχεται στην κλασσικά απαγορευμένη περιοχή 2 και διέρχεται στην περιοχή 3.

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Όπως έχει ήδη αναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο, το σωματίδιο περιγράφεται από μια κυματοσυνάρτηση $\psi(x)$, η οποία ικανοποιεί την μονοδιάστατη εξίσωση του Schrödinger. Οι λύσεις της εξίσωσης του Schrödinger για τις τρεις περιοχές του παραπάνω σχήματος είναι οι εξής (σχήμα 2,4):

$$\psi_1 = Ae^{ikx} + Be^{-ikx} \quad (2,7)$$

$$\psi_2 = De^{ax} + Fe^{-ax} \quad (2,8)$$

$$\psi_3 = Ce^{ikx} \quad (2,9)$$

όπου $k = \frac{\sqrt{2mE}}{\hbar}$ και $a = \frac{\sqrt{2m(V-E)}}{\hbar}$. Επίσης όπου A,B,C,D και F σταθερές.

Η πιθανότητα το σωματίδιο να ανακλαστεί στο φράγμα δυναμικού ονομάζεται συντελεστής ανάκλασης R, ενώ η πιθανότητα να διέλθει από το φράγμα δυναμικού καλείται συντελεστής διέλευσης T. Οι συντελεστές διέλευσης και ανάκλασης ικανοποιούν την παρακάτω σχέση, η οποία απορρέει από την αρχή διατήρησης της μάζας:

$$R + T = 1 \quad (2,10)$$

Παρακάτω ακολουθεί η σχέση που δίνει τον συντελεστή διέλευσης:

$$T(E) = \left[1 + \frac{V^2 (e^{2aL} + e^{-2aL} - 2)}{16E(V-E)} \right]^{-1} \quad (2,11)$$

όπου L το εύρος του φράγματος δυναμικού [45].

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Η πυκνότητα του ρεύματος, των διερχόμενων από το φράγμα δυναμικού ηλεκτρονίων, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$J = \frac{4q\pi mk_B T}{h^3} \int_0^{+\infty} T(E_x) \ln\left(e^{\left(-\frac{E_x - E_f}{k_B T}\right)} + 1\right) dE_x \quad (2,12)$$

όπου:

q : το φορτίο του ηλεκτρονίου.

m : η ενεργός μάζα του ηλεκτρονίου.

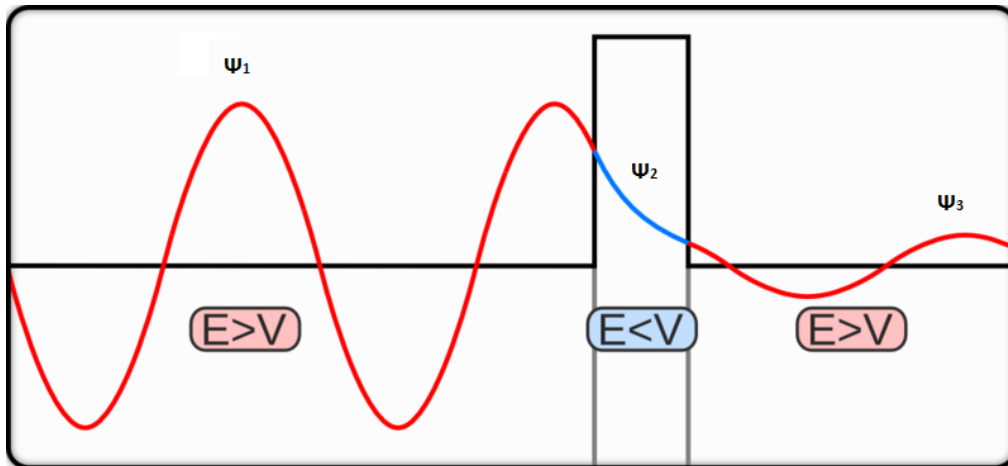
k_B : η σταθερά του Boltzmann.

T : η θερμοκρασία σε Kelvin.

h : η σταθερά του Planck.

$T(E_x)$: η πιθανότητα διέλευσης του ηλεκτρονίου από το φράγμα δυναμικού, συναρτήσει της κινητικής του ενέργειας κατά μήκος του άξονα x .

E_f : Η ενέργεια του επιπέδου Fermi.



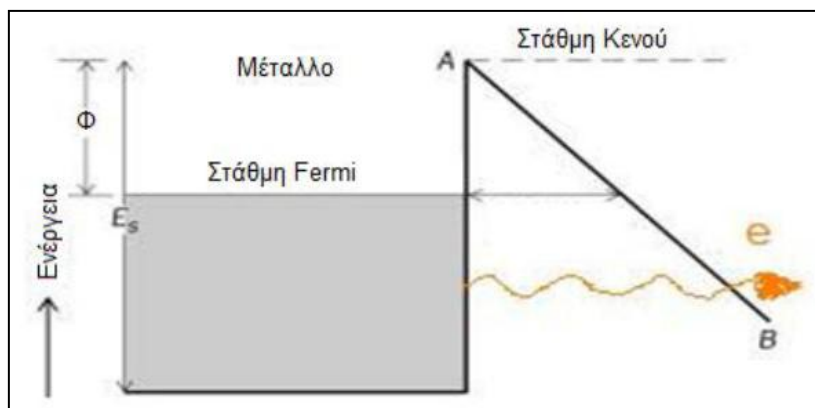
Σχήμα 2.4: Στο σχήμα παρατηρείται ο τρόπος που μεταβάλλεται η κυματοσυνάρτηση ενός διερχόμενου από το φράγμα δυναμικού σωματιδίου. Η ενέργεια του σωματιδίου παραμένει σταθερή και ίση με E .

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Το φαινόμενο σήραγγας βρίσκει πολλές εφαρμογές στο μικρόκοσμο, μεταξύ των οποίων είναι η εκπομπή των σωματίων α , κατά την οποία τα σωματίδια α εγκαταλείπουν τον ραδιενεργό πυρήνα μέσω φαινομένου σήραγγας. Επίσης βρίσκει εφαρμογή στην πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων, κατά την εκπομπή τους από ένα μέταλλο ή ημιαγωγό, αντικείμενο το οποίο θα μας απασχολήσει στη συνέχεια αυτής της διατριβής.

2.2.4) Η κλασική θεωρία Fowler – Nordheim για μέταλλα.

Όπως αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, η ψυχρή εκπομπή πεδίου αποτελεί μια από τις σημαντικότερες εφαρμογές του φαινομένου σήραγγας. Η πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων διέπεται από την κλασική θεωρία των Fowler – Nordheim, η οποία διατυπώθηκε το 1928 και προσέγγισε το πρόβλημα με βάση το μονοδιάστατο μοντέλο. Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο, η επιφάνεια του εκπομπού θεωρείται ότι είναι λεία και επίπεδη (planar). Επίσης θεωρείται ότι το δυναμικό στο εσωτερικό του μετάλλου είναι σταθερό και οι ενεργειακές καταστάσεις δεν επηρεάζονται από εξωτερικά εφαρμοζόμενα ηλεκτρικά πεδία, τα οποία επιβάλλεται να είναι σταθερά. Επιπρόσθετα το μέταλλο βρίσκεται σε συνθήκες θερμοκρασίας απολύτου μηδέν ($T=0$ Kelvin), με αποτέλεσμα όλα τα ηλεκτρόνια να βρίσκονται σε ενεργειακές καταστάσεις κατώτερες του επιπέδου Fermi (σχήμα 2.5).



Σχήμα 2.5: Ενεργειακό διάγραμμα του συστήματος μετάλλου – κενού παρουσία σταθερού εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Τα ηλεκτρόνια του εκπομπού ακολουθούν το μοντέλο των ελεύθερων ηλεκτρονίων κατά Sommerfeld (οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ηλεκτρονίων είναι αμελητέες), και ακολουθούν την στατιστική Fermi – Dirac, στην οποία υπακούουν σωματίδια με ημιακέραιο spin και τα οποία υπόκεινται στην απαγορευτική αρχή του Pauli. Τέλος θεωρείται ότι το φαινόμενο σήραγγας λαμβάνει χώρα διαμέσου ενός τριγωνικού φράγματος δυναμικού (σχήμα 2,5) [47].

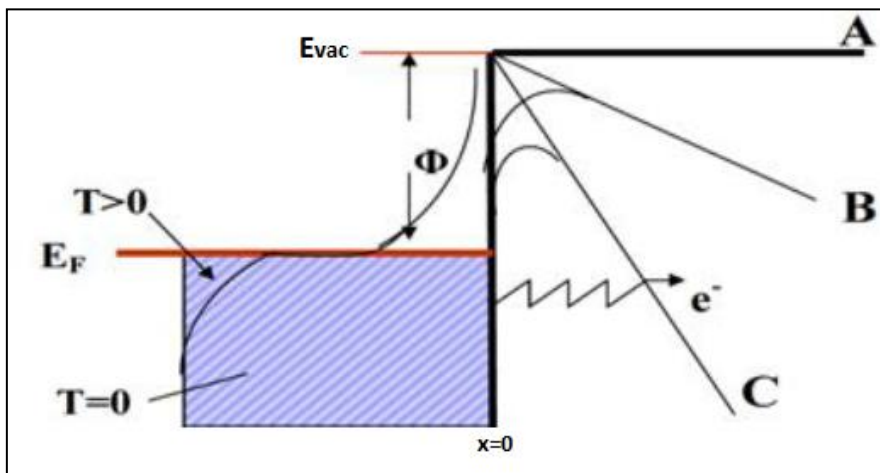
Όπως προαναφέρθηκε, το μονοδιάστατο μοντέλο λειτουργεί υπό την προϋπόθεση ότι η διαχωριστική επιφάνεια μετάλλου – κενού είναι επίπεδη. Κάτι τέτοιο ίσχυε στα πρώιμα στάδια εφαρμογών της πεδιακής εκπομπής ηλεκτρονίων. Στις σύγχρονες εφαρμογές όπου ο εκπομπού ηλεκτρονίων δεν είναι πια επίπεδοι αλλά αποτελούνται από ακίδες, οι οποίες εμφανίζουν έντονη καμπυλότητα, είναι απαραίτητο η θεωρία Fowler – Nordheim να επεκταθεί σε τρισδιάστατα μοντέλα, τα οποία θα λαμβάνουν υπ' όψιν το γεγονός ότι οι ακίδες μπορούν να γίνουν εξαιρετικά αιχμηρές (της τάξης των νανομέτρων).

Τα ηλεκτρόνια αγωγιμότητας του μετάλλου βρίσκονται μέσα σε ένα πηγάδι δυναμικού, που δεν τους επιτρέπει να εξέλθουν από το μέταλλο. Όπως αναφέρθηκε παραπάνω για θερμοκρασία ίση με το απόλυτο μηδέν, η ανώτερη κατηλλειμένη ενεργειακή στάθμη βρίσκεται στο επίπεδο Fermi. Για να μεταβεί ένα ηλεκτρόνιο από τη στάθμη Fermi στην ενεργειακή στάθμη του κενού E_{vac} , και να εγκαταλείψει το μέταλλο, πρέπει να υπερπηδήσει το φράγμα ενεργειακού ύψους Φ (σχήμα 2,5). Αυτή η ενέργεια Φ ονομάζεται έργο εξόδου του μετάλλου (work function) και διαφέρει από μέταλλο σε μέταλλο.

Για να εξέλθει ένα ηλεκτρόνιο από το μέταλλο, πρέπει να υπερπηδήσει το φράγμα δυναμικού Φ ή να διέλθει μέσω αυτού λόγω φαινομένου σήραγγας. Την πιο κλασσική περίπτωση, το ηλεκτρόνιο να υπερπηδήσει το φράγμα δυναμικού, αποτελεί το φαινόμενο της θερμιονικής εκπομπής. Σύμφωνα με αυτό το φαινόμενο, πραγματοποιείται θέρμανση της καθόδου με αποτέλεσμα τα ηλεκτρόνια να αποκτούν επαρκή ενέργεια ώστε να μπορούν να υπερπηδήσουν το φράγμα δυναμικού και να εξέλθουν από το μέταλλο. Σε αντίθεση με τη θερμιονική εκπομπή, εάν εφαρμοστεί ένα εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο τότε το φράγμα δυναμικού παραμορφώνεται (στενεύει κατά τρόπο που φαίνεται στο σχήμα 2,6) και ταυτόχρονα μειώνεται. Στην

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

περίπτωση αυτή το δυναμικό στη διεπιφάνεια μέταλλου - κενού είναι μια γραμμική συνάρτηση της απόστασης, όπως παρατηρείται και στο σχήμα 2,6 (καμπύλη Β). Περαιτέρω αύξηση της εντάσεως του ηλεκτρικού πεδίου οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση του φράγματος δυναμικού, ενώ ταυτόχρονα το εύρος του φράγματος γίνεται ακόμη στενότερο, κατά τέτοιο τρόπο ώστε ακόμη και σε θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν τα ηλεκτρόνια να μπορούν να διέλθουν μέσω αυτού λόγω φαινομένου σήραγγας (καμπύλη C). Στην περίπτωση αυτή λαμβάνει χώρα η ψυχρή εκπομπή πεδίου.



Σχήμα 2.6: (A) Η θερμοϊονική εκπομπή. (B) Η εκπομπή Schottky. (C) Η ψυχρή εκπομπή πεδίου [49].

Η συνάρτηση του δυναμικού δίνεται από τις παρακάτω σχέσεις. Εντός του μετάλλου το δυναμικό είναι:

$$V(x) = 0 \quad (2,13)$$

ενώ εκτός της διεπιφάνειας μετάλλου – κενού το δυναμικό δίνεται από την σχέση 2,14 [48]:

$$V(x) = E_{vac} - eEx \quad (2,14)$$

όπου:

E_{vac} : η ενεργειακή στάθμη του κενού.

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

e : το φορτίο του ηλεκτρονίου.

E : το μέτρο της έντασης του εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου.

χ : η απόσταση από τη διεπιφάνεια μετάλλου – κενού.

Στο φαινόμενο της σήραγγας μπορεί να δοθεί μια ποιοτική περιγραφή μέσω της αρχής αβεβαιότητας του Heisenberg. Αρχικά θεωρούμε ότι τα ηλεκτρόνια μπορούν να διαφύγουν από το μέταλλο προς το κενό, κατά μήκος του άξονα χ , έχοντας μια κινητική ενέργεια E_x κατά μήκος του άξονα αυτού. Το ύψος του φράγματος δυναμικού το οποίο καλείται να ξεπεράσει ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στον πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$E_B = \Phi + E_F - E_x \quad (2,15)$$

όπου E_F η ενέργεια του επιπέδου Fermi.

Όπως προαναφέρθηκε, στην περίπτωση της θερμιοτικής εκπομπής όπου δεν εφαρμόζεται εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο, δεν παραμορφώνεται το φράγμα δυναμικού, με αποτέλεσμα το εύρος του να είναι μεγάλο και τα ηλεκτρόνια να μην διέρχονται μέσω αυτού. Ως εκ τούτου πρέπει να τους δοθεί ενέργεια E_B για να υπερπηδήσουν το φράγμα και να εξέλθουν του μετάλλου. Όμως παρουσία ενός ισχυρού ηλεκτρικού πεδίου εντάσεως E , το φράγμα δυναμικού παραμορφώνεται και το εύρος του δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\omega = \frac{\Phi + E_F - E_x}{Eq} \quad (2,16)$$

Μικρές τιμές του εύρους του φράγματος δυναμικού, έχουν ως επακόλουθο να λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της σήραγγας και τα ηλεκτρόνια να διέρχονται μέσω του φράγματος.

Σύμφωνα με την αρχή αβεβαιότητας του Heisenberg, υπάρχει μια αβεβαιότητα Δp ως προς τον καθορισμό της ορμής p του ηλεκτρονίου και μια αβεβαιότητα Δx ως προς τον καθορισμό της θέσης του, οι οποίες συνδέονται με την

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

εξίσωση 2,5. Παίρνοντας την ισότητα αυτής της σχέσης και λύνοντας ως προς $\Delta\chi$, προκύπτει το παρακάτω αποτέλεσμα:

$$\Delta\chi = \frac{\hbar}{2\Delta p} \quad (2,17)$$

Αντίστοιχα η αβεβαιότητα της ενέργειας ενός ηλεκτρονίου το οποίο βρίσκεται κοντά στη στάθμη Fermi, πηγάζει από την σχέση που δίνει την κινητική ενέργεια συναρτήσει της αβεβαιότητας της ορμής Δp :

$$\Delta E = \frac{\Delta p^2}{2m} \quad (2,18)$$

όπου m , είναι η μάζα του ηλεκτρονίου. Η αβεβαιότητα ως προς την ενέργεια ισούται με το ενεργειακό χάσμα Φ . Λαμβάνοντας υπ' όψιν αυτό το αποτέλεσμα στην εξίσωση 2,18 και λύνοντας την ως προς Δp , προκύπτει:

$$\Delta p = \sqrt{2m\Phi} \quad (2,19)$$

Συνδυάζοντας στη συνέχεια τις εξισώσεις 2,17 και 2,18 προκύπτει η εξής έκφραση για την αβεβαιότητα ως προς τη θέση χ του ηλεκτρονίου:

$$\Delta\chi = \frac{\hbar}{2\sqrt{2m\Phi}} \quad (2,20)$$

Για να διέλθουν τα ηλεκτρόνια μέσω φαινομένου σήραγγας από το φράγμα δυναμικού, πρέπει η αβεβαιότητα ως προς τον καθορισμό της θέσης του ηλεκτρονίου, να είναι μεγαλύτερη η ίση από το εύρος του φράγματος δυναμικού. Οπότε από τις εξισώσεις 2,16 και 2,20 προκύπτει η συνθήκη για να λάβει χώρα η ψυχρή εκπομπή πεδίου:

$$\frac{\hbar}{2\sqrt{2m\Phi}} \geq \frac{\Phi + E_F - E_x}{Eq} \quad (2,21)$$

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Για ένα ηλεκτρόνιο το οποίο βρίσκεται στη στάθμη Fermi ισχύει $E_\chi = E_F$, οπότε αντικαθιστώντας την κινητική ενέργεια στην 2,21 και λύνοντας την ως προς E , προκύπτει:

$$E \geq \sqrt{\frac{8m}{\hbar^2 q^2}} \Phi^{\frac{3}{2}} \quad (2,22)$$

Εφαρμόζοντας τη μονοδιάστατη εξίσωση Schrödinger στις δύο περιοχές εντός και εκτός του μετάλλου προκύπτει:

$$\frac{d^2 \Psi_1(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} E_x \Psi_1(x) = 0 \quad (2,23)$$

στην περιοχή εντός του μετάλλου και όπου $\Psi_1(x)$ η κυματοσυνάρτηση στην περιοχή I εντός του μετάλλου, ενώ έξω από το μέταλλο αλλά εντός του φράγματος δυναμικού η εξίσωση Schrödinger είναι:

$$\frac{d^2 \Psi_2(x)}{dx^2} + \frac{2m}{\hbar^2} [E_x - E_F - \Phi + qx] \Psi_2(x) = 0 \quad (2,24)$$

όπου $\Psi_2(x)$ η κυματοσυνάρτηση στην περιοχή II εκτός του μετάλλου.

Οι παραπάνω διαφορικές εξισώσεις επιλύονται θεωρώντας τις συνοριακές συνθήκες συνέχειας της κυματοσυνάρτησης στο σημείο $x=0$, που αντιστοιχεί στη διεπιφάνεια μετάλλου – κενού, καθώς επίσης και της συνέχειας της πρώτης παραγώγου της κυματοσυνάρτησης στο ίδιο σημείο.

Η πιθανότητα διέλευσης των ηλεκτρονίων διαμέσου του φράγματος δυναμικού, δίνεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$D(E_x) = \frac{4[E_x(E_F + \Phi - E_x)]^{\frac{1}{2}}}{E_F + \Phi} e^{\left[-\frac{4}{3} \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}} \sqrt{\frac{(E_F + \Phi - E_x)^3}{Eq}}\right]} \quad (2,25)$$

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Η πυκνότητα του ρεύματος εκπομπής προκύπτει από το γινόμενο της πιθανότητας διέλευσης των ηλεκτρονίων από το φράγμα δυναμικού, με το ρυθμό άφιξης των ηλεκτρονίων στο φράγμα, το οποίο ολοκληρώνεται ως προς την ενέργεια με άκρα ολοκλήρωσης $0 < E_x < E_F$. Το αποτέλεσμα που προκύπτει δίνεται από την εξίσωση 2,26:

$$J = a_{FN} \beta^2 E^2 e^{-\frac{b_{FN}}{\beta E}} \quad (2,26)$$

όπου:

$$a_{FN} = \frac{A}{1,1\Phi e^{\frac{9,84}{\sqrt{\Phi}}}} \quad (2,27)$$

$$b_{FN} = 0,94B\Phi^{\frac{3}{2}} \quad (2,28)$$

με A και B να αποτελούν την πρώτη και δεύτερη σταθερά Fowler – Nordheim αντίστοιχα, όπου $A = 1,54 \cdot 10^{-6} AV^{-2}eV$ και $B = 6,83 \cdot 10^7 Vcm^{-1}eV^{-\frac{3}{2}}$. Το β είναι ο συντελεστής ενίσχυσης πεδίου, με $\beta \geq 1$, και εκφράζει την τοπική ενίσχυση του ηλεκτρικού πεδίου (όπως π.χ. στην κορυφή μιας ακίδας). Η τοπική ενίσχυση του πεδίου περιγράφεται από τη σχέση 2,29:

$$E_{LOC} = \beta E \quad (2,29)$$

όπου E το μακροσκοπικά εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο για το οποίο ισχύει $E = \frac{V}{d}$, με V να αποτελεί την εφαρμοζόμενη τάση και d την απόσταση μεταξύ ανόδου και καθόδου.

Η εξίσωση Fowler – Nordheim αποτελεί ένα χρήσιμο εργαλείο για την εκτίμηση της προέλευσης ενός ρεύματος εκπομπής (εάν δηλαδή αυτό προέρχεται από θερμοϊονική εκπομπή ή από ψυχρή εκπομπή πεδίου).

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Εάν λογαριθμήσουμε την εξίσωση 2,26 τότε προκύπτει η εξής έκφραση για την πυκνότητα ρεύματος, μετά από μια σειρά αλγεβρικών πράξεων:

$$\ln\left(\frac{J}{E^2}\right) = -\frac{b_{FN}}{\beta} \frac{1}{E} + \ln(a_{FN} \beta^2) \quad (2,30)$$

Εάν θεωρήσουμε ότι η γενική μορφή της ευθείας είναι η $y=ax+b$, τότε θα μπορούσε να γίνει η εξής αντιστοίχιση:

$y = \ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$, $x = \frac{1}{E}$, $a = -\frac{b_{FN}}{\beta}$ και $b = \ln(a_{FN} \beta^2)$, όπου a η κλίση της ευθείας και

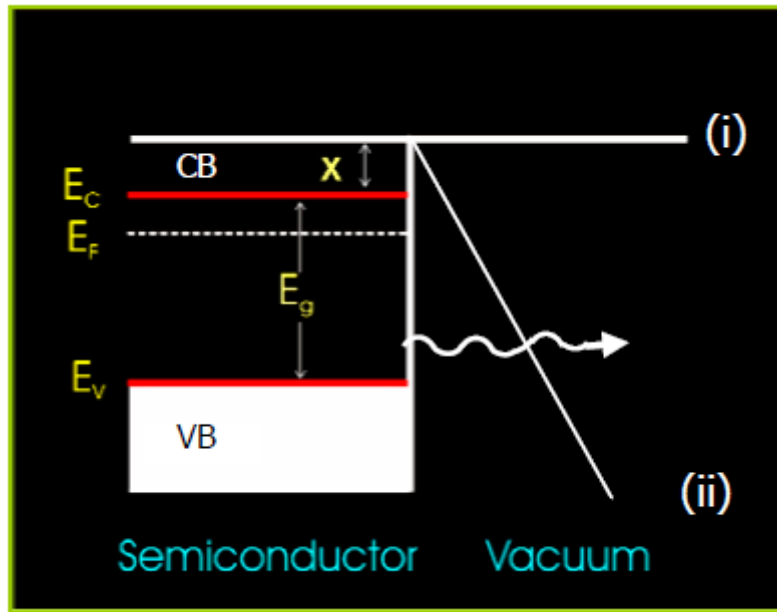
$(0,b)$ το σημείο τομής της με τον άξονα y . Η γραφική παράσταση του $\ln\left(\frac{J}{E^2}\right)$

συναρτήσει του $\frac{1}{E}$ οδηγεί σε μια ευθεία με κλίση $-\frac{b_{FN}}{\beta}$ και σημείο τομής με τον

άξονα y το σημείο $(0, \ln(a_{FN} \beta^2))$. Επομένως από την κλίση της ευθείας μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής ενίσχυσης β , εφόσον το b_{FN} μπορεί να υπολογιστεί εάν είναι γνωστό το έργο εξαγωγής του μετάλλου.

2.2.5) Ψυχρή εκπομπή πεδίου από ημιαγωγό.

Η ψυχρή εκπομπή πεδίου από έναν ημιαγωγό διέπεται από μια πολύ παρόμοια θεωρία με αυτήν της εκπομπής πεδίου από μέταλλα, η οποία συνοψίζεται στην εξίσωση 2,26 που αναλύθηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Όμως η περίπλοκη δομή των ενεργειακών ζωνών σε έναν ημιαγωγό, επιφέρει κάποιες τροποποιήσεις σε σχέση με τη θεωρία εκπομπής πεδίου στα μέταλλα.

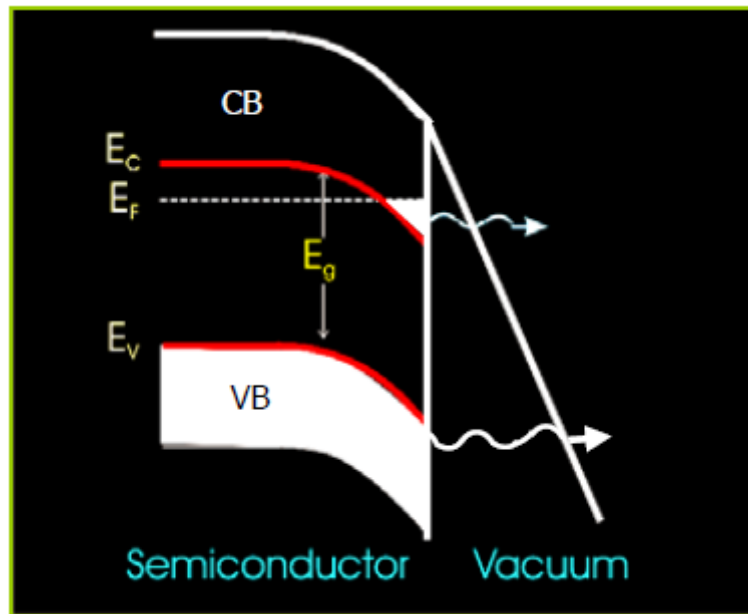


Σχήμα 2.7: Ενεργειακό διάγραμμα των ηλεκτρονίων κοντά στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – κενού (i) απουσία εξωτερικού ηλεκτρικού πεδίου και (ii) παρουσία ηλεκτρικού πεδίου το οποίο δεν διαπερνά την διεπιφάνεια [49].

Όταν η διεξόδωση του εξωτερικά εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – κενού είναι αμελητέα, οι ενεργειακές ζώνες δεν κάμπτονται, με αποτέλεσμα να λαμβάνει χώρα εκπομπή ηλεκτρονίων τα οποία προέρχονται από τη ζώνη σθένους του ημιαγωγού. Τα ηλεκτρόνια διαπερνούν το παραμορφωμένο από το εξωτερικό πεδίο φράγμα δυναμικού, με αποτέλεσμα να δημιουργούν μια πυκνότητα ρεύματος εκπομπής της οποίας η τιμή δίνεται από τη σχέση 2,26. Σε αντίθεση όμως με την περίπτωση των μετάλλων, το έργο εξόδου στους ημιαγωγούς αντικαθίσταται από το ενεργό έργο εξόδου, το οποίο δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\Phi_{effective} = X + E_g \quad (2,31)$$

όπου X η ηλεκτρονιακή συγγένεια και E_g το ενεργειακό χάσμα του ημιαγωγού (σχήμα 2,7). Στην περίπτωση όπου η ζώνη αγωγιμότητας είναι θερμικά η οπτικά κατειλημμένη, τότε λαμβάνει χώρα εκπομπή ηλεκτρονίων μέσω φαινομένου σήραγγας από τη ζώνη αγωγιμότητας, αλλά αυτή η περίπτωση δεν αποτελεί σύνηθες φαινόμενο.



Σχήμα 2.8: Ενεργειακό διάγραμμα των ηλεκτρονίων κοντά στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – κενού. Το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο διεισδύει στην διεπιφάνεια ημιαγωγού – κενού με αποτέλεσμα να κάμπτεται τις ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού [49].

Στην αντίθετη περίπτωση όπου το εξωτερικό ηλεκτρικό πεδίο διεισδύει στη διεπιφάνεια ημιαγωγού – κενού, η κατάσταση είναι πολύπλοκότερη διότι οι ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού κάμπτονται όπως παρατηρείται στο παραπάνω σχήμα. Εάν το ηλεκτρικό πεδίο είναι αρκετά ισχυρό τότε οι ενεργειακές ζώνες κάμπτονται έντονα, με αποτέλεσμα ο πυθμένας της ζώνης αγωγιμότητας, στην περιοχή κοντά στην διεπαφή ημιαγωγού – κενού, να είναι σε χαμηλότερη ενέργεια από αυτήν της στάθμης Fermi (σχήμα 2,8). Ως εκ τούτου τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στην περιοχή αυτή της ζώνης αγωγιμότητας που βρίσκεται κάτω από το επίπεδο Fermi. Σε αυτήν την περίπτωση εκτός από τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους που διέρχονται από το παραμορφωμένο φράγμα δυναμικού, και τα ηλεκτρόνια από αυτή την περιοχή της ζώνης αγωγιμότητας διαπερνούν το φράγμα μέσω φαινομένου σήραγγος. Η πυκνότητα του ρεύματος εκπομπής που προέρχεται από την δεύτερη ομάδα ηλεκτρονίων δίνεται από την σχέση (2,26), υπακούοντας στην θεωρία Fowler – Nordheim, όπου έργο εξαγωγής των ηλεκτρονίων αντικαθίσταται από το ενεργό έργο εξαγωγής, που δίνεται από την παρακάτω σχέση:

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

$$\Phi_{\text{effective}} = X - E_F + V_0 \quad (2,32)$$

όπου V_0 η ενεργειακή απόσταση του πυθμένα της ζώνης αγωγιμότητας, στην περιοχή που έχουν καμφθεί οι ενεργειακές ζώνες του ημιαγωγού, από τη στάθμη Fermi.

Όπως είναι φανερό και από το σχήμα (2,8), το εύρος του φράγματος δυναμικού που καλούνται τα ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας να διαπεράσουν, είναι πολύ μικρότερο από το εύρος του φράγματος που καλούνται να περάσουν τα ηλεκτρόνια της ζώνης σθένους. Αυτό συνεπάγεται ότι η ψυχρή εκπομπή πεδίου από τη μετατοπισμένη ζώνη αγωγιμότητας, θα λαμβάνει χώρα υπό την εφαρμογή πολύ μικρότερων σε ένταση ηλεκτρικών πεδίων, σε σχέση με την ένταση που απαιτείται για την εκπομπή πεδίου από τη ζώνη σθένους.

Όπως είναι φανερό από τα παραπάνω, η εξίσωση των Fowler – Nordheim που δίνει την πυκνότητα ρεύματος εκπομπής, μπορεί να εφαρμοστεί με κάποιες τροποποιήσεις, πλην όμως με μεγάλη επιτυχία, και στην περίπτωση των ημιαγωγών η ακόμη και στην περίπτωση άλλων σύνθετων στερεών, γεγονός το οποίο τον καθιστά πολύ χρήσιμο ερευνητικό εργαλείο. Όμως απαιτείται λεπτομερειακή ανάλυση πριν από την εφαρμογή του [50].

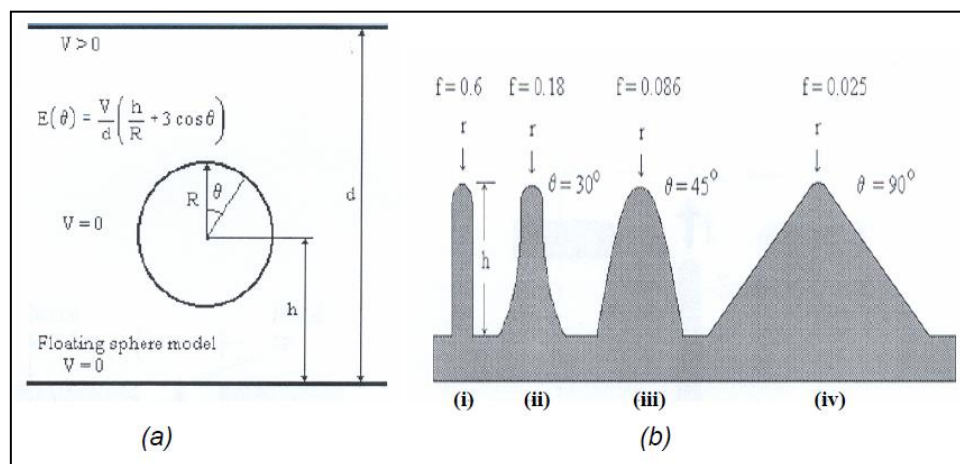
Από την εξίσωση 2,26 διαφαίνεται καθαρά η εκθετική εξάρτηση της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J , από τον συντελεστή ενίσχυσης β , ο οποίος περιγράφει την ενίσχυση του πεδίου σε μια αιχμηρή ακίδα. Η ενίσχυση πεδίου που οφείλεται σε γεωμετρικούς παράγοντες, αναμένεται να μειώσει την ένταση του εξωτερικού εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου που απαιτείται για την έναρξη της ψυχρής εκπομπής πεδίου, δηλαδή της έντασης κατωφλιού E_{th} . Αυτό έχει ως επακόλουθο την εφαρμογή μικρότερων τάσεων μεταξύ ανόδου και καθόδου. Ως εκ τούτου το ερευνητικό ενδιαφέρον έχει στρέψει την προσοχή του προς την κατεύθυνση της μεγιστοποίησης του συντελεστή ενίσχυσης ο οποίος καλείται και λόγος διάστασης (aspect ratio):

$$\beta \sim \frac{\text{ύψος ακίδας}}{\text{ακτίνα καμπυλότητας}}$$

Ο συντελεστής ενίσχυσης όμως δεν εξαρτάται μόνο από τη μορφολογία της εκάστοτε επιφάνειας του εκπομπού, αλλά εξαρτάται και από άλλους παράγοντες όπως η παρουσία μικροδομών και οι αλλαγές στην χημική τους δομή.

2.3) Ιδανικό σχήμα εκπομπού πεδίου.

Η λειτουργία ενός εκπομπού πεδίου δεν εξαρτάται μόνο από τον λόγο διάστασης β (aspect ratio), αλλά εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση και από το σχήμα του εκάστοτε εκπομπού. Έχουν αναλυθεί διάφορα σχήματα εκπομπών πεδίου από τον Utsumi, ο οποίος εισήγαγε έναν παράγοντα 'αξίας' f ως ένα μέτρο της απόδοσης τους [52]. Όπως παρατηρείται στο παρακάτω σχήμα το μεγαλύτερο παράγοντα αξίας εμφανίζει το μοντέλο της ελεύθερης σφαίρας (Floating Sphere Model), το οποίο αποτελεί έναν ιδανικό εκπομπό πεδίου με $f=1$. Το κυλινδρικό σχήμα (rounded whisker / εικόνα b - i) εμφανίζει την αμέσως μεγαλύτερη τιμή με $f=0.6$, ενώ ο τεχνολογικά εφικτός εκπομπός πεδίου είναι ο εκπομπός σε σχήμα παρόμοιο με τον πύργο του Eiffel (sharpened pyramid / εικόνα b - ii), ο οποίος εμφανίζει τιμή του παράγοντα αξίας ίσο με $f=0.18$.



Σχήμα 2.9: Διάφορα σχήματα εκπομπών πεδίου. (a) Ο ιδανικός εκπομπός πεδίου, το μοντέλο ελεύθερης σφαίρας (FSM). (b) (i) κυλινδρικός εκπομπός με $f=0.6$ (ii) εκπομπός που μοιάζει με πύργο του Eiffel με $f=0.18$ (iii) εκπομπός με ημισφαιρική καμυλότητα στην κορυφή με $f=0.086$ (iv) εκπομπός σχήματος πυραμίδας με $f=0.025$ [51].

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Γενικότερα, το επιστημονικό ενδιαφέρον έχει επικεντρωθεί στην κατασκευή εκπομπών πεδίου με μικρή ακτίνα καμπυλότητας κορυφής, με μεγάλο ύψος και εξαιρετικά στενό κορμό, ώστε να μεγιστοποιείται η εκπομπή ηλεκτρονίων.

2.4) Τεχνολογικές εφαρμογές της ψυχρής εκπομπής πεδίου.

Μερικά χρόνια αργότερα από την διατύπωση της θεωρίας Fowler – Nordheim, το 1937, κατασκευάστηκε το πρώτο μικροσκόπιο εκπομπής πεδίου (Field Emission Microscope - FEM), από τον Mueller. Σε αυτή τη συσκευή ο εκπομπός ηλεκτρονίων είναι ένα αιχμηρό καλώδιο με ακτίνα καμπυλότητας κορυφής r , το οποίο απέχει απόσταση R από μια φωσφορίζουσα οθόνη, και ονομάζεται εκπομπός Mueller. Το σύστημα βρίσκεται μέσα σε θάλαμο υψηλού κενού και η οθόνη του FEM δείχνει μια εικόνα της κατανομής της πυκνότητας ρεύματος εκπομπής από τον εκπομπό Mueller, με μεγέθυνση περίπου R/r , όπου το r κυμαίνεται από 1 μm έως 100 nm [53]. Στη σύγχρονη εποχή μπορούν να κατασκευαστούν εκπομποί πεδίου τόσο αιχμηροί όσο το μέγεθος ενός ατόμου.

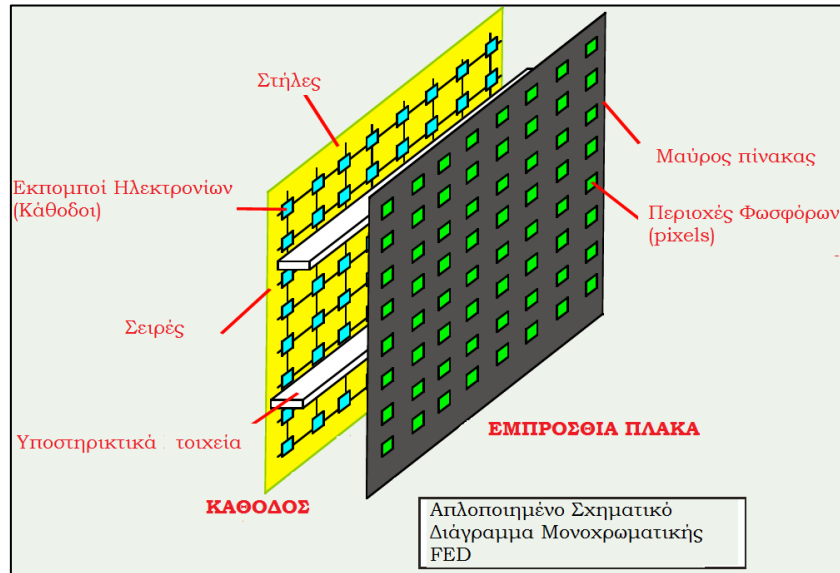
Οι κάθοδοι εκπομπής πεδίου μπορούν να παράγουν πολύ υψηλές πυκνότητες ρεύματος, με σχετικά μικρές εφαρμοζόμενες τάσεις. Αυτά τα χαρακτηριστικά καθιστούν τις καθόδους εκπομπής πεδίου κατάλληλες για την χρήση τους στις λεπτές και επίπεδες οθόνες εκπομπής πεδίου (Field Emitting Displays - FED). Τα χαρακτηριστικά που εμφανίζουν οι FED παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1:

Υψηλή Ανάλυση	Υψηλή Αντίθεση
Υψηλή Φωτεινότητα	Μεγάλη γωνία θέασης
Μεγάλη γκάμα χρωμάτων	Χαμηλή ενεργειακή κατανάλωση
Μικρότερο βάρος και μέγεθος	Χαμηλό κόστος

Πίνακας 2.1: Τα χαρακτηριστικά των οθονών FED

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου

Οι οθόνες εκπομπής πεδίου έχουν παρόμοια τεχνολογία με τις οθόνες καθοδικού σωλήνα (CRT), καθώς και οι δύο χρησιμοποιούν μικρές καθόδους εκπομπής ηλεκτρονίων οι οποίες βομβαρδίζουν με ηλεκτρόνια φωσφορίζουσες οθόνες.

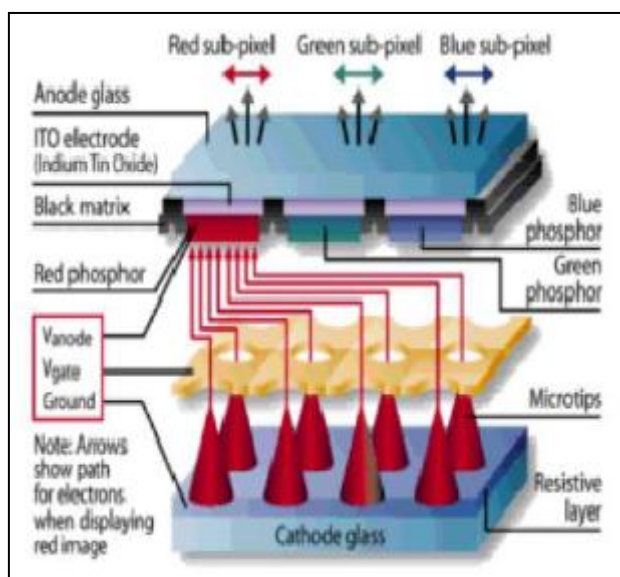


Σχήμα 2.10: Η εμπρόσθια πλάκα (άνοδος) και η οπίσθια πλάκα (κάθοδος).

Οι FED αποτελούνται από δύο γυάλινα υποστρώματα, τα οποία οριοθετούνται από διαχωριστές. Στο χώρο μεταξύ των δύο υποστρωμάτων επικρατούν συνθήκες υψηλού κενού. Το εμπρόσθιο υπόστρωμα, του οποίου η εσωτερική επιφάνεια είναι επιχρισμένη με φώσφορο, βρίσκεται σε θετικό δυναμικό και καλείται άνοδος. Η οπίσθια πλάκα, η οποία είναι γειωμένη, καλείται κάθοδος και πάνω σε αυτήν είναι τοποθετημένες δισδιάστατες μήτρες καθόδων, κατάλληλων εκπομπών ηλεκτρονίων, όπως νανοσωλήνες άνθρακα, νανوسύνθετα υλικά με γραφένιο και νανοσύρματα.

Η αρχή λειτουργίας των οθονών εκπομπής πεδίου παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα. Ο κάθε εκπομπός διεγείρεται ξεχωριστά από μια μικρή τάση, με αποτέλεσμα να εκπέμπονται ηλεκτρόνια, τα οποία επιταχύνονται προς την φωσφορίζουσα οθόνη. Η δέσμη ηλεκτρονίων από κάθε εκπομπό πεδίου προσβάλλει ένα συγκεκριμένο σημείο της οθόνης.

Κεφάλαιο 2: Θεωρία Ψυχρής Εκπομπής Πεδίου



Σχήμα 2.11: Αρχή λειτουργίας οθόνης εκπομπής πεδίου.

Η ομάδα των εκπομπών που αποτελεί μια δισδιάστατη μήτρα αντιστοιχεί σε ένα εικονοστοιχείο (pixel), ενώ κάθε pixel βομβαρδίζεται από τις δέσμες ηλεκτρονίων περίπου χιλίων εκπομπών πεδίου (Η πυκνότητα των εκπομπών πεδίου είναι περίπου 10^6 cm^{-2}). Εν συνεχεία ο φώσφορος ενεργοποιείται και παράγεται εικόνα.

Οι οθόνες FED έχουν την ποιότητα εικόνας των οθονών CRT. Σε αντίθεση όμως με αυτές, δεν παράγονται ακτίνες X, ούτε είναι ευαίσθητες σε μαγνητικά πεδία και σε υψηλές θερμοκρασίες. Ως εκ τούτου η τεχνολογία των οθονών FED, μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία αυτοκινήτων, καθώς επίσης και να χρησιμοποιηθεί σε επιστημονικά και ιατρικά όργανα, όπως ο παλμογράφος, ο φασματογράφος μάζας κ.τ.λ. Επιπρόσθετα μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σε διαστημικές εφαρμογές.

Κεφάλαιο 3

Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

Στο παρόν κεφάλαιο θα αναφερθούν τα χαρακτηριστικά και η αρχή λειτουργίας των laser. Επίσης θα αναπτυχθεί ο τρόπος δημιουργίας των μικροκωνικών δομών μέσω laser και οι διαδικασίες οι οποίες απαιτούνται για αυτό το σκοπό.

3.1) Αρχή λειτουργίας των Laser.

Η λέξη laser προέρχεται από το ακρωνύμιο της φράσης Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation, η οποία σημαίνει “ενίσχυση φωτός με εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας”. Πρώτος ο Einstein το 1917, απέδειξε ότι απαραίτητη προϋπόθεση για τη λειτουργία του laser, είναι η εξαναγκασμένη εκπομπή φωτός, αλλά μόλις το 1960 ο Maiman πέτυχε για πρώτη φορά ακτινοβολία laser σε οπτικές συχνότητες από ένα laser ρουβινίου.

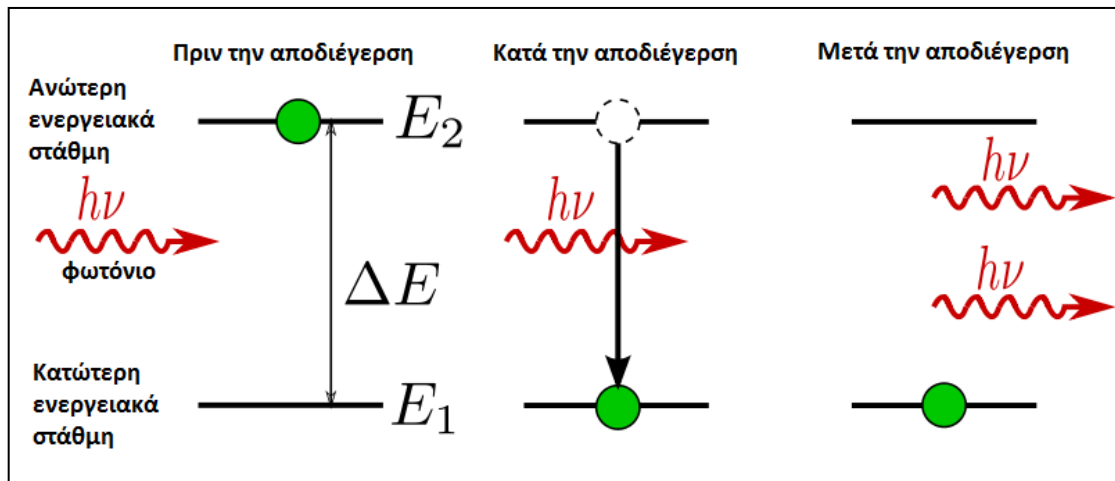
Για να επιτευχθεί ακτινοβολία laser πρέπει να ικανοποιούνται κάποιες συνθήκες, τόσο από άποψη φυσικής όσο και από πλευράς τεχνολογικών συσκευών. Ως εκ τούτου είναι απαραίτητη η ύπαρξη ενός ενεργού μέσου, το οποίο θα διαθέτει κατάλληλα ενεργειακά επίπεδα για τη δημιουργία ακτινοβολίας laser. Επίσης είναι απαραίτητη μια συσκευή άντλησης του ενεργού μέσου, η οποία θα δημιουργήσει αντιστροφή πληθυσμών μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων laser. Τέλος είναι απαραίτητο ένα οπτικό αντηχείο στην κοιλότητα του οποίου θα πραγματοποιηθεί η ταλάντωση της ακτινοβολίας και η ενίσχυσή της, ούτως ώστε στην έξοδο της συσκευής να επιτευχθεί ακτινοβολία laser. Όλα τα παραπάνω θα αναλυθούν εκτενώς στις παραγράφους που θα ακολουθήσουν.

3.1.1) Εκπομπή και απορρόφηση ακτινοβολίας – Ενεργό μέσο.

Το ενεργό μέσο του οποίου τα άτομα, μόρια ή ιόντα παρέχουν τα ενεργειακά επίπεδα laser, δηλαδή τα ενεργειακά επίπεδα ανάμεσα στα οποία λαμβάνει χώρα η εκπομπή της ακτινοβολίας laser, μπορεί να βρίσκεται σε στερεή, υγρή ή αέρια κατάσταση.

Τα ηλεκτρόνια των ατόμων του ενεργού υλικού βρίσκονται σε διάφορες ενεργειακές στάθμες. Δύο ενεργειακές στάθμες με ενέργειες E_1 (βασική κατάσταση) και E_2 (πρώτη διεγερμένη κατάσταση) διαφέρουν ενεργειακά κατά μια ποσότητα ίση με $\Delta E = E_2 - E_1$, όπου $E_2 > E_1$. Εάν το άτομο απορροφήσει ένα φωτόνιο με ενέργεια hf ίση με την ενεργειακή διαφορά ΔE , τότε το ηλεκτρόνιο του ατόμου θα μεταπηδήσει από την βασική κατάσταση στην πρώτη διεγερμένη. Το φαινόμενο αυτό καλείται εξαναγκασμένη απορρόφηση. Στην ανώτερη ενεργειακή στάθμη το ηλεκτρόνιο δεν θα μείνει για πολύ και θα επιστρέψει στη βασική του κατάσταση είτε μέσω αυθόρμητης εκπομπής, είτε μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής, εκπέμποντας και στις δύο περιπτώσεις ένα φωτόνιο ενέργειας $\Delta E = hf$. Στην πρώτη περίπτωση που το άτομο αποδιεγείρεται αυθόρμητα, το φωτόνιο εκπέμπεται σε τυχαία κατεύθυνση και με τυχαία φάση.

Για να πραγματοποιηθεί η δεύτερη περίπτωση, είναι απαραίτητη προϋπόθεση να διέρχεται από το σύστημα ένα φωτόνιο ενέργειας hf , ίσης με την ενεργειακή διαφορά των δύο επιπέδων. Τότε λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της εξαναγκασμένης εκπομπής, σύμφωνα με το οποίο εκπέμπεται ένα φωτόνιο, κατά τη μετάβαση του ηλεκτρονίου από την ανώτερη ενεργειακή στάθμη προς την κατώτερη, το οποίο όπως προαναφέρθηκε έχει ίση ενέργεια με την εξαναγκάζουσα ακτινοβολία, ίδια φάση, τα ίδια χαρακτηριστικά πόλωσης και εκπέμπεται προς την ίδια κατεύθυνση (σχήμα 3,1).



Σχήμα 3.1: Η εξαναγκασμένη εκπομπή φωτονίου

Ο ρυθμός των εξαναγκασμένων διεγέρσεων δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$R_1 = N_1 \rho_f B_{12} \quad (3,1)$$

όπου N_1 ο πληθυσμός της βασικής κατάστασης, δηλαδή ο αριθμός των ατόμων ανά μονάδα όγκου των οποίων τα ηλεκτρόνια βρίσκονται στην βασική κατάσταση, όπου B_{12} ο συντελεστής Einstein για την εξαναγκασμένη απορρόφηση και όπου ρ_f η πυκνότητα ενέργειας στη συχνότητα f , η οποία δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\rho_f = N_f h f \quad (3,2)$$

όπου N_f ο αριθμός των φωτονίων ανά μονάδα όγκου με συχνότητα f . Αντίστοιχα ο ρυθμός των εξαναγκασμένων αποδιεγέρσεων δίνεται από τη σχέση 3,3:

$$R_2 = N_2 \rho_f B_{21} \quad (3,3)$$

όπου N_2 ο πληθυσμός του ενεργειακού επιπέδου 2, δηλαδή ο αριθμός των ατόμων των οποίων το ηλεκτρόνιο έχει μεταπηδήσει από τη βασική κατάσταση στην πρώτη διεγερμένη και όπου B_{21} ο συντελεστής Einstein για τη μετάβαση από την

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

πρώτη διεγερμένη προς τη βασική κατάσταση. Τέλος ο ρυθμός αυθόρμητης αποδιέγερσης των ατόμων δίνεται από τη σχέση:

$$R_3 = N_2 A_{21} \quad (3,4)$$

όπου A_{21} ο συντελεστής Einstein για την αυθόρμητη αποδιέγερση των διεγερμένων ατόμων.

Για ένα σύστημα που βρίσκεται σε θερμική ισορροπία, ο ρυθμός των μεταβάσεων προς την ανώτερη στάθμη (διεγέρσεων) είναι ίσος με τον ρυθμό των μεταβάσεων προς την κατώτερη ενεργειακή στάθμη (αποδιεγέρσεων):

$$R_1 = R_2 + R_3 \quad (3,5)$$

Στις σχέσεις 3,6 και 3,7 δίνονται οι λόγοι των συντελεστών Einstein. Οι σχέσεις αυτές καλούνται σχέσεις Einstein και ισχύουν όταν το σύστημα βρίσκεται σε θερμική ισορροπία.

$$\frac{B_{12}}{B_{21}} = \frac{g_2}{g_1} \quad (3,6)$$

$$\frac{A_{21}}{B_{21}} = \frac{8\pi h f^3 n^3}{c^3} \quad (3,7)$$

όπου:

g_1 : ο εκφυλισμός της βασικής κατάστασης.

g_2 : ο εκφυλισμός της πρώτης διεγερμένης κατάστασης.

n : ο δείκτης διάθλασης του ενεργού υλικού.

c : η ταχύτητα του φωτός στο κενό.

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

Ο συντελεστής απορρόφησης για μια απολύτως μονοχρωματική δέσμη φωτονίων μοναδιαίας διατομής, αποδεικνύεται ότι δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$a = \left(\frac{g_2}{g_1} N_1 - N_2 \right) \frac{B_{21} h f n}{c} \quad (3,8)$$

Αφού πρόκειται για ένα σύστημα το οποίο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία και $E_2 > E_1$, τότε συνεπάγεται ότι $\frac{g_2}{g_1} N_1 > N_2$. Άμεση συνέπεια των παραπάνω είναι το συμπέρασμα ότι ο συντελεστής απορρόφησης είναι θετικός. Υπάρχει όμως μια περίπτωση που η παραπάνω κατάσταση μπορεί να αναστραφεί και ο πληθυσμός της διεγερμένης στάθμης να γίνει μεγαλύτερος από αυτόν της βασικής κατάστασης. Σε αυτήν την περίπτωση ο συντελεστής απορρόφησης γίνεται αρνητικός με αποτέλεσμα η ένταση της ακτινοβολίας να αυξάνεται κατά τη διέλευσή της από το ενεργό υλικό. Έτσι σε αυτή την περίπτωση θεωρούμε τον συντελεστή απολαβής ασθενούς σήματος, ο οποίος δίνεται από την εξής σχέση:

$$k = \left(N_2 - \frac{g_2}{g_1} N_1 \right) \frac{B_{21} h f n}{c} \quad (3,9)$$

Η παραπάνω κατάσταση που περιγράφηκε ονομάζεται αντιστροφή πληθυσμών και θα αναλυθεί στην παράγραφο που ακολουθεί.

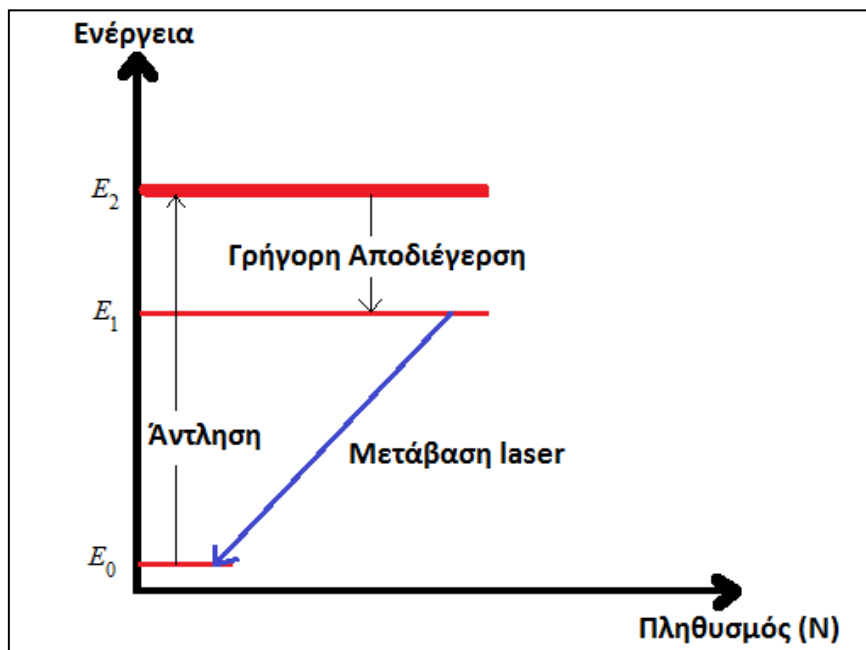
3.1.2) Αντιστροφή πληθυσμών.

Ένα σύστημα ατόμων το οποίο βρίσκεται σε θερμική ισορροπία ακολουθεί την κατανομή Boltzmann, σύμφωνα με την οποία ο πληθυσμός των ατόμων του συστήματος που βρίσκεται σε διάφορες ενεργειακές καταστάσεις, μειώνεται καθώς αυξάνεται η ενέργεια των καταστάσεων αυτών. Συνέπεια αυτού είναι το γεγονός ότι η βασική κατάσταση έχει πολύ μεγαλύτερο πληθυσμό από όλες τις ανώτερες

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

ενεργειακά καταστάσεις και πιο συγκεκριμένα για πολύ χαμηλές θερμοκρασίες όλα σχεδόν τα άτομα βρίσκονται στη βασική κατάσταση. Για πάρα πολύ υψηλές θερμοκρασίες ο πληθυσμός των ανώτερων ενεργειακά καταστάσεων μπορεί να φθάσει το πολύ το ήμισυ του συνολικού πληθυσμού των ατόμων, με το υπόλοιπο ήμισυ του πληθυσμού να βρίσκεται στη βασική κατάσταση.

Σε καταστάσεις εκτός θερμικής ισορροπίας, μπορεί ο πληθυσμός μιας διεγερμένης κατάστασης να γίνει αρκετά μεγαλύτερος από αυτόν μιας κατώτερης ενεργειακά κατάστασης. Σε αυτή την περίπτωση πληρείται η συνθήκη της αντιστροφής πληθυσμών που είναι απαραίτητη για τη δημιουργία της ακτινοβολίας laser. Η αντιστροφή πληθυσμών είναι μια διαδικασία εκτός θερμικής ισορροπίας και απαιτούνται μεγάλα ποσά ενέργειας για την επίτευξή της. Η διαδικασία που πραγματοποιείται για την επίτευξη αντιστροφής πληθυσμών, καλείται άντληση του ενεργού υλικού του laser. Η άντληση μπορεί να είναι είτε οπτική, χρησιμοποιώντας κάποια πηγή φωτός, είτε μέσω της χρήσης συσκευής ηλεκτρικών εκκενώσεων.

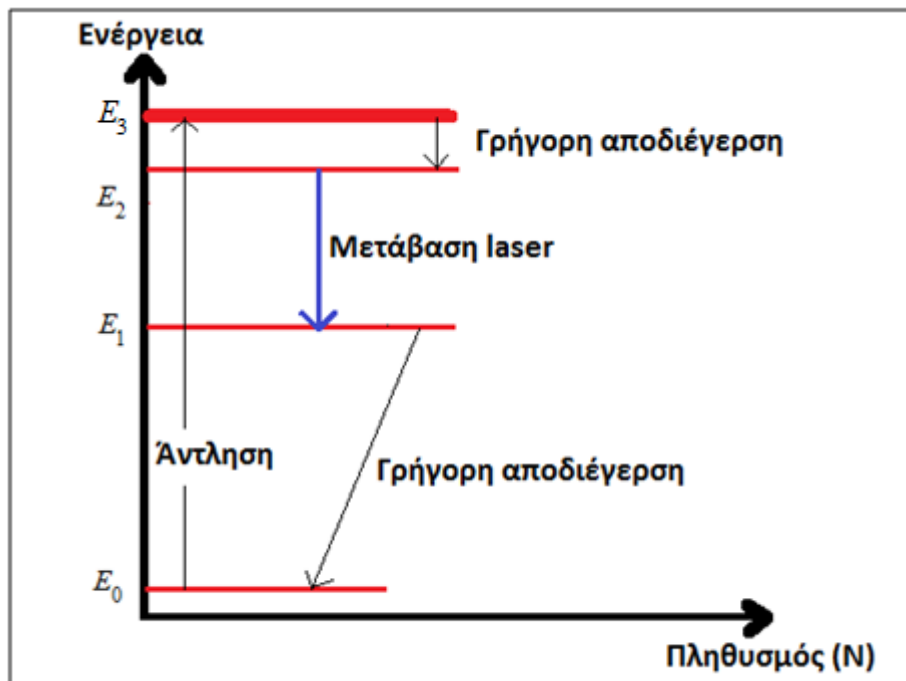


Σχήμα 3.2: Ενεργειακό διάγραμμα ενός laser τριών επιπέδων. Τα ηλεκτρόνια των ατόμων αντλούνται στο ενεργειακό επίπεδο E_2 και στη συνέχεια μεταπίπτουν πολύ γρήγορα στο επίπεδο E_1 . Ο πληθυσμός του επιπέδου E_1 γίνεται μεγαλύτερος από αυτόν του επιπέδου E_0 με αποτέλεσμα κατά τη μετάβαση από το επίπεδο E_1 στο επίπεδο E_0 , να εκπέμπεται ακτινοβολία laser.

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

Στο παραπάνω σχήμα παρατηρείται το ενεργειακό διάγραμμα ενός laser τριών επιπέδων. Το σύστημα των ατόμων του ενεργού υλικού φωτίζεται έντονα (οπτική άντληση), με συνέπεια τα ηλεκτρόνια των ατόμων να απορροφούν την ακτινοβολία και να μεταπηδούν στην ανώτερη ενεργειακή κατάσταση E_2 . Η ενεργειακή αυτή κατάσταση πρέπει να αποτελείται από πολλά ενεργειακά υποεπίπεδα, πολύ κοντά μεταξύ τους, ούτως ώστε να χρησιμοποιείται μεγαλύτερο φάσμα της απορροφούμενης ακτινοβολίας και η απόδοση της άντλησης να είναι μεγαλύτερη. Στη συνέχεια τα άτομα αποδιεγείρονται πολύ γρήγορα, με μη ακτινοβολητικές διαδικασίες, προς το ενεργειακό επίπεδο E_1 . Έτσι το επίπεδο E_2 “αδειάζει” συνεχώς από άτομα και είναι “ελεύθερο” να καταλειφθεί από άλλα άτομα προερχόμενα από τη βασική κατάσταση. Η ενεργειακή κατάσταση E_1 πρέπει να είναι μετασταθής, δηλαδή τα άτομα που βρίσκονται σε αυτή την κατάσταση να μην αποδιεγείρονται γρήγορα προς την E_0 , ούτως ώστε ο πληθυσμός αυτού του επιπέδου να γίνει μεγαλύτερος από αυτόν του επιπέδου E_0 , και να επιτευχθεί έτσι η πολυπόθητη αντιστροφή πληθυσμών. Η μετάβαση μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων στα οποία έχει επιτευχθεί αντιστροφή πληθυσμών, καλείται μετάβαση laser. Για να αντληθεί το ενεργό υλικό ενός laser τριών επιπέδων, απαιτούνται μεγάλες ποσότητες ισχύος αφού πρέπει να αντληθούν πάνω από τα μισά άτομα που βρίσκονται στη βασική κατάσταση.

Σε αντίθεση με το laser τριών επιπέδων, ένα laser τεσσάρων επιπέδων απαιτεί λιγότερη κατανάλωση ισχύος για την άντλησή του ενεργού υλικού του. Στο σχήμα 3,3 παρατηρείται ένα laser τεσσάρων επιπέδων. Σε αυτό το ενεργειακό διάγραμμα πρέπει η ενεργειακή διαφορά μεταξύ των επιπέδων E_1 και E_0 να είναι μεγαλύτερη από το γινόμενο $k_B T$, όπου T η θερμοκρασία λειτουργίας του laser, ώστε να μην μπορούν να μεταπηδήσουν ηλεκτρόνια των ατόμων σε αυτή την ενεργειακή κατάσταση λόγω θερμικής διέγερσης. Επίσης απαιτείται το ανώτερο ενεργειακό επίπεδο E_3 να αποτελείται από πολλά ενεργειακά υποεπίπεδα, για τον ίδιο λόγο με αυτόν που επικαλέστηκε στην περίπτωση του laser τριών επιπέδων. Ο χρόνος αποδιέγερσης του επιπέδου E_3 προς το E_2 πρέπει να είναι πολύ μικρός, ώστε το επίπεδο E_3 να “αδειάζει” από άτομα. Τέλος το επίπεδο E_2 πρέπει να είναι μετασταθές, ενώ η αποδιέγερση του επιπέδου E_1 προς το E_0 απαιτείται να γίνεται πολύ γρήγορα. Ως εκ τούτου μπορεί να επιτευχθεί αντιστροφή πληθυσμών μεταξύ των επιπέδων E_2 και E_1 και να παραχθεί ακτινοβολία laser.



Σχήμα 3.3: Ενεργειακό διάγραμμα laser τεσσάρων επιπέδων.

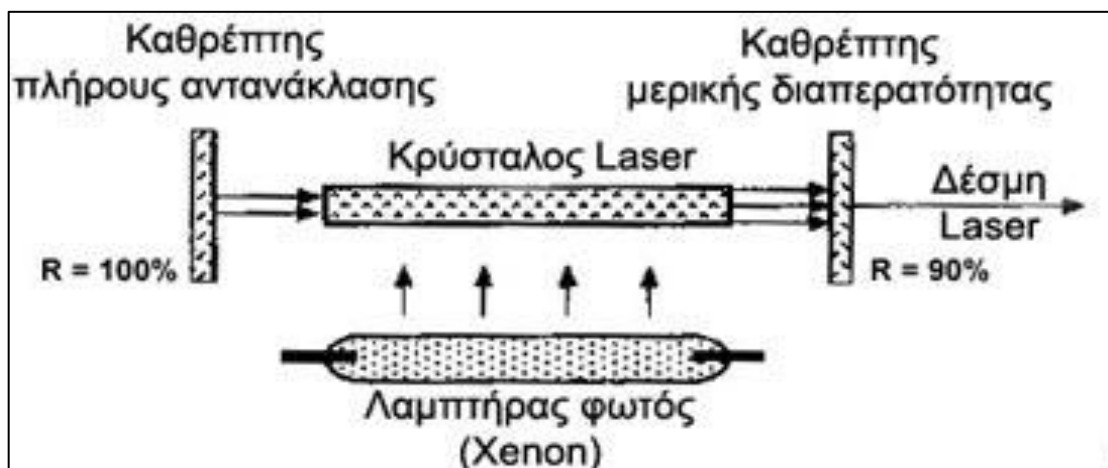
3.1.3) Οπτικά αντηχεία.

Στα laser το ενεργό υλικό τοποθετείται ανάμεσα σε ένα ζεύγος κατόπτρων, ούτως ώστε να εξασφαλίζεται η οπτική ανατροφοδότηση του laser. Το σύστημα των δύο κατόπτρων καλείται οπτικό αντηχείο και ο χώρος μεταξύ των κατόπτρων οπτική κοιλότητα. Με αυτόν τον τρόπο η ακτινοβολία ανακλάται στα κάτοπτρα και παλινδρομεί μέσα στην οπτική κοιλότητα, με αποτέλεσμα να ενισχύεται συνεχώς. Η αρχική εκκίνηση του laser πραγματοποιείται από μια τυχαία και αυθόρμητη εκπομπή ακτινοβολίας, κατά την αποδιέγερση ενός ατόμου του οποίου το ηλεκτρόνιο μεταβαίνει από το ανώτερο επίπεδο laser προς το κατώτερο επίπεδο laser, με την προϋπόθεση ότι το φωτόνιο κινείται κατά μήκος του οπτικού άξονα του αντηχείου.

Υπάρχουν διάφοροι συνδυασμοί κατόπτρων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως οπτικά αντηχεία και το αντηχείο που θα χρησιμοποιηθεί σε ένα laser εξαρτάται από τον τύπο του laser και από τη χρήση για την οποία προορίζεται.

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

Έτσι υπάρχουν οπτικά αντηχεία που χρησιμοποιούν δύο επίπεδα κάτοπτρα, ένα ανακλαστικότητα περίπου 100% και το έτερον ανακλαστικότητα μεγαλύτερης από 90% (σχήμα 3,4). Το δεύτερο κάτοπτρο επιβάλλεται να εμφανίζει ανακλαστικότητα μικρότερη από 100%, ούτως ώστε ένα μέρος της ακτινοβολίας να το διαπερνά και να εμφανίζεται στην έξοδο του laser. Τα οπτικά αντηχεία αυτού του τύπου έχουν το πλεονέκτημα να χρησιμοποιούν το μέγιστο δυνατό όγκο του ενεργού υλικού (έχουν μεγάλο όγκο ρυθμών ταλάντωσης), αλλά εμφανίζονται φαινόμενα περίθλασης στα άκρα τους που αναπόφευκτα οδηγούν σε απώλειες της δέσμης. Επιπλέον απαιτείται πολύ καλή ευθυγράμμιση ώστε τα κάτοπτρα να είναι όσο το δυνατόν παράλληλα μεταξύ τους.

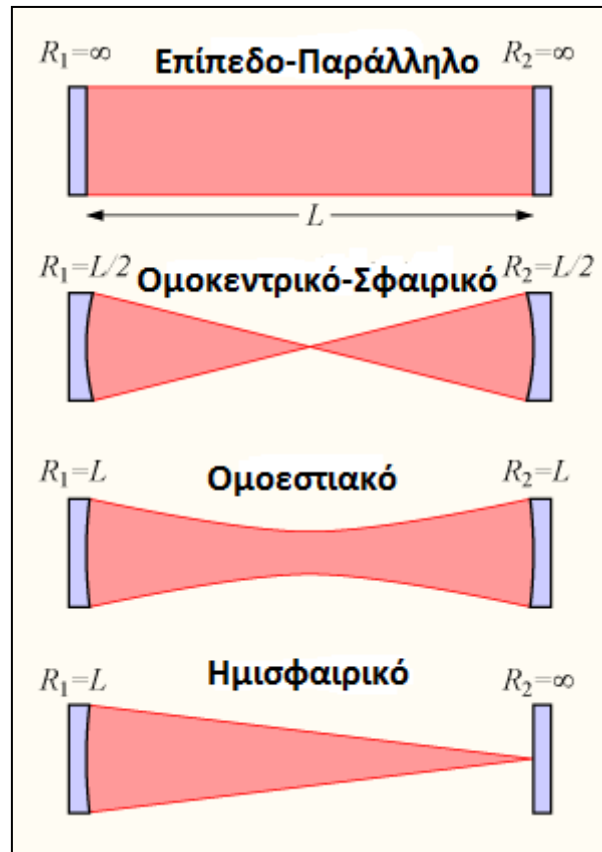


Σχήμα 3.4: Τα κύρια μέρη ενός laser. Το ενεργό υλικό του laser είναι κάποιος κρύσταλλος, ο οποίος αντλείται οπτικά από μια λυχνία Xe, ενώ η ακτινοβολία παλινδρομεί μεταξύ δύο επιπέδων κατόπτρων ανακλαστικότητας 100% και 90%.

Σε αντίθεση με τα παράλληλα – επίπεδα κάτοπτρα, υπάρχουν οπτικά αντηχεία τα οποία χρησιμοποιούν κοίλα κάτοπτρα με διάφορες ακτίνες καμπυλότητας και σε διάφορους συνδυασμούς. Ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα τέτοιου αντηχείου, είναι το ομοεστιακό αντηχείο, στο οποίο τα κάτοπτρα έχουν ακτίνες καμπυλότητας ίσες με το μήκος L του αντηχείου (απόσταση μεταξύ των κατόπτρων). Τα αντηχεία που χρησιμοποιούν κοίλα κάτοπτρα έχουν ως πλεονέκτημα το γεγονός ότι περιορίζουν τα φαινόμενα περίθλασης και άρα απώλειας της δέσμης, αλλά δεν χρησιμοποιούν μεγάλο μέρος του ενεργού υλικού, με αποτέλεσμα η δέσμη να στερείται της μέγιστης δυνατής ενίσχυσης της.

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

Μια άλλη πηγή απωλειών είναι η απορρόφηση μέρους της ακτινοβολίας από τα κάτοπτρα. Για το λόγο αυτό οι μεταλλικές επιστρώσεις που υπήρχαν παλιότερα στα κάτοπτρα, αντικαταστάθηκαν από πολλαπλές επιστρώσεις κατάλληλων διηλεκτρικών, με προσεκτικά επιλεγμένα πάχη και εναλλάξ υψηλό και χαμηλό δείκτη διάθλασης. Με αυτό τον τρόπο επιτεύχθηκαν ανακλαστικότητες οι οποίες αγγίζουν το 99,9%.



Σχήμα 3.5: Διάφοροι τύποι οπτικών αντηχείων με τις ακτίνες καμπυλότητάς τους. Με το ροζ χρώμα φαίνεται ο όγκος του ενεργού υλικού που χρησιμοποιείται.

3.2) Συνθήκες λειτουργίας ενός Laser.

Εάν η δέσμη laser παραμείνει εντός της κοιλότητας του οπτικού αντηχείου, μη αποκλίνοντας σημαντικά από τον οπτικό άξονα, ύστερα από έναν αριθμό

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

ταλαντώσεων μεταξύ των κατόπτρων, τότε το οπτικό αντηχείο χαρακτηρίζεται ως ευσταθές. Η συνθήκη ευστάθειας του οπτικού αντηχείου συνοψίζεται στην παρακάτω ανισοτική σχέση:

$$0 < g_1 g_2 < 1 \quad (3,10)$$

όπου:

$$g_1 = 1 - \frac{L}{r_1} \quad (3,11)$$

$$g_2 = 1 - \frac{L}{r_2} \quad (3,12)$$

όπου g_1 και g_2 οι παράμετροι των κατόπτρων, όπου L το μήκος του οπτικού αντηχείου και r_1, r_2 οι ακτίνες καμπυλότητας των αντίστοιχων κατόπτρων. Εάν το γινόμενο των δύο παραμέτρων είναι αρνητικό, η μεγαλύτερο της μονάδας τότε το οπτικό αντηχείο χαρακτηρίζεται ως ασταθές και δεν μπορεί να διατηρήσει την δέσμη laser εντός της οπτικής κοιλότητας, ύστερα από μερικές ταλαντώσεις.

Η δέσμη laser μέσα στην οπτική κοιλότητα υφίσταται απώλειες λόγω ενός πλήθους διαφορετικών διαδικασιών, όπως απώλειες στα κάτοπτρα λόγω περίθλασης στα άκρα τους, καθώς επίσης και λόγω απορρόφησης όταν η ακτινοβολία προσπίπτει στις επιφάνειές τους. Επιπρόσθετα απώλειες υπάρχουν και λόγω της εξόδου μέρους της ακτινοβολίας από το ένα κάτοπτρο, το οποίο εμφανίζει ανακλαστικότητα μικρότερη του 100%. Η σκέδαση σε οπτικές ανομοιογένειες στο ενεργό υλικό του laser (κυρίως σε laser στερεού ενεργού μέσου), αποτελεί έναν σημαντικό παράγοντα απωλειών της δέσμης. Τέλος σημαντικές απώλειες οφείλονται σε απορροφήσεις της ακτινοβολίας από το ενεργό υλικό του laser, οι οποίες αντιστοιχούν σε διαφορετικά ενεργειακά επίπεδα από αυτά που εμπλέκονται στη μετάβαση laser.

Απαραίτητη προϋπόθεση για τη λειτουργία μιας συσκευής laser, είναι η εξισορρόπηση των προαναφερθέντων απωλειών, δηλαδή η ενίσχυση της

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

ακτινοβολίας κατά την παλινδρόμηση της μέσα στο ενεργό υλικό, να είναι μεγαλύτερη η τουλάχιστον ίση με τις απώλειες της δέσμης. Η απολαβή (ενίσχυση) της ακτινοβολίας κατά τη διάρκεια ενός πλήρους κύκλου, δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$G = \frac{I_{fin}}{I_{in}} \quad (3,13)$$

όπου I_{in} η αρχική ένταση της δέσμης, ενώ I_{fin} η τελική ένταση της δέσμης, μετά από έναν πλήρες κύκλο.

Ξεκινώντας από το κάτοπτρο M_1 η ένταση της ακτινοβολίας είναι I_{in} . Ταξιδεύοντας από το κάτοπτρο M_1 προς το κάτοπτρο M_2 , η ακτινοβολία ενισχύεται και η ένταση της δίνεται από τη σχέση:

$$I_1 = I_{in} e^{(k-\gamma)L} \quad (3,14)$$

όπου k ο συντελεστής απολαβής ασθενούς σήματος, όπου γ οι απώλειες της δέσμης ανά μονάδα μήκους του ενεργού υλικού, και L το μήκος του οπτικού αντηχείου. Κατά τη διέλευση της δέσμης από το ενεργό υλικό, στο δρόμο από το κάτοπτρο M_2 προς το κάτοπτρο M_1 , λαμβάνει χώρα η επιπλέον ενίσχυσή της:

$$I_{fin} = I_{in} R_1 R_2 e^{2(k-\gamma)L} \quad (3,15)$$

όπου R_1 και R_2 οι ανακλαστικότητες των κατόπτρων M_1 και M_2 αντίστοιχα.

Συνδυάζοντας τις σχέσεις 3,13 και 3,15 προκύπτει η εξής έκφραση για την απολαβή ενός πλήρους κύκλου:

$$G = R_1 R_2 e^{2(k-\gamma)L} \quad (3,16)$$

Η συνθήκη ισορροπίας του laser συνοψίζεται στην παρακάτω σχέση:

$$G = R_1 R_2 e^{2(k_{th} - \gamma)L} = 1 \quad (3,17)$$

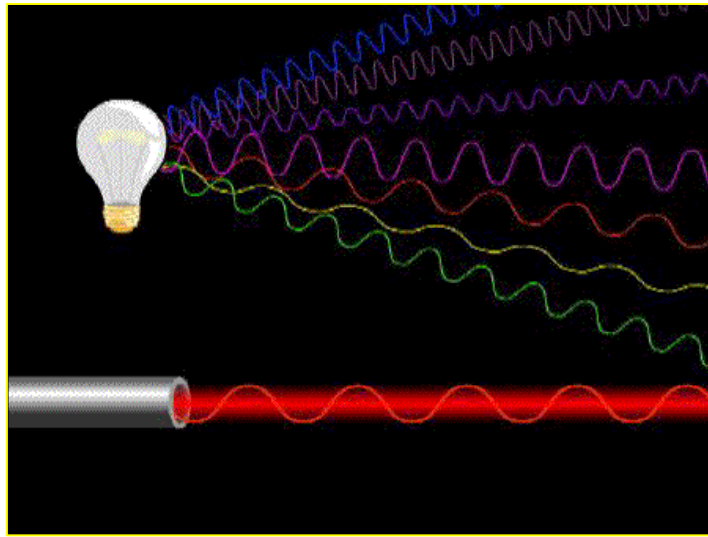
όπου k_{th} ο συντελεστής απολαβής κατωφλιού, ο οποίος αντιστοιχεί στην ελάχιστη δυνατή επίτευξη αντιστροφής πληθυσμών (αντιστροφή πληθυσμών κατωφλιού). Εάν η απολαβή ενός πλήρους κύκλου είναι μικρότερη της μονάδας τότε οι απώλειες είναι μεγαλύτερες από την ενίσχυση της δέσμης και το laser υπολειτουργεί. Στην περίπτωση όπου $G \geq 1$ το laser λειτουργεί κανονικά, ενώ εάν $G \gg 1$ τότε το laser υπερλειτουργεί, γεγονός το οποίο δεν είναι επιθυμητό. Το G μπορεί να μεταβάλλεται συνεχώς, παίρνοντας τιμές μεγαλύτερες και μικρότερες από τη μονάδα μέχρι την επίτευξη της σταθερής κατάστασης λειτουργίας, η οποία αντιστοιχεί για $G=1$.

3.3) Ιδιότητες της δέσμης Laser.

Οι δέσμες των laser έχουν σημαντικές ιδιότητες, οι οποίες όμως δεν εμφανίζονται σε όλους τους τύπους laser, η δεν εμφανίζονται στον ίδιο βαθμό. Οι ιδιότητες αυτές είναι η κατευθυντικότητα, η μονοχρωματικότητα, η λαμπρότητα, η συμφωνία της δέσμης και η πολωσιμότητα. Οι ιδιότητες αυτές θα αναλυθούν εκτενέστερα στις παραγράφους που ακολουθούν.

3.3.1) Κατευθυντικότητα της δέσμης.

Η κατευθυντικότητα είναι μια από τις πιο εντυπωσιακές ιδιότητες της δέσμης laser. Σε αντίθεση με τις συμβατικές πηγές φωτός, οι οποίες εκπέμπουν ακτινοβολία σε στερεά γωνία 4π , τα laser εκπέμπουν ακτινοβολία σε μια αυστηρά παράλληλη δέσμη με μικρή γωνία απόκλισης (σχήμα 3,6), ακόμη και σε μεγάλες αποστάσεις από την έξοδο της συσκευής laser.



Σχήμα 3.6: Εκπομπή ακτινοβολίας από έναν λαμπτήρα πυρακτώσεως, σε αντιδιαστολή με την εκπομπή ακτινοβολίας από μια πηγή laser.

Η μικρή γωνία απόκλισης της δέσμης οφείλεται σε φαινόμενα περίθλασης και για το λόγο αυτό η δέσμη ονομάζεται περιθλαστικά περιορισμένη. Αυτή η απόκλιση της δέσμης μπορεί να διορθωθεί με κατάλληλη οπτική σχεδίαση, όπως π.χ. με τη διέλευση της δέσμης μέσα από ένα τηλεσκόπιο. Αυτό θα οδηγήσει σε μείωση της γωνίας απόκλισης σύμφωνα με τη σχέση:

$$\frac{D_1}{D_2} = \frac{\theta_2}{\theta_1} \quad (3,18)$$

όπου D_1 και D_2 οι διάμετροι του προσοφθάλμιου και του αντικειμενικού φακού του τηλεσκοπίου αντίστοιχα, με $D_2 > D_1$ και θ_1, θ_2 οι γωνίες απόκλισης της δέσμης πριν και μετά από τη διέλευση της μέσα από το τηλεσκόπιο. Η γωνία απόκλισης της δέσμης του laser δίνεται από τη σχέση:

$$\theta = K \frac{\lambda}{D} \quad (3,19)$$

όπου K είναι ένας αριθμητικός παράγοντας της τάξης της μονάδας, όπου λ το μήκος κύματος της ακτινοβολίας και D η διάμετρος του διαφράγματος, διαμέσου του οποίου περνά η δέσμη κατά την έξοδο της από το laser.

3.3.2) Μονοχρωματικότητα της δέσμης.

Μέσα στην οπτική κοιλότητα μπορούν να υπάρξουν πολλοί ρυθμοί ταλάντωσης οι οποίοι διαφέρουν μεταξύ τους ως προς τη συχνότητα, ποσό το οποίο δίνεται από τη σχέση:

$$\delta f = \frac{c}{2L} \quad (3,20)$$

Μερικοί από αυτούς τους ρυθμούς βρίσκονται μέσα στην καμπύλη απολαβής του laser, δηλαδή μπορούν να ενισχυθούν στο ενεργό υλικό. Αυτό συνεπάγεται το γεγονός ότι η έξοδος του laser δεν είναι απόλυτα μονοχρωματική, αλλά συνυπάρχουν μερικές, ελάχιστα διαφορετικές μεταξύ τους, συχνότητες. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να επιλυθεί με διάφορες μεθόδους, όπως με χρήση οπτικών διαφραγμάτων τα οποία “κόβουν” τους υπόλοιπους εγκάρσιους και διαμήκεις ρυθμούς ταλάντωσης και αφήνουν μόνο αυτούς που ταλαντώνονται πάνω στον οπτικό άξονα του αντηχείου.

3.3.3) Λαμπρότητα της ακτινοβολίας Laser και πολωσιμότητα.

Η λαμπρότητα μιας πηγής φωτός ορίζεται ως το πηλίκο της ισχύος που εκπέμπει, ανά μονάδα επιφάνειας και ανά μονάδα στερεάς γωνίας. Η λαμπρότητα της δέσμης του laser είναι πολύ υψηλή (μεγαλύτερη από αυτήν του ηλίου), γιατί η δέσμη μεταφέρει υψηλή ισχύ σε μικρή στερεά γωνία, ενώ ταυτόχρονα το μέγεθος της

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

επιφάνειας της κηλίδας είναι πολύ μικρό. Χαρακτηριστικά η λαμπρότητα της δέσμης του laser He – Ne κυμαίνεται στα $10^{10} \text{Wm}^{-2} \text{sr}^{-1}$.

Στην έξοδο των περισσοτέρων laser η δέσμη είναι πολωμένη. Αυτό οφείλεται στη γεωμετρία του ενεργού υλικού και στη χρήση οπτικών στοιχείων όπως είναι τα πρίσματα, τα πλακίδια Brewster, τα διαφράγματα ανάκλασης κ.α.

3.3.4) Συμφωνία της δέσμης.

Η ακτινοβολία που εκπέμπουν τα laser εμφανίζει τη μεγαλύτερη συμφωνία από την ακτινοβολία που εκπέμπει οποιαδήποτε άλλη πηγή. Ένα απολύτως μονοχρωματικό laser εκπέμπει ακτινοβολία η οποία είναι απολύτως σύμφωνη. Όμως επειδή η έξοδος των laser δεν είναι απολύτως μονοχρωματική, η ακτινοβολία που εκπέμπουν είναι μερικώς σύμφωνη, πλην όμως εμφανίζει υψηλό βαθμό συμφωνίας. Η συμφωνία της δέσμης διακρίνεται σε χωρική και σε χρονική συμφωνία. Μια δέσμη εμφανίζει χωρική συμφωνία, όταν σε κάθε σημείο ενός επιπέδου κάθετου στην διεύθυνση διάδοσης της δέσμης, το ηλεκτρικό πεδίο μεταβάλλεται κατά τον ίδιο τρόπο συναρτήσει του χρόνου. Η χρονική συμφωνία αναφέρεται στη σχετική φάση του ταλαντώμενου ηλεκτρικού πεδίου συναρτήσει του χρόνου, στο ίδιο σημείο του χώρου. Δηλαδή εάν η φάση του ηλεκτρικού πεδίου μεταβάλλεται ομαλά συναρτήσει του χρόνου, τότε η ακτινοβολία εμφανίζει τέλεια χρονική συμφωνία.

Στο πείραμα του Young, όπου η δέσμη ενός laser διαχωρίζεται σε δύο δέσμες ίσης έντασης, κατά τη διοχέτευση της σε ένα συμβολόμετρο Michelson, εμφανίζονται κροσσοί αναιρετικής και ενισχυτικής συμβολής των δύο διαχωριζόμενων δεσμών. Ο βαθμός συμφωνίας καθορίζεται από ένα μέγεθος που καλείται ορατότητα των κροσσών (fringe visibility) και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$V = \frac{\text{Μέγιστος φωτισμός κροσσών} - \text{Ελάχιστος φωτ.κροσσών}}{\text{Μέγιστος φωτισμός κροσσών} + \text{Ελάχιστος φωτ.κροσσών}} \quad (3,21)$$

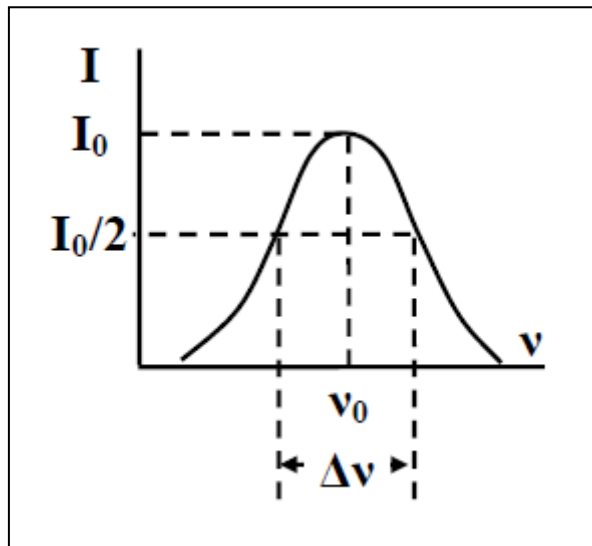
Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

Η ορατότητα των κροσσών παίρνει τιμές μεταξύ του μηδενός και της μονάδας. Στην περίπτωση όπου $V=0$, η ακτινοβολία είναι τελείως ασύμφωνη, ενώ στην αντίθετη περίπτωση όπου $V=1$ η ακτινοβολία είναι απολύτως σύμφωνη.

\ Κάθε άτομο στο ενεργό υλικό του laser εκπέμπει έναν κυματοσυρμό πεπερασμένου μήκους. Θεωρείται ότι τα όμοια άτομα παράγουν κυματοσυρμούς που έχουν το ίδιο μήκος, το οποίο καλείται μήκος συμφωνίας και δίνεται από τη σχέση:

$$L_c = \frac{c}{\Delta f} \quad (3,22)$$

όπου Δf το εύρος του φάσματος εκπομπής του laser.



Σχήμα 3.7: Το εύρος του φάσματος εκπομπής ορίζεται ως το F.W.H.M. Όπου v_0 η κεντρική συχνότητα (ρυθμός ταλάντωσης με την υψηλότερη ένταση).

Το μήκος συμφωνίας αποτελεί ένα μέτρο για το βαθμό χρονικής συμφωνίας που εμφανίζει ο εκπεμπόμενος κυματοσυρμός. Σε αντιστοιχία με το μήκος συμφωνίας ορίζεται και το εγκάρσιο μήκος συμφωνίας, το οποίο αποτελεί ένα μέτρο για το βαθμό χωρικής συμφωνίας του εκπεμπόμενου κυματοσυρμού.

3.4) Θεωρία κατασκευής μικροκωνικών δομών.

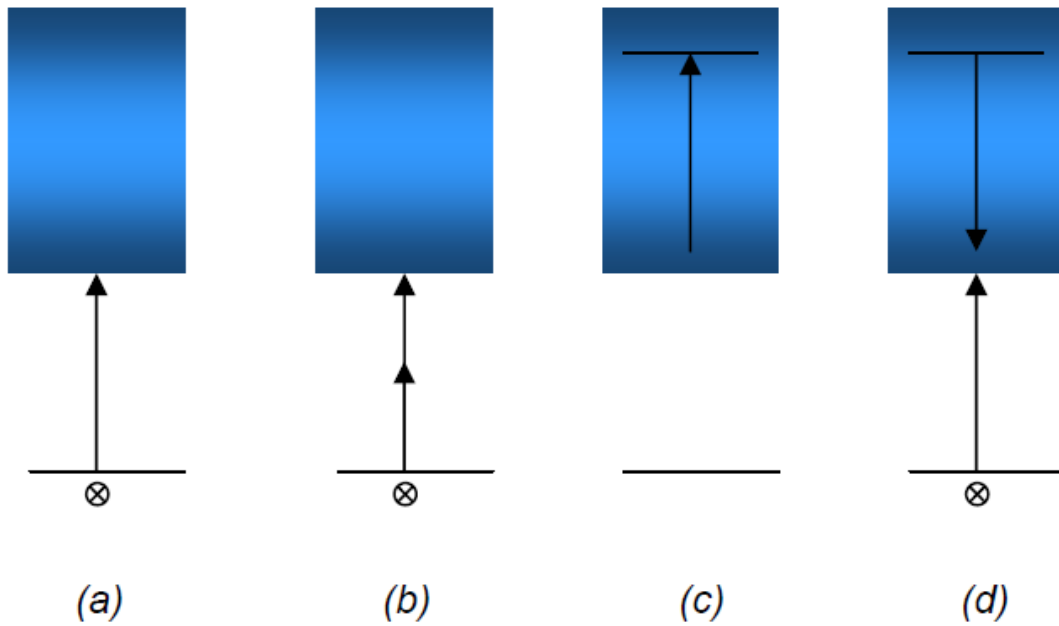
Η απορρόφηση της ακτινοβολίας laser από ένα στερεό μπορεί να οδηγήσει στην τροποποίηση της επιφάνειας του στερεού προκαλώντας λιώσιμο και επαναστερεοποίηση του, η εξάχνωση του υλικού. Στο παρελθόν έχει μελετηθεί η αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας laser με την ύλη, σε μια μεγάλη γκάμα υλικών όπως τα μέταλλα [68] [69], οι ημιαγωγοί [70] [71] και τα διηλεκτρικά [72].

Η αλληλεπίδραση ακτινοβολίας laser – ύλης εξαρτάται από ένα πλήθος παραγόντων εκ των οποίων είναι οι παράμετροι της δέσμης laser, όπως το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, η ένταση της δέσμης, η διάρκεια του παλμού, η χωρική και χρονική συμφωνία, η πόλωση κ.α. Επίσης εξαρτάται από τις φυσικές και χημικές ιδιότητες του ακτινοβολουμένου υλικού, όπως ο συντελεστής απορρόφησης του υλικού, η θερμική διάχυση κ.α. Τέλος εμφανίζει εξάρτηση και από τις συνθήκες που επικρατούν στον περιβάλλοντα του υλικού χώρο, όπως η ύπαρξη η μη κενού και η παρουσία η μη, κάποιου αντιδρώντος μέσου.

3.4.1) Αρχικές διαδικασίες.

Το κλειδί για κάθε δομική τροποποίηση ενός υλικού μέσω της ακτινοβολίας του με ένα laser, είναι η εναπόθεση συγκεκριμένου ποσού ενέργειας στην επιφάνεια του υλικού. Το είδος της επαγόμενης τροποποίησης θα εξαρτάται από το συνολικό ποσό της ενέργειας που εναποτίθεται στην επιφάνεια του υλικού, καθώς επίσης και από τη χωρική και χρονική κατανομή της ενέργειας της δέσμης laser [73].

Η πρωταρχική αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας laser με το υλικό είναι η διέγερση των ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια του υλικού απορροφούν τα φωτόνια που συνιστούν την δέσμη laser και διεγείρονται προς ανώτερες ενεργειακές στάθμες. Στο σχήμα που ακολουθεί περιγράφονται οι τέσσερις βασικές διαδικασίες της οπτικής διέγερσης των ηλεκτρονίων σε έναν ημιαγωγό.



Σχήμα 3.8: Διέγερση των ηλεκτρονίων σε έναν ημιαγωγό από τους παλμούς ενός laser: (a) διέγερση μέσω ενός φωτονίου, (b) διέγερση μέσω πολλών φωτονίων, (c) απορρόφηση φωτονίου από ελεύθερο φορέα, (d) ιονισμός μέσω σύγκρουσης.

Τα ηλεκτρόνια μπορούν να μεταπηδήσουν από τη ζώνη σθένους στη ζώνη αγωγιμότητας μέσω απορρόφησης ενός ή πολλαπλών φωτονίων [σχήμα 3,8 (a) και (b) αντίστοιχα]. Επίσης ηλεκτρόνια της ζώνης αγωγιμότητας μπορούν να απορροφήσουν μερικά φωτόνια και να πραγματοποιήσουν ενδοζωνικές μεταβάσεις, μεταπηδώντας διαδοχικά προς ανώτερες ενεργειακές στάθμες της ζώνης αγωγιμότητας [σχήμα 3,8 (c)]. Η πιθανότητα να πραγματοποιηθούν οι δύο τελευταίες διαδικασίες [(b) και (c)] αυξάνεται με την αύξηση της έντασης της δέσμης. Επίσης για μια δεδομένη ροή laser ένας στενός χρονικά παλμός, ευνοεί τη διέγερση των ηλεκτρονίων μέσω πολλαπλών φωτονίων, αφού η πιθανότητα μη γραμμικής απορρόφησης αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της έντασης της δέσμης [73].

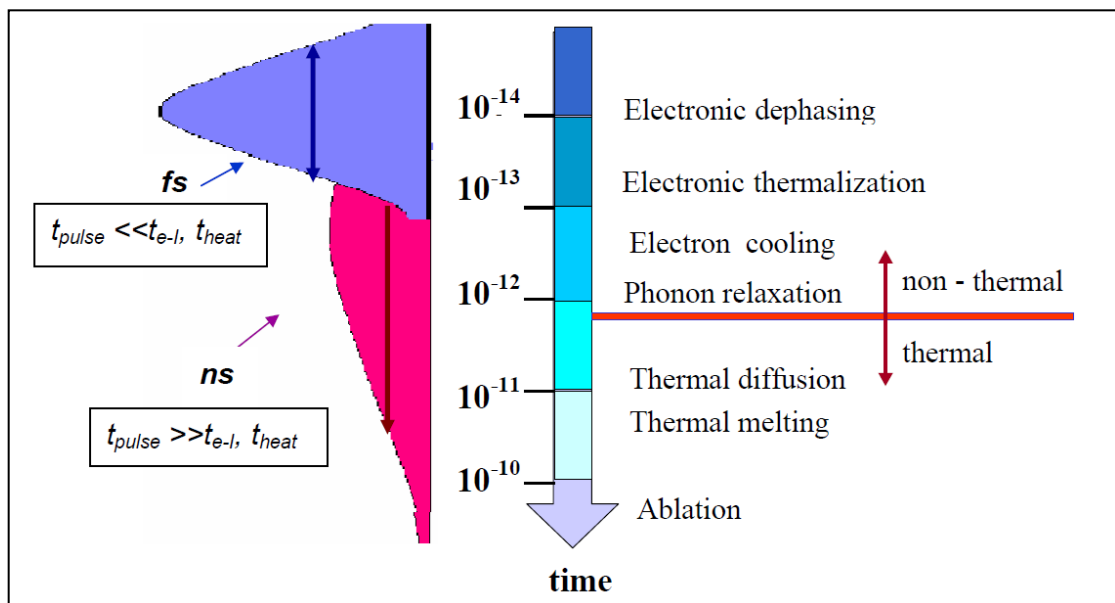
Στην περίπτωση όπου η ζώνη αγωγιμότητας έχει επαρκή πυκνότητα ελεύθερων φορέων, τότε ένα ηλεκτρόνιο μπορεί μέσω απορρόφησης μερικών φωτονίων, να προωθηθεί σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες και να αποκτήσει ενέργεια μεγαλύτερη από αυτήν του ενεργειακού χάσματος. Σε αυτή την περίπτωση μπορεί να συγκρουσθεί με ένα εντοπισμένο ηλεκτρόνιο της ζώνης σθένους και να του προσφέρει αρκετή ενέργεια, ώστε αυτό να μεταπηδήσει στη ζώνη αγωγιμότητας,

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

λαμβάνοντας χώρα ο ιονισμός σύγκρουσης. Εάν η ένταση της δέσμης είναι αρκετά υψηλή, η διαδικασία αυτή εννοείται και σε συνδυασμό με την αύξηση της διέγερσης μέσω πολλαπλών φωτονίων, μπορεί να οδηγήσει σε οπτικό σπάσιμο (optical breakdown) του υλικού, το οποίο παράγει πλάσμα [74].

3.4.2) Δευτερεύουσες διαδικασίες.

Την αρχική διέγερση των ηλεκτρονίων ακολουθεί η ηρεμία και κατά συνέπεια η εναπόθεση της ενέργειάς τους, η οποία ανακατανέμεται μέσω ενός αριθμού διαδικασιών που οδηγούν στην τελική δομική τροποποίηση του υλικού. Η χρονική κλίμακα αυτής της αλληλουχίας διεργασιών παρουσιάζεται στο σχήμα 3,9.



Σχήμα 3.9: Η χρονική κλίμακα των δευτερευουσών διαδικασιών σε σύγκριση με την διάρκεια παλμού σε FWHM για παλμούς χρονικής διάρκειας nsec (ροζ) και fsec (γαλάζιο).

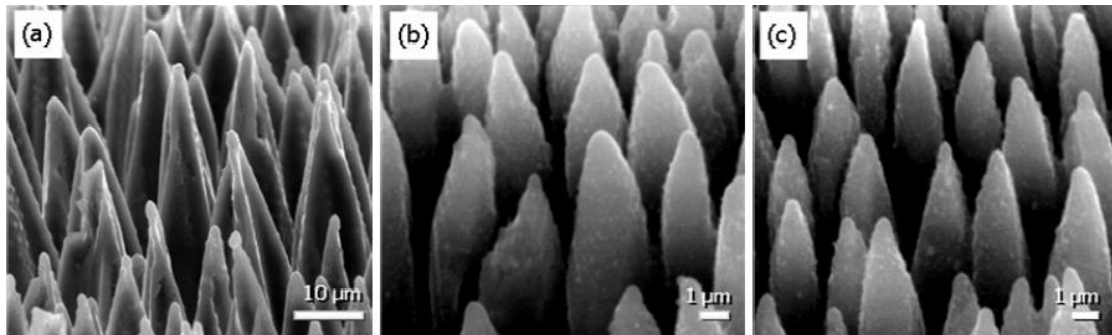
Κατά την αρχική διαδικασία όπου λαμβάνει χώρα η διέγερση των ηλεκτρονίων, το υλικό εμφανίζει μια μικρή πόλωση η οποία καταστρέφεται κατά την αλλαγή φάσης των ηλεκτρονίων σε χρόνο 10^{-14} sec [75]. Η αρχική κατανομή των διεγερμένων ενεργειακών καταστάσεων μεταβάλλεται ταχέως λόγω των

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ηλεκτρονίων, με συνέπεια να καθιερώνεται μια ψευδο – ισορροπία μεταξύ των ηλεκτρονίων σε χρόνο 10^{-13} sec. Μετά την καθιέρωση της κατάστασης ψευδο – ισορροπίας, τα ηλεκτρόνια ηρεμούν μέσω εκπομπής φωνονίων σε χρόνους μεταξύ 10^{-13} και 10^{-12} sec. Το τελικό στάδιο των μη θερμικών διαδικασιών, είναι η ανακατανομή των φωνονίων (phonon relaxation) σε όλη τη ζώνη Brillouin.

Οι διαδικασίες που ακολουθούν την ανακατανομή των φωνονίων είναι θερμικής φύσεως. Ως εκ τούτου ακολουθεί η διάχυση της θερμότητας από την επιφάνεια του υλικού προς το εσωτερικό του, η οποία πραγματοποιείται στο χρόνο των 10^{-11} sec. Εάν η ένταση του παλμού laser είναι αρκετά υψηλή, ώστε να ξεπερνά το κατώφλι τήξης του υλικού, λαμβάνει χώρα η τήξη του υλικού. Τέλος στο χρόνο των 10^{-10} sec, λαμβάνει χώρα η θερμική εξάχνωση του υλικού.

Στη χρονική στιγμή των 10^{-12} δευτερολέπτων υπάρχει μια διαχωριστική γραμμή, η οποία διαχωρίζει τις δευτερεύουσες διαδικασίες σε θερμικές και μη θερμικές.

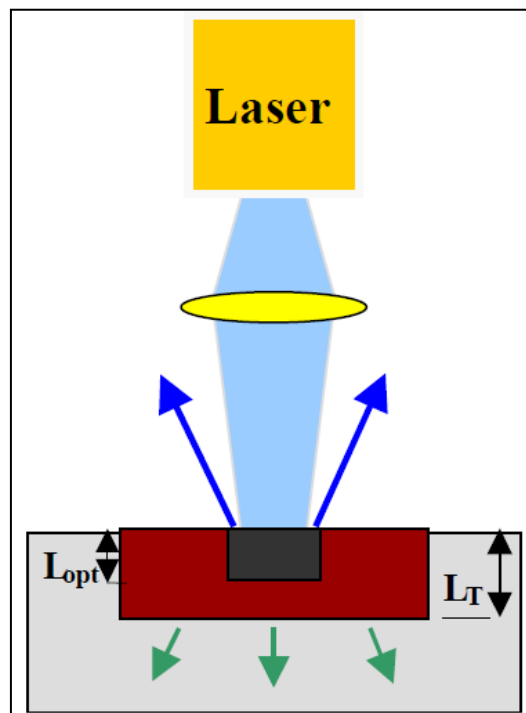


Σχήμα 3.10: Εικόνες SEM υπό γωνία σε μικροκωνικές δομές που σχηματίστηκαν πάνω σε υπόστρωμα πυριτίου με (a) laser nsec, (b) laser psec, (c) laser υπό – psec [49].

Στην περίπτωση όπου η χρονική διάρκεια των παλμών laser είναι μεγαλύτερη από psec, τότε οι μηχανισμοί που οδηγούν στη δομική τροποποίηση του υλικού είναι κυρίως θερμικής φύσεως, γιατί λαμβάνουν χώρα σε χρονική κλίμακα μεγαλύτερη από psec. Στην αντίθετη περίπτωση, όπου γίνεται χρήση παλμών laser χρονικής διάρκειας

Κεφάλαιο 3: Κατασκευή μικροκωνικών δομών με Laser

της τάξης των fsec, η διάρκεια του παλμού είναι μικρότερη από το χρόνο εναπόθεσης της ενέργειας των ηλεκτρονίων στο κρυσταλλικό πλέγμα, με αποτέλεσμα οι μηχανισμοί μη θερμικής φύσεως να λαμβάνουν χώρα πριν από τις θερμικές διαδικασίες, και ως εκ τούτου να οδηγούν σε διαφορετικές δομικές τροποποιήσεις στην επιφάνεια του υλικού (σχήμα 3,10).



Σχήμα 3.11: Η απορρόφηση της ακτινοβολίας laser (μαύρη περιοχή) και η διάχυση της θερμότητας στο υπόλοιπο υλικό (κόκκινη περιοχή).

Όταν ένα υλικό ακτινοβολείται από μια δέσμη laser, τότε η ακτινοβολία διεισδύει και απορροφάται από μια περιοχή, η οποία καλείται περιοχή οπτικής διείσδυσης (μαύρη περιοχή). Το μήκος οπτικής διείσδυσης L_{opt} είναι αντιστρόφως ανάλογο με τον συντελεστή απορρόφησης a :

$$L_{opt} = a^{-1} \quad (3,23)$$

Η θερμότητα που μεταβιβάζεται στην περιοχή οπτικής διείσδυσης διαχέεται πέρα από αυτήν, προς το εσωτερικό του υλικού, σε ένα βάθος το οποίο καλείται μήκος διάχυσης θερμότητας και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$L_{th} = \sqrt{2D_{th}t} \quad (3,24)$$

όπου t η χρονική διάρκεια του παλμού και D_{th} η θερμική διάχυση η οποία δίνεται από τη σχέση:

$$D_{th} = \frac{K}{\rho C_v} \quad (3,25)$$

όπου ρ η πυκνότητα του δείγματος, όπου K η θερμική αγωγιμότητα και C_v η ειδική θερμοχωρητικότητα. Από τα παραπάνω προκύπτει το συμπέρασμα ότι οι μεγάλης χρονικής διάρκειας παλμοί, ευνοούν τα φαινόμενα θερμικής διάχυσης, ενώ η οπτική διείσδυση εξαρτάται από το μήκος κύματος της προσπίπτουσας ακτινοβολίας.

3.5) Επιφανειακά κύματα (Capillary waves).

Τα επιφανειακά κύματα δημιουργούνται πάνω στη διεπιφάνεια αέρα – υγρού πυριτίου υπό συνθήκες υψηλής ροής ενέργειας. Εάν το επιφανειακό κύμα δεν έχει εξασθενήσει πλήρως πριν την επαναστερεοποίηση της επιφάνειας του πυριτίου, τότε ένα μόνιμο κύμα παραμένει “τυπωμένο” πάνω στην επιφάνεια του υλικού [71]. Το μήκος κύματος του επιφανειακού κύματος δίνεται από την παρακάτω σχέση:

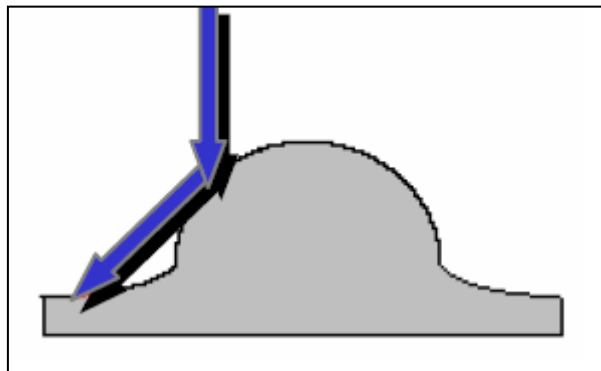
$$\lambda_c = \left[\frac{ah}{\rho} \right]^{\frac{1}{4}} (2\pi T_c) \quad (3,26)$$

όπου a η σταθερά επιφανειακής τάσης, της διεπιφάνειας αέρα – υγρού πυριτίου, h το πάχος του υγρού, ρ η πυκνότητα του υγρού και T_c η περίοδος του επιφανειακού κύματος.

Η περιοδικά μη ομογενής εναπόθεση ενέργειας πάνω στην επιφάνεια του υλικού οδηγεί στη δημιουργία των επιφανειακών κυμάτων, λόγω κινήσεων του υγρού πυριτίου από θερμότερες προς ψυχρότερες περιοχές, μέσω μιας κλιμακωτής επιφανειακής τάσης [76]. Στην περίπτωση μη ομογενούς ενεργειακής εναπόθεσης, ένα άλλο είδος κυματοειδούς μορφής που μπορεί να σχηματιστεί στην επιφάνεια του υλικού, οφείλεται στην εξάχνωση της ύλης από τις θερμότερες περιοχές της επιφάνειας του υλικού.

3.6) Μηχανισμός ανάπτυξης ακίδων πυριτίου.

Η ανάπτυξη των μικροκωνικών δομών στο πυρίτιο μέσω laser, βασίζεται στην στοχευμένη απομάκρυνση υλικού από το προς επεξεργασία δείγμα. Τα επιφανειακά κύματα που έχουν προκύψει από την επαναστεροποίηση του πυριτίου, προκαλούν ανομοιογένεια ως προς την απορρόφηση της ακτινοβολίας laser. Η δημιουργία των μικροκωνικών δομών οφείλεται στην αύξηση της ανακλαστικότητας της ακτινοβολίας από τις ακίδες, με την αύξηση της γωνίας πρόσπτωσης (σχήμα 3,12) [77] [78].



Σχήμα 3.12: Ανάκλαση της ακτινοβολίας σε μια προεξοχή και απορρόφηση της στις ενδοκωνικές περιοχές.

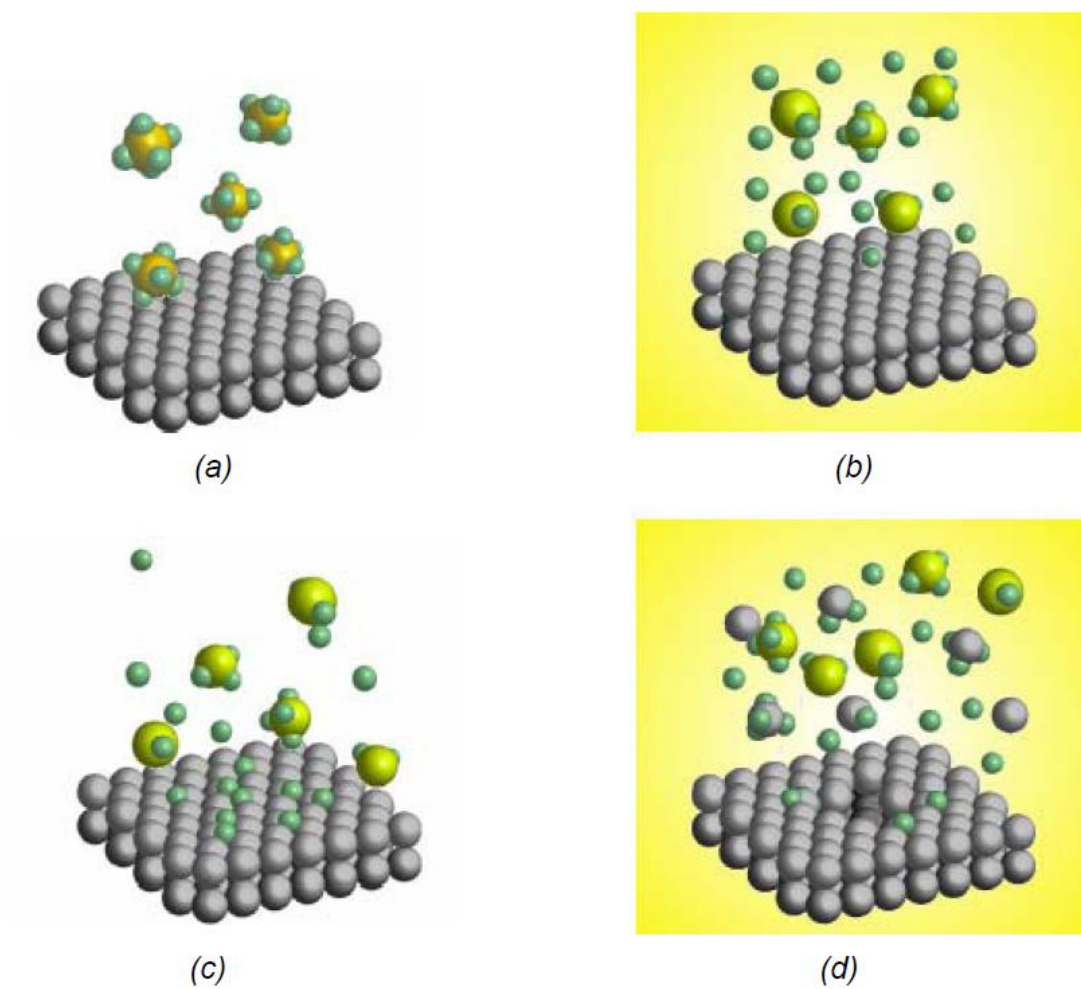
Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση υλικού μόνο από τις ενδοκωνικές περιοχές και ως εκ τούτου τη δημιουργία των κωνικών ακίδων, αφού η ροή της

ακτινοβολίας laser αυξάνεται στις περιοχές μεταξύ των κόνων, λόγω της αυξημένης ανακλαστικότητας στα 'όρη' (σχήμα 3,12).

3.7) Χημική εγχάραξη επαγόμενη από Laser.

Η ανάπτυξη μικροκωνικών δομών στην επιφάνεια ενός υλικού και ιδιαίτερα του πυριτίου, μέσω χημικής εγχάραξης επαγόμενης από laser, απαιτεί την ύπαρξη ενός ενεργού περιβάλλοντος μέσου, το οποίο είναι το εξαφθοριούχο θείο (SF_6). Το SF_6 είναι αέριο και εμφανίζει μεγάλη σταθερότητα σε θερμοκρασία δωματίου μη αντιδρώντας χημικά με το πυρίτιο. Στην αντίθετη περίπτωση όπου θερμανθεί, περίπου στους $1000\text{ }^\circ\text{C}$, χημικές αντιδράσεις μεταξύ του SF_6 και του πυριτίου μπορούν να λάβουν χώρα.

Με τη χρήση ενός laser CO_2 , το εξαφθοριούχο θείο μπορεί να διεγερθεί σε ανώτερες ενεργειακές καταστάσεις ταλαντώσεων, μέσω απορρόφησης πολλαπλών φωτονίων. Αυτό οδηγεί στην αποσύνθεση του SF_6 δημιουργώντας το πτητικό παράγωγο SF_5 και μια ρίζα φθορίου (F). Το SF_5 με τη σειρά του αποσυντίθεται στο πτητικό παράγωγο SF_4 και σε άλλη μια ρίζα φθορίου. Οι ρίζες φθορίου επικάθονται πάνω στο πυρίτιο και αντιδρούν χημικά με αυτό παράγοντας το SiF_4 , το οποίο και εγκαταλείπει την επιφάνεια του υλικού, όντας πτητικό. Η διαδικασία αυτή η οποία υποβοηθάται από την αυξημένη ροή της ακτινοβολίας laser στις ενδοκωνικές περιοχές, λόγω των ανακλάσεων της στους κώνους, οδηγεί στην δημιουργία μικροκωνικών ακίδων στην επιφάνεια του πυριτίου (σχήμα 3.13) [79].



Σχήμα 3.13: Η διαδικασία αποσύνθεσης του αρχικά αδρανούς αερίου SF_6 προς τα παράγωγά του και η διαδικασία παραγωγής των μικροκωνικών δομών μέσω της απελευθέρωσης του αερίου SiF_4 .

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει η περιγραφή της πειραματικής διάταξης, καθώς επίσης και η περιγραφή των μεθόδων παρασκευής των προς μέτρηση δειγμάτων. Επιπρόσθετα θα παρουσιαστούν και θα αναλυθούν τα αποτελέσματα της εκπομπής πεδίου, από δισδιάστατες και τρισδιάστατες καθόδους οξειδίου του γραφενίου.

4.1) Προετοιμασία των υποστρωμάτων πυριτίου και η εναπόθεση των φύλλων RGO στο Si.

Τα τελευταία χρόνια, η ερευνητική προσπάθεια έχει επικεντρωθεί στον σχεδιασμό και την κατασκευή καθόδων ψυχρής εκπομπής πεδίου, οι οποίες εμφανίζουν μικρό πεδίο κατωφλιού για την έναρξη της εκπομπής ηλεκτρονίων, υψηλά ρεύματα εκπομπής και αυξημένη αντοχή σε συνθήκες υψηλού κενού.

Τα φύλλα RGO και το flower graphene, τοποθετήθηκαν πάνω σε δύο είδη υποστρωμάτων: σε επίπεδα υποστρώματα πυριτίου και σε υποστρώματα πυριτίου τα οποία εμφανίζουν μικροκωνικές δομές στην επιφάνειά τους αντίστοιχα. Η εναπόθεση των φύλλων RGO πάνω στο υπόστρωμα πυριτίου, πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο της επίσταξης (drop casting). Η μέθοδος drop casting είναι μια εξαιρετικά απλή και οικονομική τεχνική, πλην όμως εμφανίζει ανομοιογένειες στο πάχος του στρώματος

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

που εναποτίθεται πάνω στο υπόστρωμα, γεγονός το οποίο μπορεί να επηρεάσει τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου.

Οι μικροκωνικές δομές στο πυρίτιο, οι οποίες βελτιστοποιούν τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου, δημιουργήθηκαν με τη χρήση ενός laser, τα χαρακτηριστικά του οποίου αναφέρονται επιγραμματικά στον παρακάτω πίνακα:

Χαρακτηριστικά του Laser	
Όνομα Μοντέλου	Ti : Sapphire
Χρονική διάρκεια παλμού	200 fsec
Μήκος κύματος ακτινοβολίας	800 nm
Χρονική απόσταση παλμών	1 msec
Πυκνότητα ενέργειας δέσμης	2 Joule/cm ²

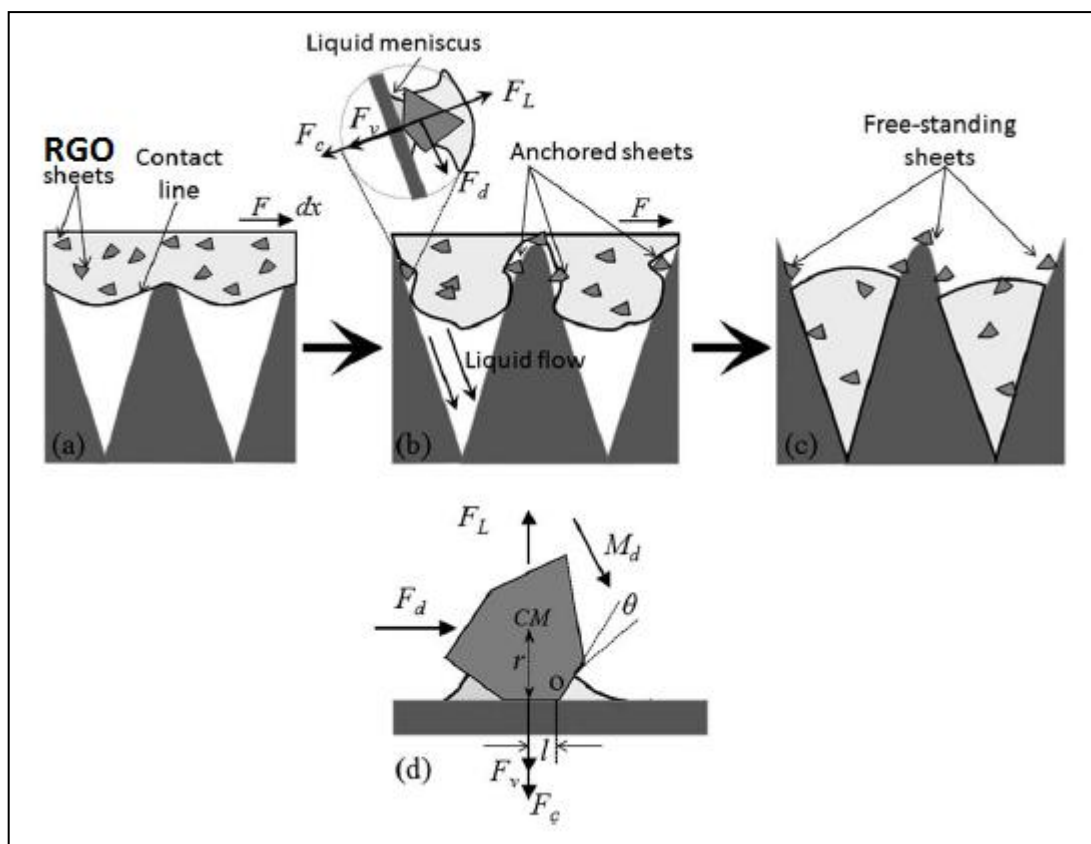
Πίνακας 4.1: Τα χαρακτηριστικά του laser που χρησιμοποιήθηκε για την εγχάραξη των ακίδων στο υπόστρωμα πυριτίου.

Στα υποστρώματα πυριτίου εναποτέθηκαν είτε διαλύματα RGO, είτε σύνθετα διαλύματα RGO με πολυμερές P3HT (poly-3hexylthiophene), σε διάφορες συγκεντρώσεις. Τα φύλλα RGO που εναποτέθηκαν στα υποστρώματα χωρίς τη χρήση του πολυμερούς, προσανατολιζόνταν ως επί το πλείστον σε διευθύνσεις οριζόντιες ως προς την επιφάνεια του υποστρώματος, με συνέπεια να επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου. Αντιθέτως η χρήση του πολυμερούς οδηγούσε σε κάθετο προσανατολισμό των φύλλων RGO, ως προς την επιφάνεια του υποστρώματος, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο λόγος διάστασης (ύψος / πάχος φύλλου RGO) και να βελτιστοποιούνται τα αποτελέσματα της εκπομπής πεδίου. Σε αυτό το σημείο πρέπει να αναφερθεί ότι τα φύλλα RGO εμφανίζουν έναν εξαιρετικό λόγο διάστασης β, λόγω του πολύ μικρού πάχους τους και ως εκ τούτου αποτελούν έναν εξαιρετικό εκπομπό πεδίου.

Η μορφολογία των δειγμάτων εξετάστηκε με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (FESEM JEOL – JSM7000F), πριν και μετά την πειραματική διαδικασία της εκπομπής πεδίου. Οι εικόνες SEM έδειξαν ότι καμία εμφανής καταστροφή δεν υπήρχε στο δείγμα μετά την πειραματική διαδικασία.

4.1.1) Ο ρόλος του πολυμερούς Ρ3ΗΤ.

Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο τα φύλλα RGO επικάθονται πάνω σε μικροκωνικές δομές πυριτίου και προσανατολίζονται κάθετα, όταν το διάλυμα RGO – πολυμερούς τοποθετείται πάνω στο υπόστρωμα με τη μέθοδο drop casting.



Σχήμα 4.1: Σχηματική αναπαράσταση του τρόπου επικάθισης του διαλύματος RGO – πολυμερούς πάνω στο υπόστρωμα πυριτίου, πάνω στην επιφάνεια του οποίου έχουν χαραχθεί μικροκωνικές δομές μέσω laser. Στην εικόνα (c) παρατηρείται πως τα φύλλα RGO προσανατολίζονται κάθετα σε σχέση με την οριζόντιο [55].

Στην εικόνα (a) παρατηρείται ότι το διάλυμα εισχωρεί γρηγορότερα στον αέρα λόγω της αυξημένης υδροφοβικότητας, σε σχέση με αυτήν που εμφανίζει το πυρίτιο. Λόγω του υγρού μηνίσκου μεταξύ του υποστρώματος (εικόνα b) και του φύλλου RGO, αναπτύσσονται σε μεγαλύτερο ποσοστό δυνάμεις Van der Waals F_v (και σε

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

πολύ μικρότερο ποσοστό τριχοειδής δυνάμεις F_c), οι οποίες προκαλούν την προσκόλληση του φύλλου RGO στο υπόστρωμα, καθώς επίσης και τον κάθετο προσανατολισμό τους ως προς την οριζόντιο (άξονας χ). Τέλος στην εικόνα (c) παρατηρείται η πλήρης εισχώρηση του διαλύματος στις ενδοκωνικές περιοχές, όπου στη συνέχεια στεγνώνει και στερεοποιείται.

Στην εικόνα (d) παρατηρείται το κέντρο μάζας του φύλλου RGO, καθώς επίσης και οι δυνάμεις και οι ροπές που αναπτύσσονται πάνω στο φύλλο. Η δύναμη F_d είναι η δύναμη η οποία ασκείται από το διάλυμα στο φύλλο RGO και μπορεί να το παρασύρει, αποτρέποντας την προσκόλλησή του στο υπόστρωμα. Η ροπή M_d μπορεί να προκαλέσει την κύλιση του φύλλου RGO πάνω στο υπόστρωμα, ενώ η δύναμη F_L είναι η δύναμη άνωσης που ασκείται στο φύλλο RGO, λόγω του υγρού διαλύματος. Εάν οι δυνάμεις προσκόλλησης είναι μεγαλύτερες από την συνισταμένη των υπολοίπων δυνάμεων, τότε το φύλλο RGO θα προσκολληθεί πάνω στο υπόστρωμα και θα προσανατολιστεί κάθετα. Στην αντίθετη περίπτωση θα παρασυρθεί από το διάλυμα, όπως συμβαίνει με τα υπόλοιπα φύλλα RGO που φαίνονται στο σχήμα. Οι δυνάμεις Van der Waals δίνονται από την παρακάτω σχέση:

$$F_v = \frac{AC_w}{z_0} \quad (4,1)$$

όπου A η σταθερά Hamaker, C_w γεωμετρική σταθερά που εξαρτάται από το σχήμα του φύλλου RGO και z_0 η απόσταση μεταξύ του φύλλου RGO και της επιφάνειας του υποστρώματος.

Τέλος θα πρέπει να αναφερθεί ότι το πολυμερές P3HT εμφανίζει υψηλές τιμές θερμικής αγωγιμότητας και απάγει την θερμότητα από την επιφάνεια της καθόδου με αποτέλεσμα να λειτουργεί προστατευτικά και να αποτρέπει την καταστροφή της.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

4.2) Αναγωγή του GO προς RGO.

Η παρασκευή των διαλυμάτων RGO πραγματοποιήθηκε στο πανεπιστήμιο της Πάτρας, ενώ η παρασκευή των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε από μια ομάδα ερευνητών του Ιδρύματος Τεχνολογίας και Έρευνας (I.T.E.), καθώς επίσης και από το Εργαστήριο Υλικών του ΤΕΙ Κρήτης. Για την αναγωγή του GO προς RGO, χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές μέθοδοι:

A) Η θερμική αναγωγή, με τα αντίστοιχα δείγματα να χαρακτηρίζονται ως TR.

B) Η χημική αναγωγή χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήριο το υδροξύλιο του καλίου, με τα αντίστοιχα δείγματα να χαρακτηρίζονται ως KOH.

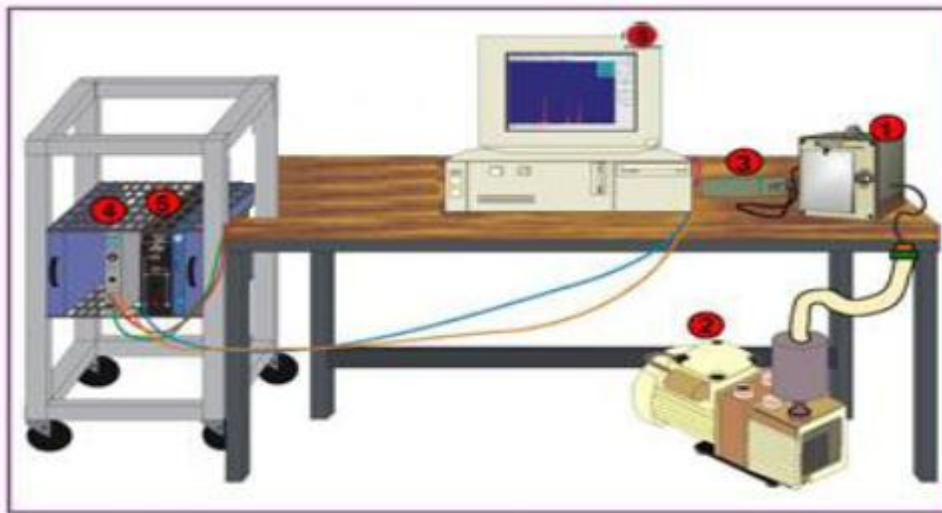
Γ) Η χημική αναγωγή χρησιμοποιώντας ως αντιδραστήριο το υδροξύλιο του νατρίου, με τα αντίστοιχα δείγματα να χαρακτηρίζονται ως NaOH.

Το GO το οποίο ανάχθηκε θερμικά τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 200 °C υπό συνθήκες κενού και παρέμεινε εκεί για μια ώρα. Η χημική αναγωγή του GO με αντιδραστήριο το υδροξύλιο του καλίου πραγματοποιήθηκε σε ένυδρο διάλυμα KOH περιεκτικότητας 1 M, το οποίο στη συνέχεια φιλτραρίστηκε. Αντίστοιχα η χημική αναγωγή του GO με αντιδραστήριο το υδροξύλιο του νατρίου, πραγματοποιήθηκε σε ένυδρο διάλυμα NaOH περιεκτικότητας $5 \cdot 10^{-2}$ M, το οποίο εν συνεχεία φιλτραρίστηκε μέσω μιας πολυκαρβονικής μεμβράνης (polycarbonate membrane) με πόρους μεγέθους 400 nm. Το υλικό που επικάθισε πάνω στην πολυκαρβονική μεμβράνη χαρακτηρίστηκε ως NaOH Sample 1. Το υλικό που πέρασε μέσα από την πολυκαρβονική μεμβράνη φιλτραρίστηκε εκ νέου μέσω μιας μεμβράνης τύπου Teflon (PTFE), με μέγεθος πόρων 400 nm. Το μαύρο υλικό που επικάθισε πάνω στην μεμβράνη Teflon, χαρακτηρίστηκε ως NaOH Sample 2. Η διαφορά μεταξύ του NaOH Sample 1 και του Sample 2, έγκειται στο γεγονός ότι τα φύλλα RGO του Sample 2 είναι πολύ μικρότερα από αυτά του Sample 1.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

4.3) Πειραματική διάταξη για τη μέτρηση εκπομπής πεδίου.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ψυχρής εκπομπής πεδίου από τρισδιάστατες καθόδους οξειδίου του γραφενίου, χρησιμοποιήθηκε η πειραματική διάταξη που απεικονίζεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 4.2: Η πειραματική διάταξη στο εργαστήριο του Ινστιτούτου Ηλεκτρονικής δομής και Laser στο ΙΤΕ.

Τα αριθμημένα όργανα της πειραματικής διάταξης είναι τα εξής:

1) Θάλαμος υψηλού κενού, θωρακισμένος από εξωτερικά ηλεκτρικά πεδία μέσω κλωβού Faraday.

2) Μηχανική αντλία κενού.

3) Μηχανισμός ελέγχου κίνησης της ανόδου.

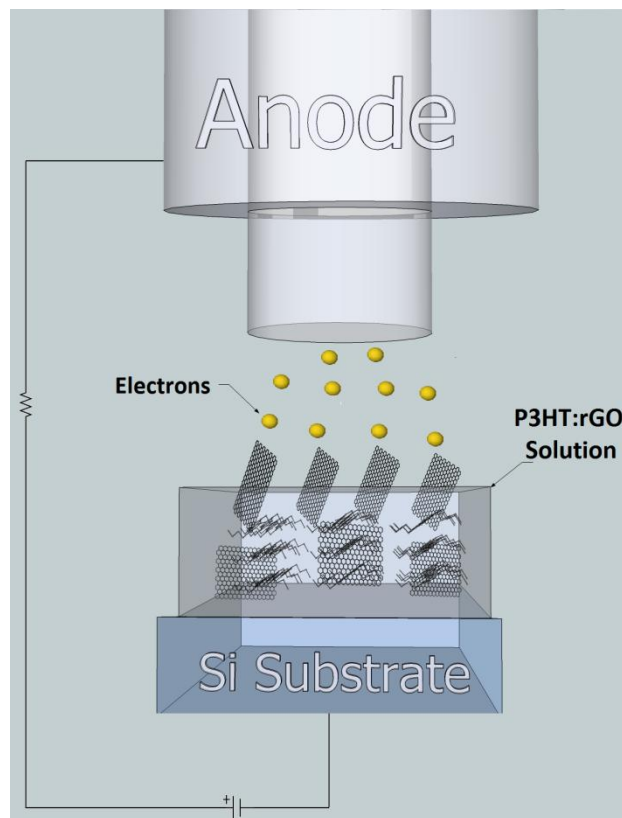
4) Όργανο το οποίο ρυθμίζει την τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου.

5) Αμπερόμετρο για τη μέτρηση της έντασης του ρεύματος.

6) Υπολογιστής για το συντονισμό των οργάνων (οργάνου ρύθμισης της τάσης και αμπερομέτρου) και τη λήψη και οργάνωση των αρχείων στα οποία είναι αποθηκευμένες οι μετρήσεις.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν διαδοχικά στο θάλαμο υψηλού κενού, ο οποίος αντλούνταν αρχικά από μια μηχανική αντλία κενού μέχρι η πίεση στο θάλαμο να φθάσει τα 10^{-2} Torr. Στη συνέχεια η μηχανική αντλία απομονωνόταν και έμπαινε σε λειτουργία η αντλία διαχύσεως, η οποία αντλούσε με τη σειρά της τον αέρα από το θάλαμο μέχρι την επίτευξη πίεσεως $3 \cdot 10^{-6}$ Torr. Μέσα στο θάλαμο κενού υπήρχε ο μηχανισμός ελέγχου της απόστασης της ανόδου, ο οποίος ρύθμιζε την απόσταση από το εκάστοτε δείγμα. Η απόσταση ρυθμιζόταν στα 200 μm , αν και προγενέστερα πειράματα έδειξαν ότι τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου δεν επηρεάζονται σημαντικά από την απόσταση μεταξύ της ανόδου και του δείγματος, αφού το τοπικό πεδίο στην επιφάνεια του δείγματος παραμένει σταθερό [63].



Σχήμα 4.3: Η διάταξη της ανόδου – καθόδου μέσα στο θάλαμο υψηλού κενού [63].

Στο παραπάνω σχήμα φαίνεται η διάταξη ανόδου – καθόδου μέσα στον θάλαμο υψηλού κενού. Τα δείγματα (κάθοδοι), είναι τοποθετημένα πάνω σε μια μεταλλική πλάκα η οποία είναι γειωμένη, ενώ η μεταλλική πλάκα είναι τοποθετημένη με τη σειρά της πάνω σε πλεξίγκλας και ως εκ τούτου είναι μονωμένη. Το μοντέλο

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

του μηχανισμού ελέγχου κίνησης της ανόδου που χρησιμοποιήθηκε, είναι το 8SMC1-USBh και συνδεόταν με έναν δεύτερο υπολογιστή.

Όπως προαναφέρθηκε, οι μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή ο οποίος κατέγραφε τα πειραματικά δεδομένα. Τα προγράμματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν γραμμένα σε γλώσσα QBasic. Ο λόγος που επιλέχθηκε η QBasic ως γλώσσα προγραμματισμού, είναι το γεγονός ότι τα προγράμματα θα πρέπει να μπορούν να υλοποιήσουν το πρωτόκολλο GPIB (General Purpose Instrument Protocol), για την επικοινωνία του υπολογιστή με το όργανο που ρύθμιζε την τάση μεταξύ ανόδου και καθόδου (PS300 High Voltage Power Supply, της Stanford Research Systems), καθώς επίσης και με το αμπερόμετρο (Model 485 Autoranging Picoammeter). Το αμπερόμετρο προστατεύεται από τυχόν υψηλές τάσεις από έναν περιοριστή MOSFET.

Το πρόγραμμα του υπολογιστή ανέβαζε την τάση, με μεταβλητό βήμα (συνήθως 10 Volt), μέχρι μια ορισμένη τιμή (μέγιστη τα 5000 Volts), η οποία είχε καθοριστεί από το χρήστη, ώστε να αποφευχθεί ο κίνδυνος βραχυκυκλώματος και κατά συνέπεια η καταστροφή της καθόδου (δείγματος). Στη συνέχεια η τάση κατέβαινε πάλι με μεταβλητό βήμα το οποίο διαρκούσε 10 δευτερόλεπτα. Μέσα στα 10 sec ο υπολογιστής λάμβανε 10 τιμές του ρεύματος που αντιστοιχούσαν στην καθορισμένη τάση, εν συνεχεία έβγαζε το μέσο όρο αυτών των μετρήσεων και τον καταχωρούσε στα δεδομένα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβανόταν πέντε φορές, με σκοπό τη λήψη της βέλτιστης μέτρησης εκπομπής πεδίου.

Οι μετρήσεις επεξεργάστηκαν από ένα πρόγραμμα στη γλώσσα προγραμματισμού OriginC. Ο χρήστης έχει τη δυνατότητα να επιλέξει τη θέση που βρίσκονται τα αρχεία με επέκταση (.dat) και να τα επεξεργαστεί όλα μαζί ή το καθένα ξεχωριστά. Για κάθε μέτρηση δημιουργούνται αυτόματα από το πρόγραμμα και σε κοινά γραφήματα, οι καμπύλες της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής συναρτήσει του πεδίου ($J-E$) και ($\log J - \log E$). Επίσης υπολογίζεται και η εξίσωση Fowler – Nordheim για κάθε μέτρηση ξεχωριστά και δημιουργείται η καμπύλη $\ln(J/E^2) - 1/E$. Για τον υπολογισμό της εξίσωσης Fowler – Nordheim θεωρήθηκε ότι το έργο εξόδου του γραφενίου είναι 5 eV, και από την κλίση της ευθείας Fowler – Nordheim μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής ενίσχυσης πεδίου β , καθώς επίσης και η τάση που

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

αντιστοιχεί στο πεδίο κατωφλιού και σηματοδοτεί την έναρξη της ψυχρής εκπομπής πεδίου.

4.4) Αποτελέσματα μετρήσεων εκπομπής πεδίου.

Σε κάθε δείγμα δόθηκε ένα όνομα, με βάση το υπόστρωμα, τη μέθοδο αναγωγής του GO που χρησιμοποιήθηκε και την αναλογία RGO – πολυμερούς του δείγματος. Έτσι για παράδειγμα το δείγμα με κωδική ονομασία Si11, έχει υπόστρωμα πυρίτιο άνευ μικροκωνικών δομών, το RGO που έχει επιστρωθεί επάνω στην επιφάνεια του, προέρχεται από GO το οποίο έχει αναχθεί με χημική αναγωγή μέσω του αντιδραστηρίου NaOH και η περιεκτικότητα RGO – πολυμερούς είναι 20% και 80% αντίστοιχα.

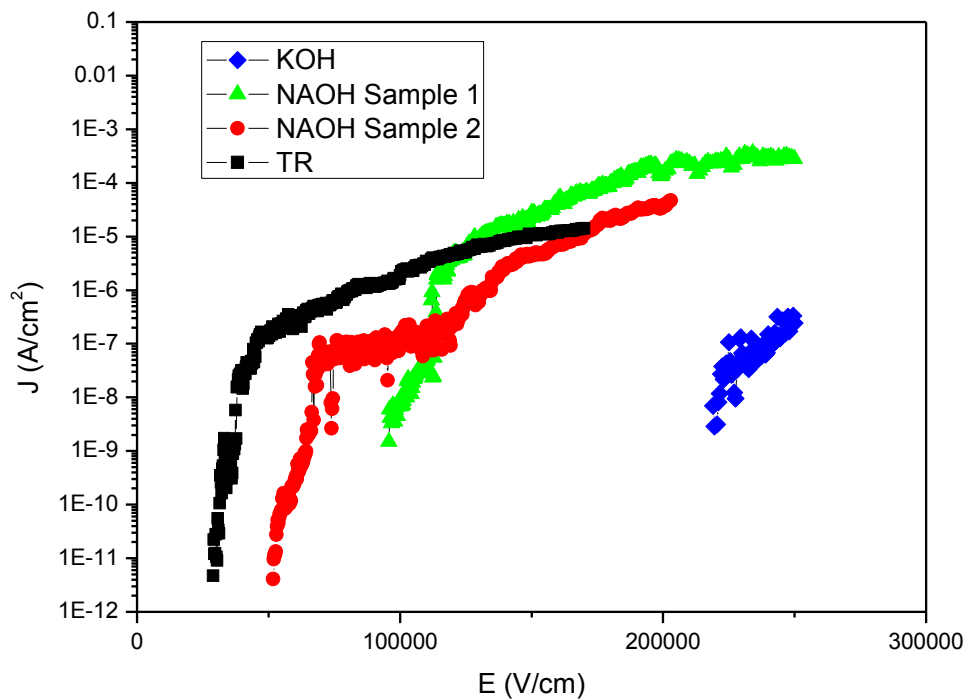
4.4.1) Si11 – Si21 – Si31 – Si41.

Το δείγμα Si11 έχει επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου, το RGO προέρχεται από αναγωγή μέσω του αντιδραστηρίου NaOH (Sample 1) και η αναλογία RGO – πολυμερούς είναι 20% και 80% αντίστοιχα. Αντίστοιχα το δείγμα Si21 έχει επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου, το RGO προέρχεται από αναγωγή μέσω του αντιδραστηρίου NaOH (Sample 2) και η αναλογία RGO – πολυμερούς είναι 20% και 80% αντίστοιχα. Το δείγμα Si31 έχει επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου, το RGO προέρχεται από αναγωγή μέσω του αντιδραστηρίου KOH και η αναλογία RGO – πολυμερούς είναι 20% και 80% αντίστοιχα. Τέλος το δείγμα Si41 έχει επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου, το RGO προέρχεται από θερμική αναγωγή του GO και η αναλογία RGO – πολυμερούς είναι 20% και 80% αντίστοιχα. Στον παρακάτω πίνακα ακολουθούν τα αποτελέσματα των μετρήσεων, ενώ ακολουθούν τα διαγράμματα με τις χαρακτηριστικές καμπύλες J – E σε ημιλογαριθμική κλίμακα και τα διαγράμματα με τις ευθείες Fowler – Nordheim για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

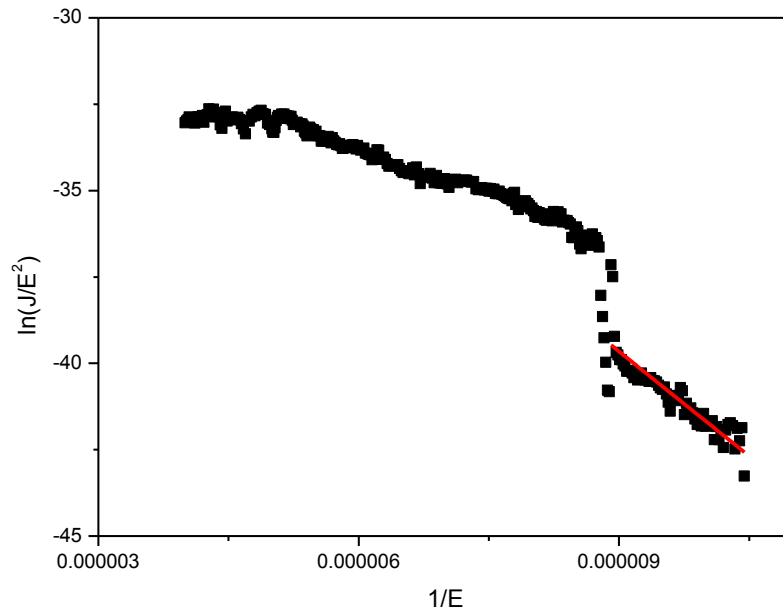
Ονομασία δείγματος	Μέθοδος αναγωγής	Αναλογία RGO πολυμερούς	Υπόστρωμα	Πεδίο κατωφλιού E_{th} (Volt/ μ m)	Συντελεστής ενίσχυσης β
Si11	Χημική αναγωγή με NaOH (Sample 1)	20% RGO 80% P3HT	Επίπεδο Si	9,575	355,62
Si21	Χημική αναγωγή με NaOH (Sample 2)	20% RGO 80% P3HT	Επίπεδο Si	5,175	471,49
Si31	Χημική αναγωγή με KOH	20% RGO 80% P3HT	Επίπεδο Si	21,9	70,53
Si41	Θερμική αναγωγή	20% RGO 80% P3HT	Επίπεδο Si	2,925	1000,6

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου για τα δείγματα με επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου και αναλογία RGO – πολυμερούς 20% και 80% αντίστοιχα.

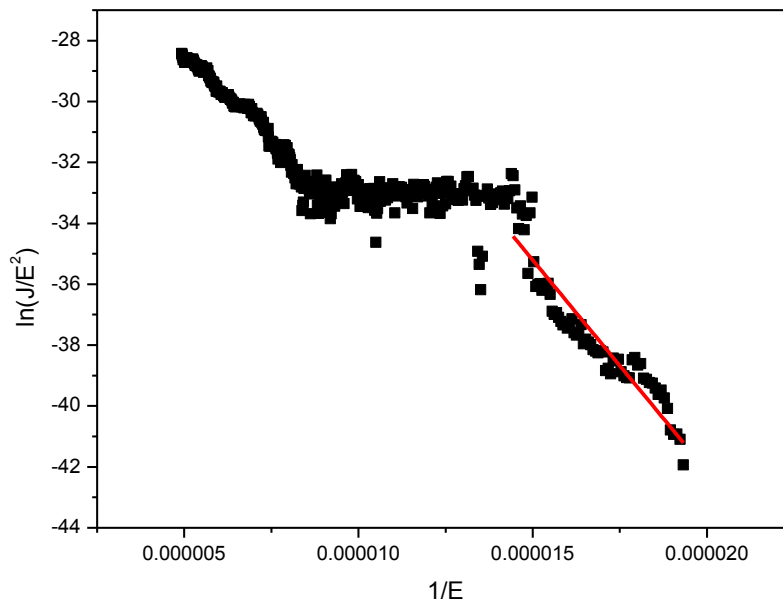


Διάγραμμα 4.1: Οι γραφικές παραστάσεις της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου E , σε ημιλογαριθμική κλίμακα, για τα δείγματα του παραπάνω πίνακα. Η μπλε καμπύλη αντιστοιχεί στο δείγμα Si31, η πράσινη στο Si11, η κόκκινη στο Si21 και η μαύρη στο δείγμα Si41.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

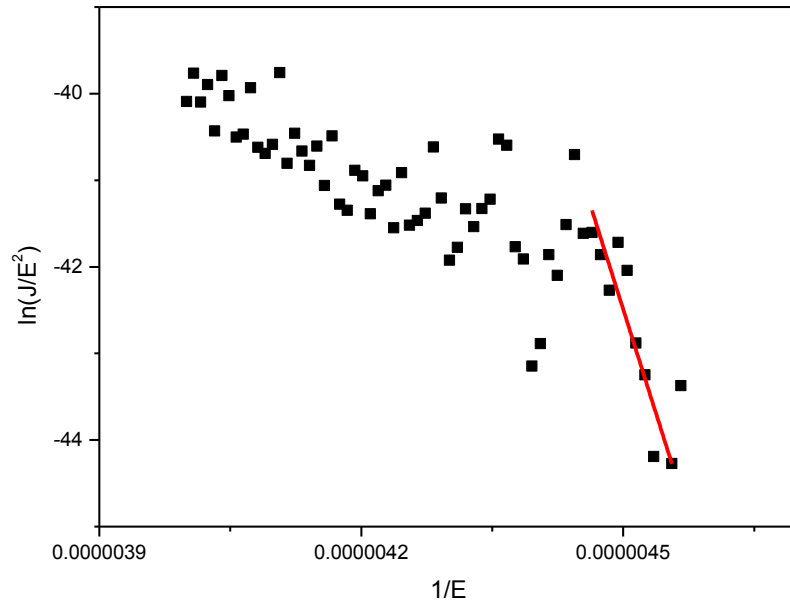


Διάγραμμα 4.2: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si11 (NaOH Sample 1).

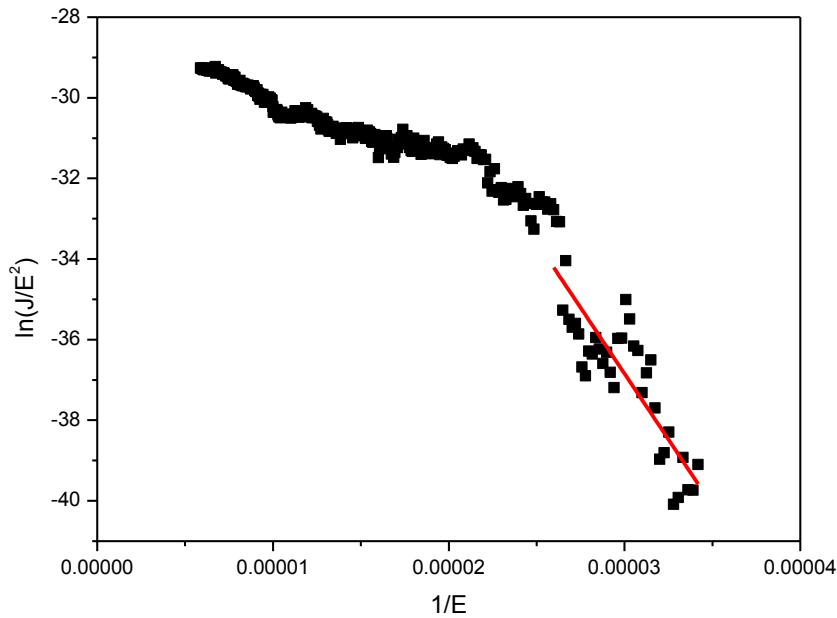


Διάγραμμα 4.3: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si21 (NaOH Sample 2).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου



Διάγραμμα 4.4: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si31 (KOH).



Διάγραμμα 4.4: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si41 (TR).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

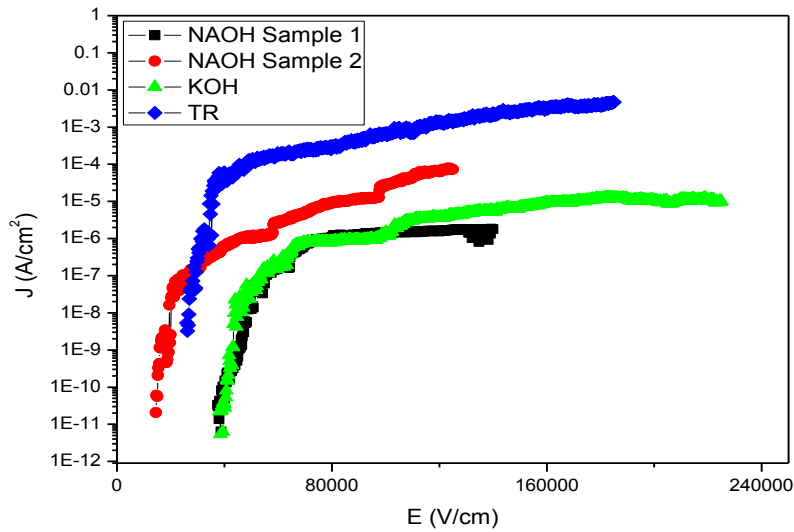
4.4.2) Si12 – Si22 – Si32 – Si42.

Τα δείγματα που συμπεριλαμβάνονται στην παρούσα παράγραφο διαφέρουν από τα προηγούμενα ως προς την αναλογία RGO – πολυμερούς, η οποία στην παρούσα περίπτωση είναι 30% και 70% αντίστοιχα. Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας με τα χαρακτηριστικά κάθε δείγματος ξεχωριστά.

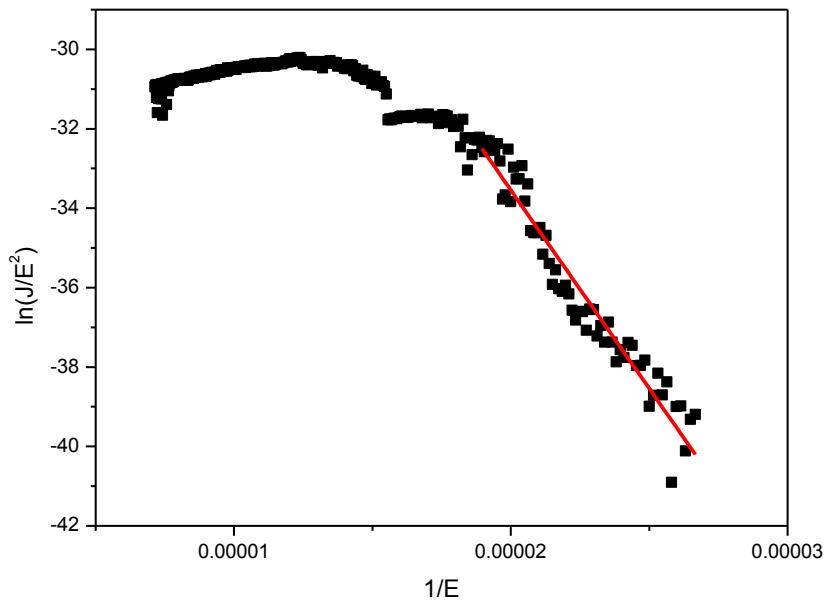
Ονομασία δείγματος	Μέθοδος αναγωγής	Αναλογία RGO πολυμερούς	Υπόστρωμα	Πεδίο κατωφλιού E_{th} (Volt/ μm)	Συντελεστής ενίσχυσης β
Si12	Χημική αναγωγή με NaOH (Sample 1)	30% RGO 70% P3HT	Επίπεδο Si	3,75	654,96
Si22	Χημική αναγωγή με NaOH (Sample 2)	30% RGO 70% P3HT	Επίπεδο Si	1,45	2958,27
Si32	Χημική αναγωγή με KOH	30% RGO 70% P3HT	Επίπεδο Si	3,825	331,16
Si42	Θερμική αναγωγή	30% RGO 70% P3HT	Επίπεδο Si	2,6	3864,55

Πίνακας 4.3: Χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου για τα δείγματα με επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου και αναλογία RGO – πολυμερούς 30% και 70% αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

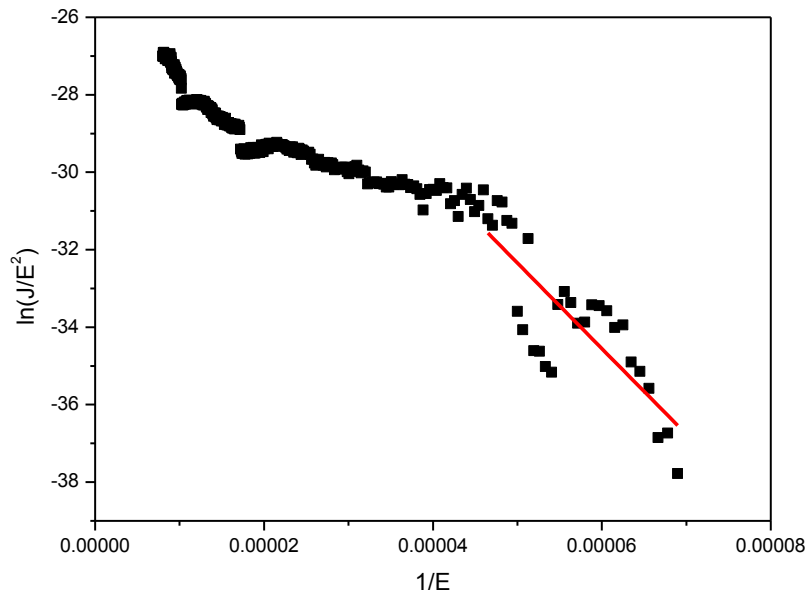


Διάγραμμα 4.5: Οι γραφικές παραστάσεις της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου E , σε ημιλογαριθμική κλίμακα, για τα δείγματα του παραπάνω πίνακα. Η μαύρη καμπύλη αντιστοιχεί στο δείγμα Si12, η κόκκινη στο Si22, η πράσινη στο Si32 και η μπλε στο δείγμα Si42.

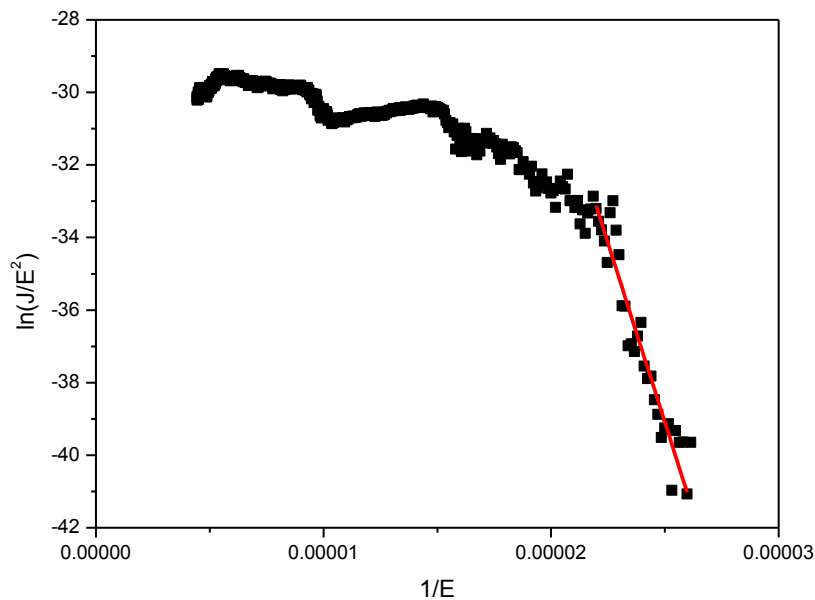


Διάγραμμα 4.6: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si12 (NAOH Sample 1).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

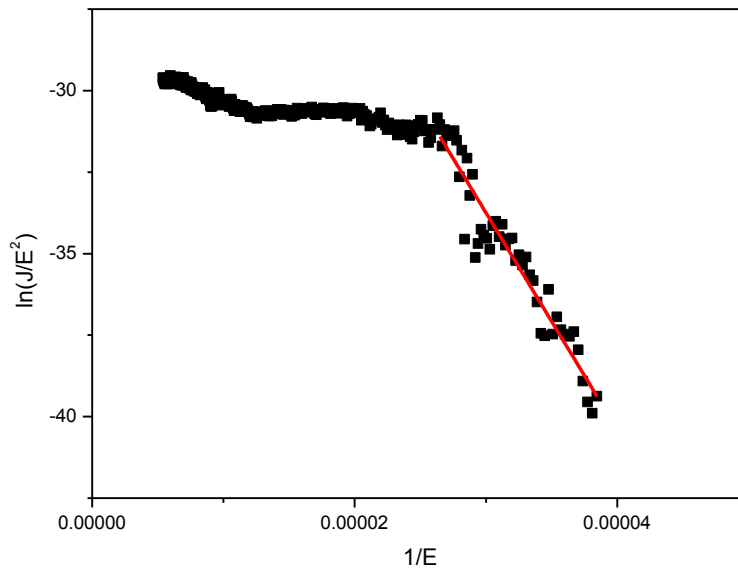


Διάγραμμα 4.7: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si22 (NaOH Sample 2).



Διάγραμμα 4.8: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si32 (KOH).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου



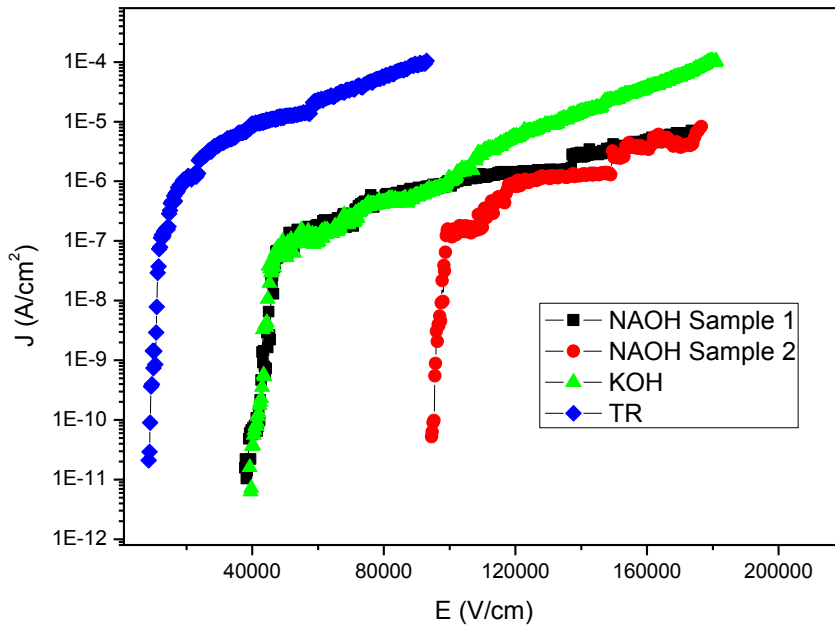
Διάγραμμα 4.9: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si42 (TR).

4.4.3) Si13 – Si23 – Si33 – Si43.

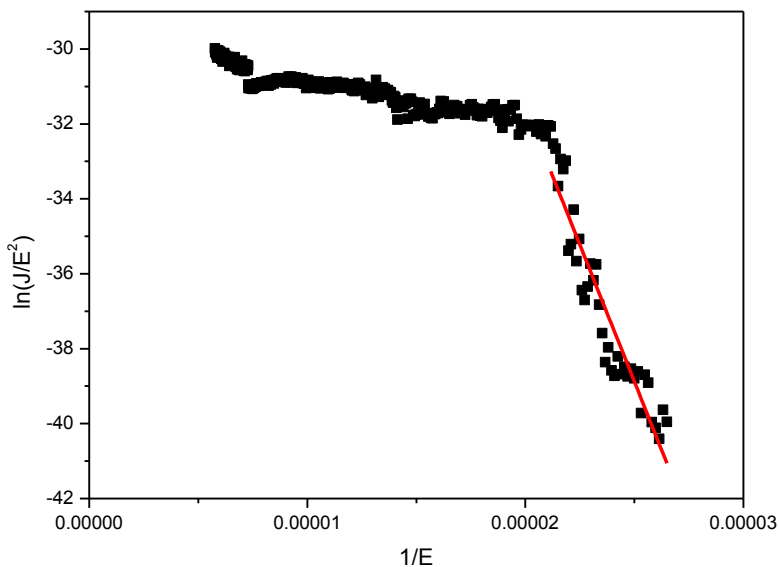
Όνομασία δείγματος	Μέθοδος αναγωγής	Αναλογία RGO πολυμερούς	Υπόστρωμα	Πεδίο κατοφλιού E_{th} (Volt/ μ m)	Συντελεστής ενίσχυσης β
Si13	Χημική αναγωγή με NaOH (Sample 1)	60% RGO 40% P3HT	Επίπεδο Si	3,775	447,32
Si23	Χημική αναγωγή με NaOH (Sample 2)	60% RGO 40% P3HT	Επίπεδο Si	9,45	43,14
Si33	Χημική αναγωγή με KOH	60% RGO 40% P3HT	Επίπεδο Si	3,925	298,46
Si43	Θερμική αναγωγή	60% RGO 40% P3HT	Επίπεδο Si	0,85	2961,21

Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου για τα δείγματα με επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου και αναλογία RGO – πολυμερούς 60% και 40% αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

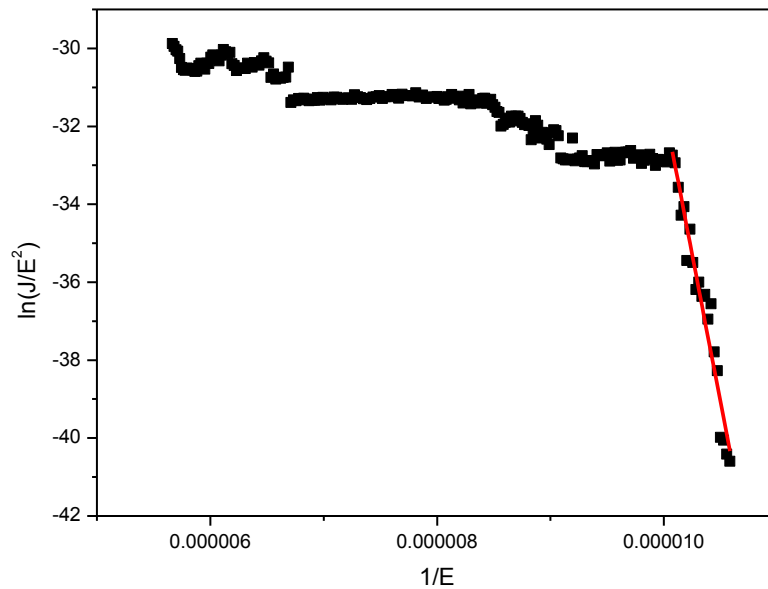


Διάγραμμα 4.10: Οι γραφικές παραστάσεις της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου E , σε ημιλογαριθμική κλίμακα, για τα δείγματα του παραπάνω πίνακα. Η μαύρη καμπύλη αντιστοιχεί στο δείγμα Si13, η κόκκινη στο Si23, η πράσινη στο Si33 και η μπλε στο δείγμα Si43.

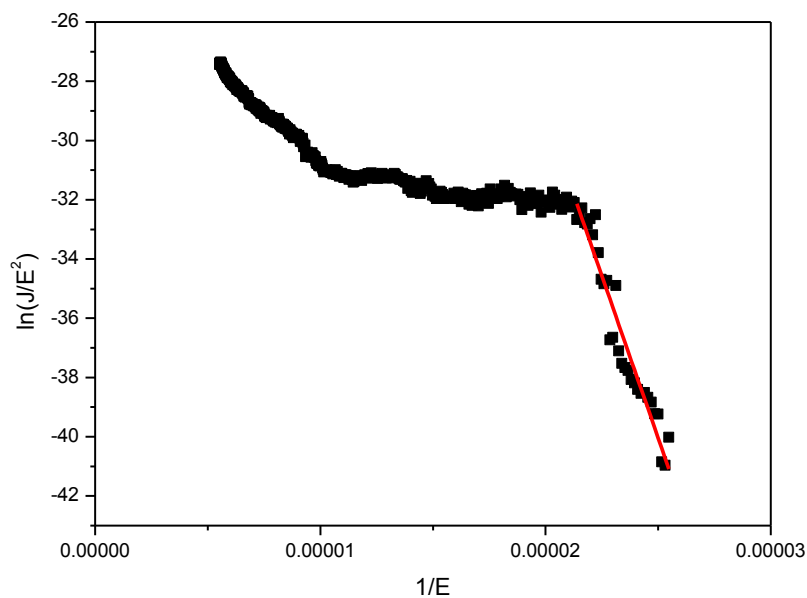


Διάγραμμα 4.11: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si13 (NAOH Sample 1).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

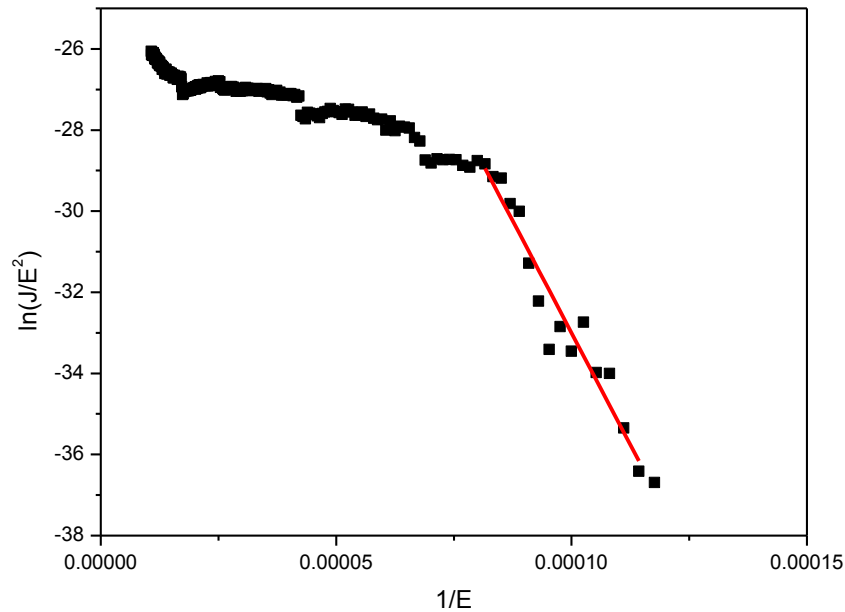


Διάγραμμα 4.12: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si23 (NaOH Sample 2).



Διάγραμμα 4.13: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si33 (KOH).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου



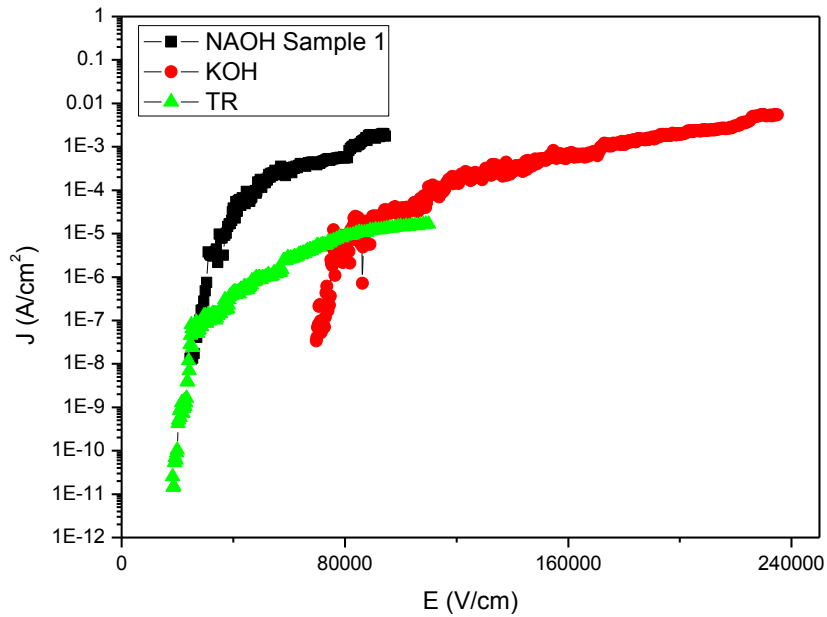
Διάγραμμα 4.14: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si43 (TR).

4.4.4) Si14 – Si24 – Si34 – Si44.

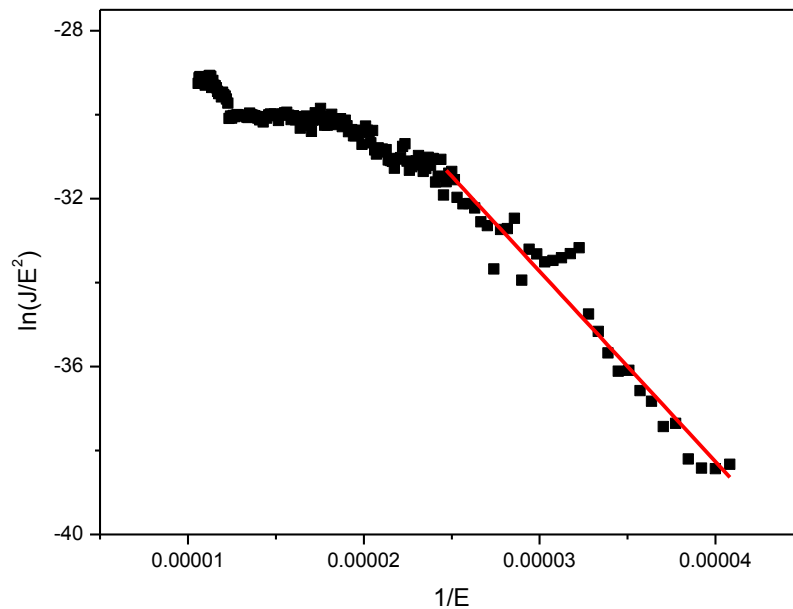
Όνομασία δείγματος	Μέθοδος αναγωγής	Αναλογία RGO πολυμερούς	Υπόστρωμα	Πεδίο κατωφλιού E_{th} (Volt/ μ m)	Συντελεστής ενίσχυσης β
Si14	Χημική αναγωγή με NaOH (Sample 1)	100% RGO 0% P3HT	Επίπεδο Si	2,45	1582,9
Si24	Χημική αναγωγή με NaOH (Sample 2)	100% RGO 0% P3HT	Επίπεδο Si	–	–
Si34	Χημική αναγωγή με KOH	100% RGO 0% P3HT	Επίπεδο Si	6,975	211,75
Si44	Θερμική αναγωγή	100% RGO 0% P3HT	Επίπεδο Si	1,825	1416,79

Πίνακας 4.5: Χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου για τα δείγματα με επίπεδο υπόστρωμα πυριτίου και αναλογία RGO – πολυμερούς 100% και 0% αντίστοιχα.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

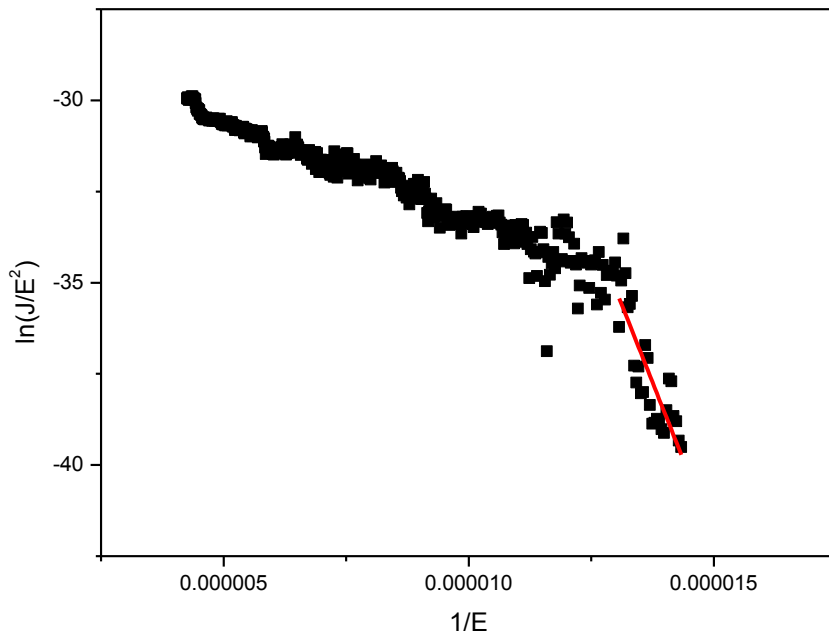


Διάγραμμα 4.15: Οι γραφικές παραστάσεις της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου E , σε ημιλογαριθμική κλίμακα, για τα δείγματα του παραπάνω πίνακα. Η μαύρη καμπύλη αντιστοιχεί στο δείγμα Si14, η κόκκινη στο Si34 και η πράσινη στο Si44.

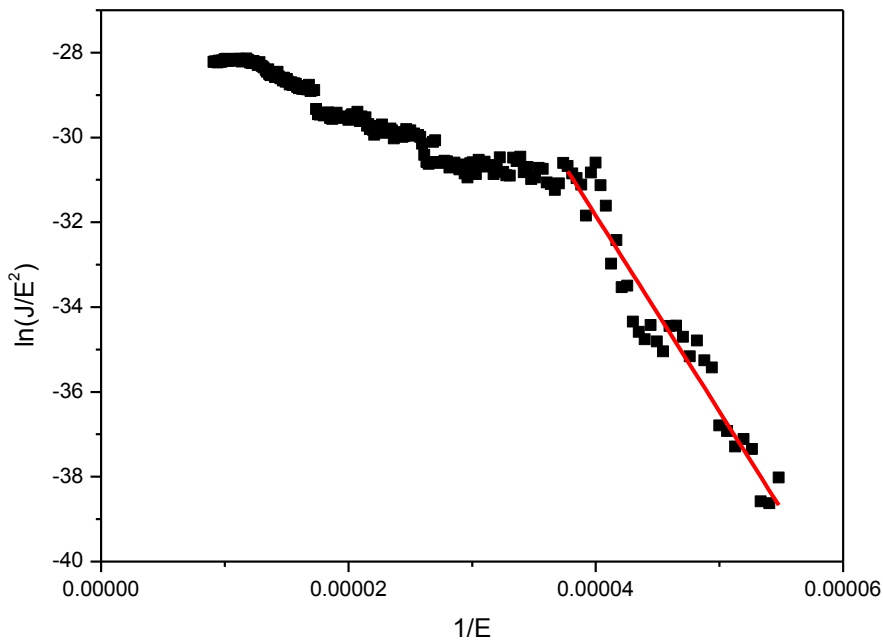


Διάγραμμα 4.16: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si14 (NaOH Sample 1).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου



Διάγραμμα 4.17: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si34 (KOH).

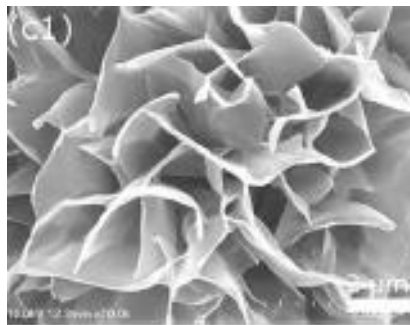


Διάγραμμα 4.18: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Si44 (TR).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

4.4.5) Flower Graphene: Sp1 – Sp2.

Το flower graphene, το οποίο εμφανίζει μια εξαιρετικά υψηλή αγωγιμότητα, πήρε το όνομά του από την μορφολογία που εμφανίζει στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (σχήμα 4,4). Το flower graphene αποτελεί οξείδιο του γραφενίου αλλά δεν απαιτείται χημική ή θερμική αναγωγή για την απομάκρυνση μέρους των οξυγονούχων ομάδων. Επίσης εμφανίζει υψηλή καθαρότητα και μπορεί να παραχθεί μαζικά, εμφανίζοντας επιφάνειες της τάξης των 500 έως 2500 m²/gr. Η μορφολογία του flower graphene οφείλεται στο γεγονός ότι ο κρύσταλλος του γραφενίου περιέχει οξυγονούχες προσμίξεις.



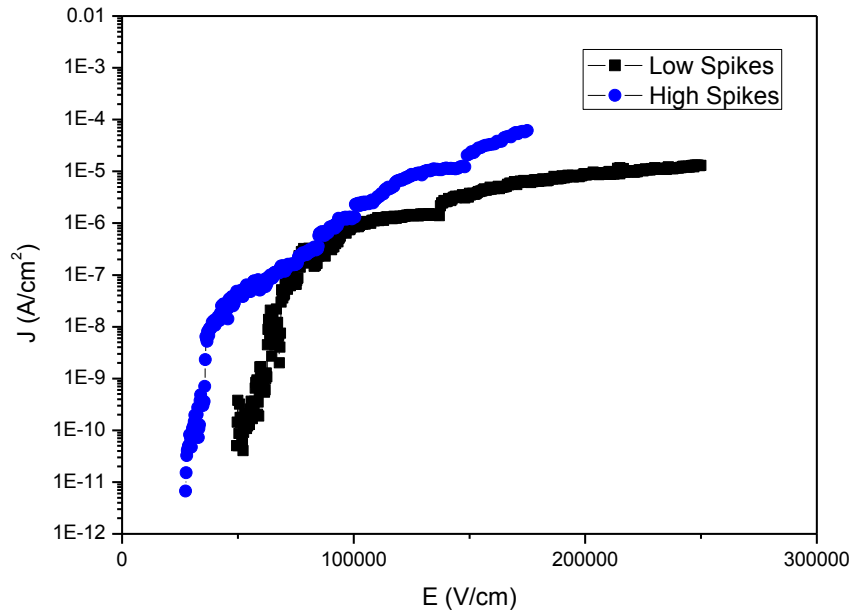
Σχήμα 4.4: Εικόνα SEM του flower graphene [80].

Τα δείγματα Sp1 και Sp2 έχουν υπόστρωμα πυριτίου, στην επιφάνεια των οποίων έχουν αναπτυχθεί μικροκωνικές δομές (spikes). Πάνω στις ακίδες έχει τοποθετηθεί το flower graphene. Παρακάτω ακολουθεί ο πίνακας με τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου, για τα δείγματα Sp1 και Sp2.

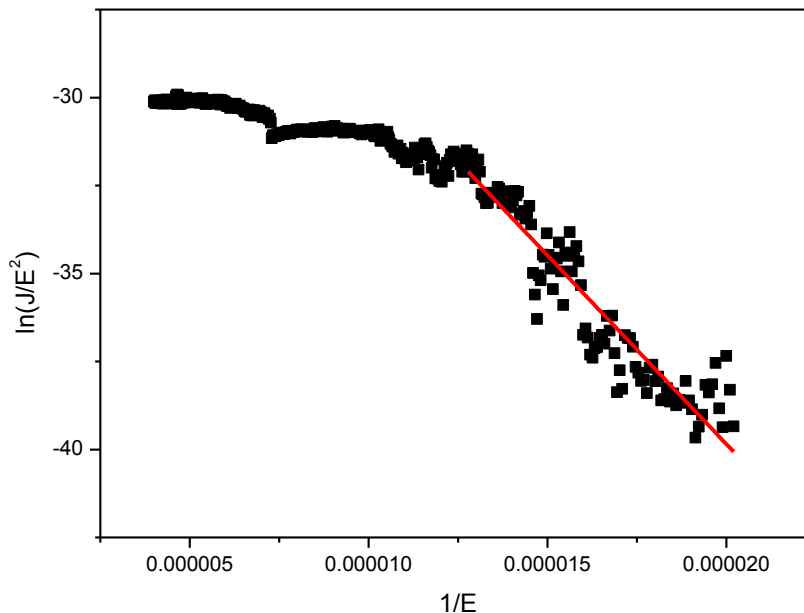
Όνομασία δείγματος	Υπόστρωμα	Πεδίο κατοφλιού E_{th} (Volt/ μ m)	Συντελεστής ενίσχυσης β
Sp1	Ακίδες Si μικρού ύψους	4,95	609,8
Sp2	Ακίδες Si μεγάλου ύψους	2,75	2240,6

Πίνακας 4.6: Χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου για τα δείγματα με flower graphene πάνω σε μικροκωνικές δομές.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

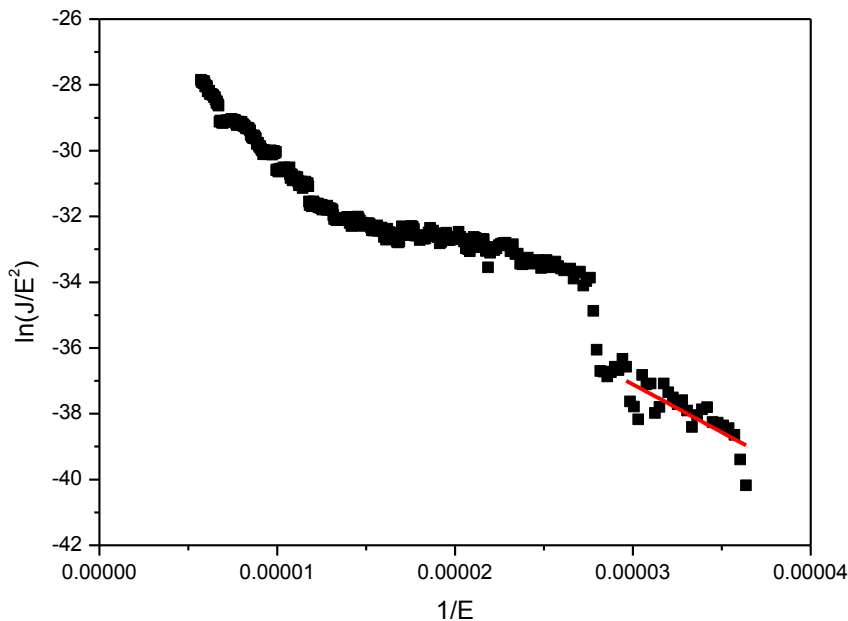


Διάγραμμα 4.19: Οι γραφικές παραστάσεις της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J συναρτήσει του ηλεκτρικού πεδίου E , σε ημιλογαριθμική κλίμακα, για τα δείγματα του παραπάνω πίνακα. Η μαύρη καμπύλη αντιστοιχεί στο δείγμα Sp1 και η κόκκινη στο Sp2.



Διάγραμμα 4.20: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Sp1 (Low Spikes).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

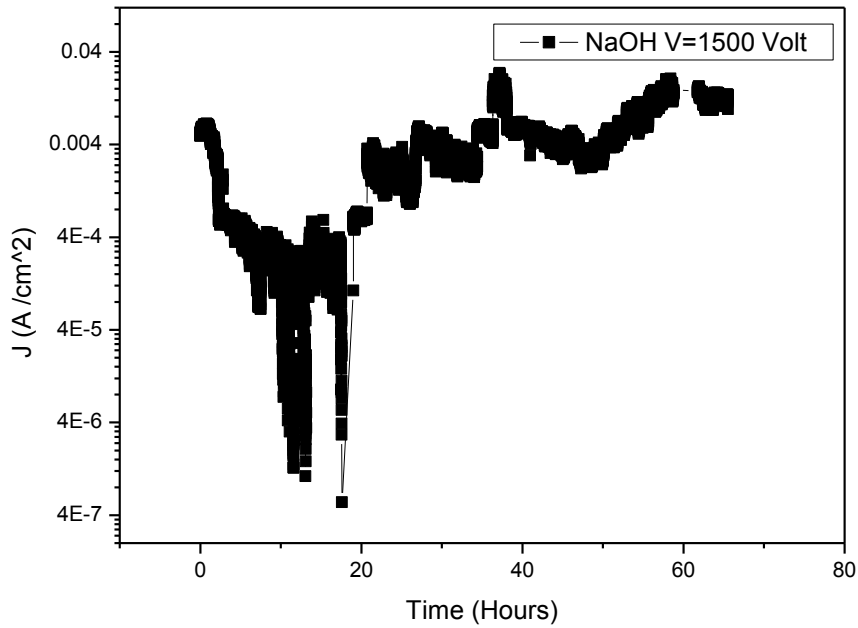


Διάγραμμα 4.21: Η γραφική παράσταση του $\ln(J/E^2)$ συναρτήσει του $1/E$ και η ευθεία Fowler – Nordheim (με κόκκινο) για το δείγμα Sp2 (High Spikes).

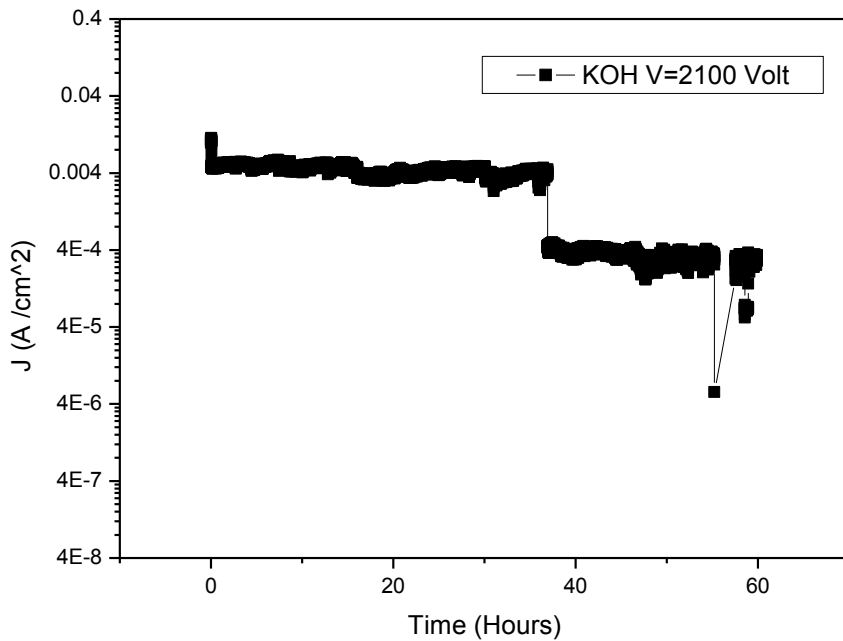
4.5) Σταθερότητα σε σχέση με το χρόνο (Stability).

Τα δείγματα που εμφάνισαν τα καλύτερα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου από κάθε κατηγορία, δηλαδή από κάθε μια από τις τρεις μεθόδους αναγωγής, υποβλήθηκαν σε εκ νέου μετρήσεις, υπό σταθερή τάση, για να μελετηθεί η σταθερότητά τους σε σχέση με το χρόνο. Τα δείγματα τα οποία υποβλήθηκαν στις μετρήσεις μελέτης σταθερότητας είναι τα: Si14 υπό σταθερή τάση $V=1500$ Volt, Si32 υπό σταθερή τάση $V=2100$ Volt και Si43 υπό σταθερή τάση $V=4500$ Volt. Μετρήθηκαν επίσης ως προς τη σταθερότητα στο χρόνο τα δείγματα Sp1 και Sp2 του flower graphene. Παρακάτω ακολουθούν τα διαγράμματα της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J , συναρτήσει του χρόνου t , για κάθε δείγμα ξεχωριστά.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

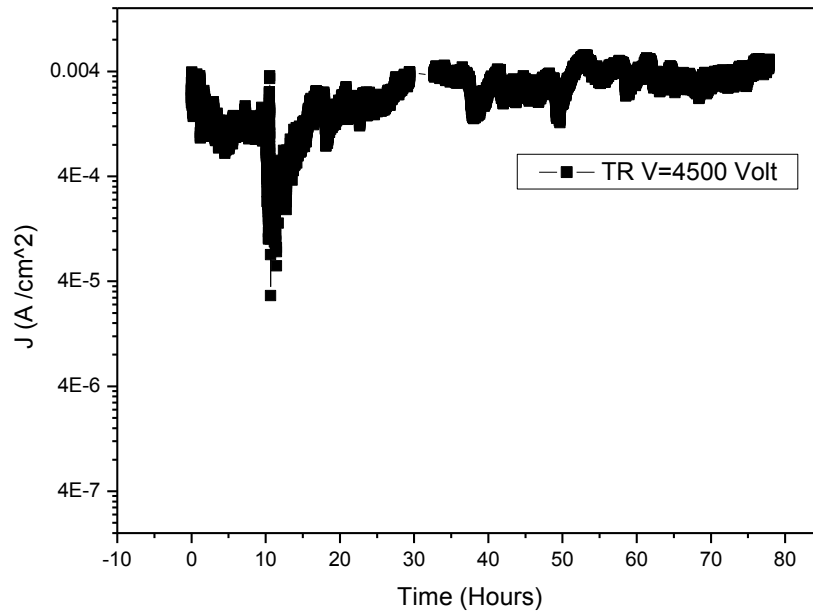


Διάγραμμα 4.22: Η γραφική παράσταση της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J , συναρτήσει του χρόνου (σε ώρες), υπό σταθερή τάση $V=1500$ Volt, για το δείγμα Si14 (NaOH Sample 1).

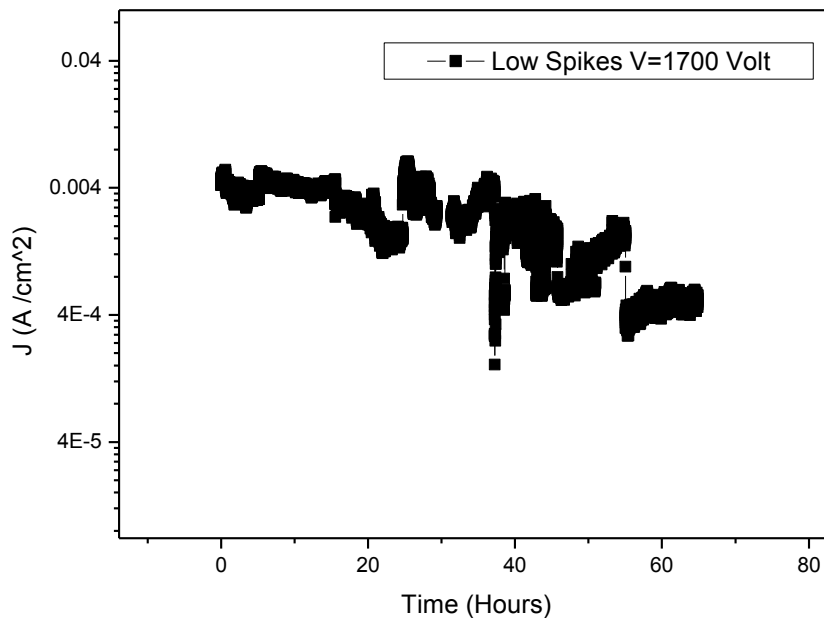


Διάγραμμα 4.23: Η γραφική παράσταση της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J , συναρτήσει του χρόνου (σε ώρες), υπό σταθερή τάση $V=2100$ Volt, για το δείγμα Si32 (KOH).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

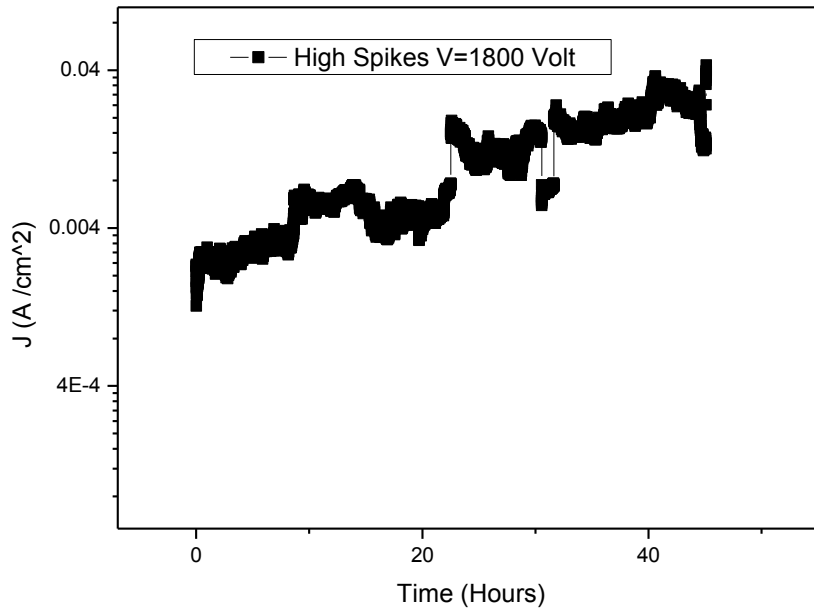


Διάγραμμα 4.24: Η γραφική παράσταση της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J , συναρτήσει του χρόνου (σε ώρες), υπό σταθερή τάση $V=4500$ Volt, για το δείγμα Si43 (TR).



Διάγραμμα 4.25: Η γραφική παράσταση της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J , συναρτήσει του χρόνου (σε ώρες), υπό σταθερή τάση $V=1700$ Volt, για το δείγμα Sp1 (Low Spikes).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου



Διάγραμμα 4.26: Η γραφική παράσταση της πυκνότητας του ρεύματος εκπομπής J , συναρτήσει του χρόνου (σε ώρες), υπό σταθερή τάση $V=1800$ Volt, για το δείγμα Sp2 (High Spikes).

4.6) Συζήτηση επί των αποτελεσμάτων.

Στον πίνακα που ακολουθεί συνοψίζονται τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου για όλα τα δείγματα που προαναφέρθηκαν.

<i>Συγκέντρωση RGO - P3HT</i>	<i>Μέθοδος Αναγωγής</i>							
	<i>NaOH Sample 1</i>		<i>NaOH Sample 2</i>		<i>KOH</i>		<i>Thermal R.</i>	
	β	E_{th}	β	E_{th}	β	E_{th}	β	E_{th}
20% - 80%	355,62	9,575	471,49	5,175	70,53	21,9	1000,6	2,925
30% - 70%	654,96	3,75	2958,27	1,45	331,16	3,825	3864,55	2,6
60% - 40%	447,32	3,775	43,14	9,45	298,46	3,925	2961,21	0,85
100% - 0%	1582,9	2,45	—	—	211,75	6,975	1416,79	1,825

Πίνακας 4.7: Συγκεντρωτικά αποτελέσματα εκπομπής πεδίου.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

Η ανάλυση των αποτελεσμάτων θα βασιστεί σε δύο παράγοντες: στον συντελεστή ενίσχυσης β και στο πεδίο κατωφλιού E_{th} . Ο συντελεστής ενίσχυσης β περιγράφει την τοπική ενίσχυση του μακροσκοπικού ηλεκτρικού πεδίου, πάνω στην κορυφή του φύλλου του RGO σύμφωνα με τη σχέση $E_{Loc} = \beta E$. Το πεδίο κατωφλιού E_{th} , είναι το ελάχιστο ηλεκτρικό πεδίο που απαιτείται για την εμφάνιση ρεύματος εκπομπής, του οποίου η ένταση δεν είναι μικρότερη από 30 pA. Καθώς το πεδίο κατωφλιού μικραίνει, η έναρξη της εκπομπής πεδίου θα πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες τάσεις.

Από τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου του πίνακα (4,7), παρατηρείται μια σχέση ανάμεσα στον συντελεστή ενίσχυσης και το πεδίο κατωφλιού, σύμφωνα με την οποία όταν ο συντελεστής ενίσχυσης αυξάνεται, το πεδίο κατωφλιού μειώνεται και το αντίθετο. Ένα δείγμα θεωρείται ότι έχει καλά αποτελέσματα εκπομπής πεδίου, όταν εμφανίζει χαμηλό πεδίο κατωφλιού σε συνδυασμό με υψηλό συντελεστή ενίσχυσης. Σύμφωνα με τον παραπάνω πίνακα το καλύτερο δείγμα για την πρώτη μέθοδο αναγωγής (NaOH Sample 1), είναι αυτό με αναλογία RGO – P3HT ίση με 100% - 0% ($\beta=1582,9 - E_{th}=2,45$). Για τη δεύτερη μέθοδο αναγωγής (NaOH Sample 2) το δείγμα που εμφανίζει τα καλύτερα χαρακτηριστικά εκπομπής πεδίου, είναι αυτό με αναλογία RGO – P3HT ίση με 30% - 70% ($\beta=2958,27 - E_{th}=1,45$). Αντίστοιχα το καλύτερο δείγμα της τρίτης μεθόδου αναγωγής (KOH), είναι το δείγμα με αναλογία RGO – P3HT ίση με 30% - 70% ($\beta=331,16 - E_{th}=3,825$). Τέλος για τη μέθοδο θερμικής αναγωγής (Thermal R.), το καλύτερο δείγμα είναι αυτό με αναλογία RGO – P3HT ίση με 60% - 40% ($\beta=2961,21 - E_{th}=0,85$).

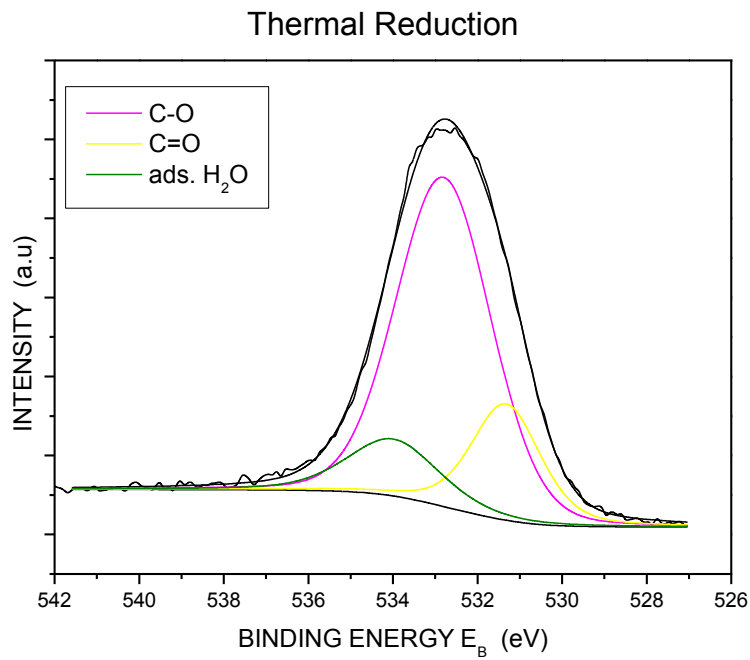
Το συμπέρασμα που προκύπτει από τα παραπάνω είναι ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του RGO, μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή, βελτιώνει τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου. Περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του RGO εις βάρος του πολυμερούς δεν οδηγεί σε βελτιστοποίηση των αποτελεσμάτων εκπομπής πεδίου, αλλά σε επιδείνωσή τους. Αυτό οφείλεται στο screening effect μεταξύ των εκπομπών (φύλλων RGO). Όταν η συγκέντρωση του RGO είναι υψηλή, τότε τα φύλλα RGO βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους, με αποτέλεσμα το τοπικό πεδίο στην κορυφή του κάθε εκπομπού να μειώνεται, με συνέπεια να επηρεάζονται προς το χειρότερο τα αποτελέσματα της εκπομπής πεδίου. Επίσης από τον πίνακα (4,7), πηγάζει

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

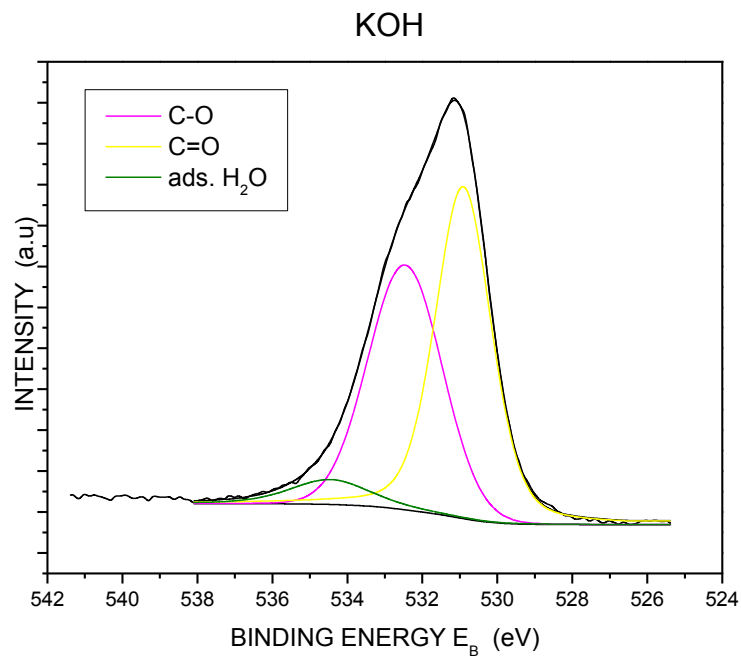
το συμπέρασμα ότι η χρήση του πολυμερούς P3HT βελτιώνει τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου, λόγω του ότι προσανατολίζει κάθετα τα φύλλα RGO σε σχέση με το υπόστρωμα, γεγονός στο οποίο συνηγορούν και τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου των δειγμάτων στα οποία δεν έχει γίνει χρήση πολυμερούς (RGO 100%). Εξαιρέση αποτελεί το δείγμα της πρώτης μεθόδου αναγωγής (NaOH Sample 1), το οποίο δεν εμφανίζει τα βέλτιστα αποτελέσματα σε κάποια άλλη συγκέντρωση RGO μαζί με πολυμερές, όπως αναμενόταν, αλλά σε συγκέντρωση RGO ίση με 100%, απουσία πολυμερούς. Μια πιθανή εξήγηση για τη διαφοροποίηση αυτή, μπορεί να δοθεί αν συνυπολογίσουμε το γεγονός ότι τα φύλλα RGO εμφανίζουν χαμηλό βαθμό υδροφοβικότητας ως προς το πολυμερές, εξαιτίας της μη βέλτιστης δυνατής αναγωγής. Αυτό μπορεί να οδηγήσει στο γεγονός τα φύλλα RGO να μην προσανατολίζονται κάθετα σε σχέση με το υπόστρωμα, με άμεσο επακόλουθο τα φτωχά αποτελέσματα εκπομπής πεδίου. Ασφαλέστερα όμως συμπεράσματα μπορούν να εξαχθούν εάν τα δείγματα με τη συγκεκριμένη μέθοδο αναγωγής, τοποθετηθούν σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), με σκοπό την παρατήρηση της επιφάνειάς τους και την επιβεβαίωση ή μη του παραπάνω επιχειρήματος.

Ένα άλλο συμπέρασμα που προκύπτει παρατηρώντας τον πίνακα 4,7 είναι ο διαφορετικός βαθμός αναγωγής του GO προς RGO, που αντιστοιχεί σε κάθε μέθοδο αναγωγής ξεχωριστά. Όταν ο βαθμός αναγωγής του GO είναι υψηλός, δηλαδή έχει απομακρυνθεί μεγάλος αριθμός οξυγονούχων ομάδων από τον κρύσταλλο του GO, τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου είναι εμφανώς καλύτερα. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα XPS που ακολουθούν για κάθε μέθοδο αναγωγής ξεχωριστά και δείχνουν το βαθμό αναγωγής του οξειδίου του γραφενίου. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι η μέθοδος αναγωγής με χρήση του αντιδραστηρίου KOH δεν οδηγεί στον επιθυμητό βαθμό αναγωγής, με συνέπεια τα φτωχά αποτελέσματα εκπομπής πεδίου. Τέλος προκύπτει το συμπέρασμα ότι η καλύτερη μέθοδος αναγωγής είναι η θερμική αναγωγή η οποία και δίνει τα καλύτερα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

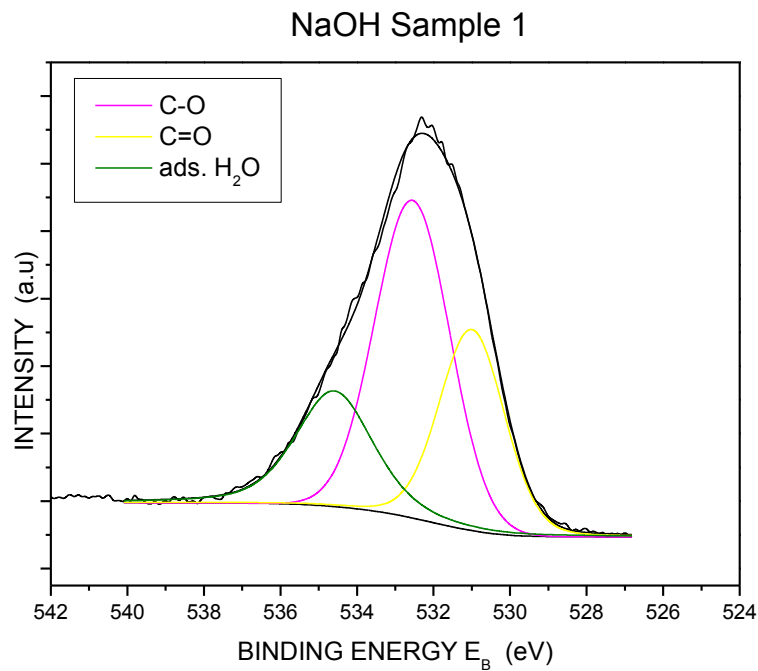


Διάγραμμα 4.27: Το διάγραμμα XPS του RGO για τη θερμική αναγωγή.

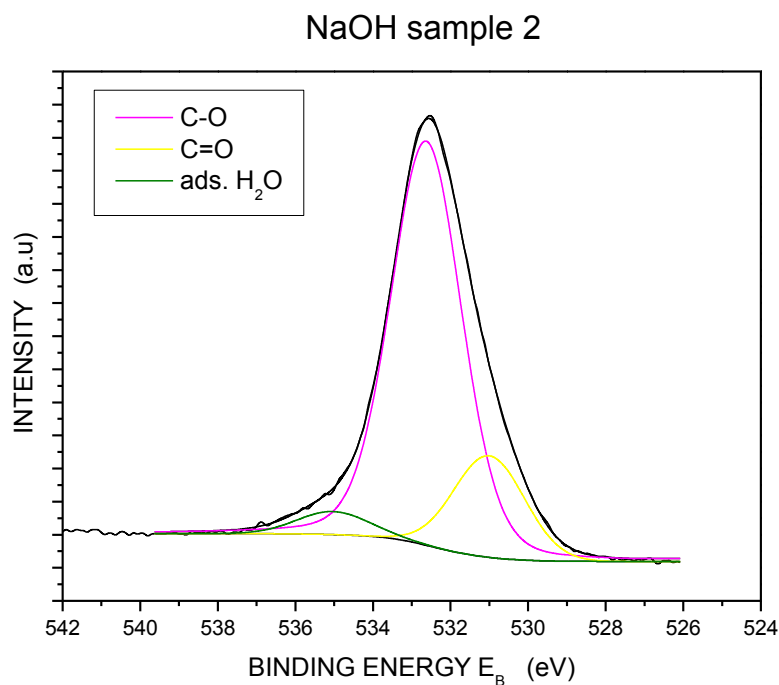


Διάγραμμα 4.28: Το διάγραμμα XPS του RGO για τη χημική αναγωγή με KOH.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου



Διάγραμμα 4.28: Το διάγραμμα XPS του RGO για τη χημική αναγωγή με NaOH (Sample 1).



Διάγραμμα 4.29: Το διάγραμμα XPS του RGO για τη χημική αναγωγή με NaOH (Sample 2).

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

Όσον αφορά τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου για τα δείγματα του flower graphene, τοποθετημένου πάνω σε υποστρώματα πυριτίου με διαφορετικά ύψη ακίδων, συμπεραίνουμε ότι το δείγμα με τις μεγαλύτερες ακίδες εμφανίζει μικρότερο πεδίο κατωφλιού ($E_{th}=2,75$) και μεγαλύτερο συντελεστή ενίσχυσης ($\beta=2240,6$), σε σχέση με το δείγμα με τις μικρότερες ακίδες ($E_{th}=4,95 - \beta=609,8$). Τα αποτελέσματα αυτά είναι αναμενόμενα αφού ο συντελεστής ενίσχυσης, ο οποίος ονομάζεται και λόγος διάστασης, εκτιμάται ως το πηλίκο του ύψους του εκπομπού προς την ακτίνα καμπυλότητας και ως εκ τούτου μεγαλύτερο ύψος ακίδας συνεπάγεται μεγαλύτερο συντελεστή ενίσχυσης.

Όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, τα δείγματα που έδωσαν τα καλύτερα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου από κάθε μέθοδο αναγωγής ξεχωριστά, υποβλήθησαν σε μετρήσεις σταθερότητας ως προς το χρόνο. Από τα αντίστοιχα διαγράμματα παρατηρείται ότι τα δείγματα εμφανίζουν εξαιρετική σταθερότητα ως προς το χρόνο, με χρόνους υποβολής σε σταθερή τάση μεγαλύτερους από 70 ώρες. Τα διαγράμματα της πυκνότητας ρεύματος συναρτήσει του χρόνου, εμφανίζουν διακυμάνσεις οι οποίες οφείλονται σε μόρια αέρα τα οποία παρεμβάλλονται μεταξύ ανόδου και καθόδου, με αποτέλεσμα ένας αριθμός ηλεκτρονίων εκπομπής να απορροφάται από αυτά και να μειώνεται το ρεύμα εκπομπής προς την άνοδο. Στο δείγμα Sp2 (High Spikes) η μέτρηση σταμάτησε αυτόματα από το πρόγραμμα αφού το ρεύμα εκπομπής έφθασε τα 100 μA . Η άνοδος με την πάροδο του χρόνου θερμαίνεται, με αποτέλεσμα να προκαλεί την εξάτμιση παγιδευμένων μορίων νερού από την επιφάνεια του δείγματος. Αυτό οδηγεί σε αύξηση του ρεύματος εκπομπής αφού σταματάει η απορρόφηση των ηλεκτρονίων εκπομπής, από τα εξατμισμένα πια μόρια νερού.

Στο άμεσο μέλλον ερευνάται η χρήση αποδοτικότερων μεθόδων αναγωγής του GO προς RGO, όπως η χρήση των αντιδραστηρίων αμμωνία (NH_3) και υδροϊώδιο (HI). Επίσης ερευνάται η χρήση εύκαμπτων υποστρωμάτων PET, για μελλοντική χρήση σε εύκαμπτες οθόνες εκπομπής πεδίου, καθώς και ένας αποδοτικότερος τρόπος επίστρωσης του διαλύματος RGO πάνω στο υπόστρωμα, όπως π.χ. η μέθοδος spin coating. Επιπρόσθετα πρέπει να βελτιστοποιηθεί ο τρόπος δημιουργίας των μικροκωνικών δομών με laser, αφού το ύψος της ακίδας και η ακτίνα καμπυλότητάς

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

της καθορίζουν τον συντελεστή ενίσχυσης β , ο οποίος αποτελεί σημαντικό παράγοντα για τα αποτελέσματα εκπομπής πεδίου. Τέλος περαιτέρω έρευνα απαιτείται να πραγματοποιηθεί σε θεωρητικό επίπεδο για την ανάπτυξη ενός νέου μοντέλου επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων, ώστε η κλασική θεωρία των Fowler – Nordheim να επεκταθεί σε τρισδιάστατα γεωμετρικά μοντέλα, αφού η υπάρχουσα θεωρία προβλέπει η διαχωριστική επιφάνεια του εκπομπού να είναι επίπεδη, κάτι που δε συμβαίνει με τα υποστρώματα πυριτίου χαραγμένα με laser.

Κεφάλαιο 4: Πειραματική διαδικασία και αποτελέσματα εκπομπής πεδίου

Βιβλιογραφία

- [1] Landau, L. D. and Lifshitz, E. M. Statistical Physics, Part I. Pergamon Press, Oxford (1980).
- [2] Geim A. K. and Novoselov K. S. The rise of graphene. Nature Materials Vol 6 183-191 (2007).
- [3] Novoselov K. S. et al Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 306, 666-669 (2004).
- [4] Mermin N. D. Crystalline order in two dimensions. Phys. Rev. 176, 250-254 (1968).
- [5] Βισκαδούρος Γεώργιος Μεταπτυχιακή Διατριβή. Ανάπτυξη καινοτόμων οπτοηλεκτρονικών διατάξεων πολυμερούς-νανοδομών για εφαρμογές σε οργανικά φωτοβολταϊκά και εκπομπή πεδίου.
- [6] Berger, C. et al Ultrathin epitaxial graphite: 2D electron gas properties and a route toward graphene based nanoelectronics. J. Phys. Chem. B. 108, 19912-19916 (2004).
- [7] Forbeaux I. , Themlin J. – M. , Debever J. M. Heteroepitaxial graphite on 6H-SiC (0001): Interface formation through conduction band electronic structure. Phys. Rev. B58, 16396-16406 (1998).
- [8] Novoselov K. S. et al. Two dimensional atomic crystals. Proc. Nat. Acad. Sci. USA 102, 10451-10453 (2005).
- [9] Nagashima A. et al. Electronic states of monolayer graphite formed on TiC (111) surface. Surf. Sci. 291, 93-98 (1993).
- [10] Bhupesh Chandra. Synthesis and Electronic transport in known Chirality Single Wall Carbon Nanotubes. Columbia university (2009).
- [11] Tworzydło J. , Tranzettel B. , Titov M. , Rycerz A. & Beenakker C. W. J. Quantum-limited shot noise in graphene. Phys. Rev. Lett. 96. 246802 (2006).
- [12] R. Saito, M. Fojita, G. Dresselhaus. Electronic structure of chiral graphene tubules. Appl. Phys. Lett. 60 (18) (1992).
- [13] Zhang Y. , Tau J. W. , Stormer H. L. , Kim P. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. Nature 438, 201-204 (2005).
- [14] Chen J. H. et al. Intrinsic and Extrinsic Performance Limits of Graphene devices on SiO₂. Nature nanotechnology 3 (4): 206-9 (2008).
- [15] Avouris P. , Chen Z. and Perebeinos V. Carbon based electronics. Nature Nanotechnology 2 (10)Q 605-15 (2007).
- [16] K. S. Novoselov, Z. Jiang, Y. Zhang, S. V. Morozov, H. L. Stormer, U. Zeitler, J. C. Maan, G. S. Boebinger, P. Kim and A. K. Geim. Room-temperature Quantum Hall Effect in Graphene. Science 315 1379 (2007).

- [17] Mc Cann E. & Falco, V. I. Landau Level degeneracy and quantum hall effect in a graphite bilayer. *Phys. Rev. Lett.* 96, 086805 (2006).
- [18] Morozov S. V. et al. Strong suppression of weak localization in graphene. *Phys. Rev. Lett.* 97, 016801 (2006).
- [19] Cyriaque Genet, Francesco Intravaia, Astrid Lambrecht and Serge Reynand. Electromagnetic vacuum fluctuations, Casimir and Van der Waals forces (2004).
- [20] Kuzmenko A. B. ; Van Heumen E. ; Carbone F. ; Vander Marel D. Universal infrared conductance of graphite. *Physical Review Letters* 100 (11): 117401 (2008).
- [21] Zhang H. et al. Z-scan measurement of the nonlinear refractive index of graphene. *Optics Letters* 37 (11): 1856-1858 (2012).
- [22] Balandin A. A. et al. Superior Thermal Conductivity of Single layer Graphene. *Nano Letters ASAP* 8 (3): 902-907 (2008).
- [23] Chen Shaushan; Wu Qingzhi; Mishra Columbia; Kang Junyong; Zhang Hengji; Cho Kyeongjae; Cai Weiwei; Balandin Alexander A. et al. Thermal conductivity of isotopically modified graphene. *Nature materials* 11 (3): 203 (2012).
- [24] Changuu Lee et al. *Science* 321, 385 (2008).
- [25] I. Frank et al. *J. Vac. Sci. Technol. B* 25 6 (2007).
- [26] <http://en.wikipedia.org/wiki/Graphene>
- [27] http://en.wikipedia.org/wiki/Allotropes_of_carbon
- [28] Paredes JI, Villar-Rodil S, Soli's-Ferna'ndez P, Marti'nez-Alonso A, Tasco'n JMD. Atomic force and scanning tunneling microscopy imaging of graphene nanosheets derived from graphite oxide. *Langmuir*; 25 (10): 5957–68 (2009).
- [29] D. Pandey, R. Reifenberger, R. Piner. Scanning probe microscopy study of exfoliated oxidized graphene sheets. *Surf. Sci.* 602 (9) 1607-1613 (2008).
- [30] H. A. Becerril, J. Mao, Z. Liu, R. M. Stoltenberg, Z. Bao, Y. Chen. Evaluation of solution-processed reduced graphene oxide films as transparent conductors. *ACS Nano*, 2 (3) 463-470 (2008).
- [31] L. Gao, W. Ren, F. Li, H. M. Cheng. Total color difference for rapid and accurate identification of graphene. *ACS Nano* 2 (8) 1625-1633 (2008).
- [32] Q. Su, S. Pang, V. Alijani, C. Li, X. Feng, K. Mullen. Composites of graphene with large aromatic molecules. *Adv. Mater.* 21 (31) 3191-3195 (2009).
- [33] W. Gao, L. B. Alemany, L. Ci, P. M. Ajayan. New insights into the structure and reduction of graphite oxide. *Nat. Chem.* 1 (5) 403-408 (2009).
- [34] Satyaprakash Sahoo, Geetika Khurana, Sujit K. Barik, S. Dussan, D. Barrionuevo, and Ram S. Katiyar. In situ Raman studies of electrically reduced graphene oxide and its field emission properties. *J. Phys. Chem.* 117 5485-5491 (2013).

- [35] M. J. McAllister, J. L. Li, D. H. Adamson, H. C. Schniepp, A. A. Abdala, J. Liu et al. Single sheet functionalized by oxidation and thermal expansion of graphite. *Chem. Mater.* 19 (18) pp. 4396-4404 (2007).
- [36] H. C. Schniepp, J. L. Li, M. J. McAllister, H. Sai, M. Herrera-Alonso, D. H. Adamson et al. Functionalized single graphene sheets derived from splitting graphite oxide. *J. Phys. Chem. B*, 110 (17) pp. 8535-8539 (2006).
- [37] M.J. Fernandez-Merino, L. Guardia, J.I. Paredes, S. Villar-Rodil, P. Solis-Fernandez, A. Martinez-Alonco et al. Vitamin C is an ideal substitute for hydrazine in the reduction of graphene oxide suspensions. *J. Phys. Chem. C*, 114 (14) pp. 6426-6432 (2010).
- [38] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov and A. K. Geim. Chiral tunneling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics* Vol 2 (2006).
- [39] http://en.wikipedia.org/wiki/Field_electron_emission
- [40] C. A. Spindt, "A thin-film field-emission cathode", *Journal of Applied Physics*, vol. 39, no. 7, pages 3504-3505, (1968).
- [41] Okano, T. Yamada, A. Sawabe, S. Koizumi, J. Itoh, G. A. J. Amaratunga, K. *Appl. Phys. Letters* 79, 275 (2001).
- [42] N. A. Fox, W. N. Wang, T. J. Davis, J. W. Steeds, P. W. May, *Appl. Phys. Lett.* 71, 2337 (1997).
- [43] Y. Saito, S. Uemura, *Carbon* 38, 169 (2000).
- [44] Στέφανος Λ. Τραχανάς. Κβαντομηχανική II, Τρισδιάστατα προβλήματα- Κβαντική Θεωρία της ύλης. Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης (2001).
- [45] Γ. Ι. Ανδριτσόπουλος. Εισαγωγή στη Κβαντομηχανική. Εκδόσεις Παπασωτηρίου.
- [46] Eyvind H. Wichmann. Κβαντική Φυσική. Εργαστήρια Φυσικής ΕΜΠ. Εκδόσεις Berkeley (1985).
- [47] Extraction of emission parameters for large area field emitters, using a technically complete Fowler – Nordheim type equation. Richard G. Forbes.
- [48] Πεδιακή εκπομπή ηλεκτρονίων από αιχμηρές, μη σφαιρικές ακίδες. Κυριτσακης Ανδρεας (2010).
- [49] Study of electron and ion emission mechanisms from micro/nano-structured Si surfaces using ultrashort laser pulses. Vassilia Zorba (2007).
- [50] R. Waters, B. Van. Zeghbroeck, *Appl. Phys. Lett.* 75, 2410 (1999).
- [51] Βασιλεία Ζορμπά Ανάπτυξη Μικροακίδων Πυριτίου με Laser, Ηράκλειο (2003).
- [52] T.Utsumi, Keynoteaddress – vacuum microelectronics: “What’s new and exciting” , *IEEE T-ED* 38, 2276 (1991).
- [53] Mueller, E.W. "Elektronenmikroskopische Beobachtungen von Feldkathoden". *Z. Phys* 106 (9–10): 541 (1937).
- [54] I. Sameera, Ravi Bhatia, Jianyong Ouyang, V. Prasad, and R. Menon, Electron field emission from reduced graphene oxide on polymer film, *Appl. Phys. Lett.* 102, 033102 (2013).

- [55] Emmanuel Stratakis, Goki Eda, Hisato Yamaguchi, Emmanuel Kymakis, Costas Fotakis and Manish Chhowalla, Free standing graphene on microstructured silicon vertices for enhanced field emission, *Nanoscale* 4, 3069, (2012).
- [56] Hisato Yamaguchi, Katsuhisa Murakami, Goki Eda, Takeshi Fujita, Pengfei Guan, Cheng Gong, Julien Boisse, Steve Miller, Muge Acik, Kyeongjae Cho, Yves J. Chabal, Mingwei Chen, Fujio Wakaya, Mikio Takai and Manish Chhowalla, Field Emission from Atomically Thin Edges of Reduced Graphene Oxide, *acsnano* (2011).
- [57] Zhiming Xiao, Juncong She, Shaozhi Deng, Zikand Tang, Zhibing Li, Jianming Lu and Ningsheng Xu, Field electron Emission Characteristics and Physical Mechanism of individual Single – Layer Graphene, *acsnano* (2010).
- [58] Ved Prakash Verma, Santanu Das, Indranil Lahiri, and Wonbong Choi, Large – area graphene on polymer film for flexible and transparent anode in field emission device, *Appl. Phys. Lett.* 96, 203108 (2010).
- [59] Min Qian, Tao Feng, Hui Ding, Lifeng Lin, Haibo Li, Yiwei Chen and Zhuo Sun, Electron field emission from screen – printed graphene films, *Nanotechnology* 20, 425702 (2009).
- [60] Zhong – Shuai Wu, Songfeng Pei, Wencai Ren, Daiming Tang, Libo Gao, Bilu Liu, Feng Li, Chang Liu and Hui – Ming Cheng, Field emission of single – layer graphene prepared by electrophoretic deposition, *Adv. Mater.* 21, 1756 – 1760 (2009).
- [61] Goki Eda, H. Emrah Unalan, Nalin Rupesinghe, Gehan A. Amaratunga, and Manish Chhowalla, Field emission from graphene based composites thin films, *Appl. Phys. Lett.* 93, 233502 (2008).
- [62] Alexander Malesevic, Raymond Kemps, Annick Vanhulsel, Manish Pal Chowdhury, Alexander Volodin et al, Field emission from vertically aligned few – layer graphene, *J. Appl. Phys.* 104, 084301 (2008).
- [63] Georgios M. Viskadourous,^{†,‡} Minas M. Stylianakis,^{†,§} Emmanuel Kymakis^{†*}, and Emmanuel Stratakis, Enhanced field emission from reduced graphene oxide polymer composites.
- [64] O. Svelto, Αρχές των LASERS, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (1986).
- [65] Α. Α. Σεραφεινίδης, Εισαγωγή στην Οπτοηλεκτρονική, Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα (1989).
- [66] John Wilson, John Hawkes, Οπτοηλεκτρονική: μια εισαγωγή, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Ε.Μ.Π. Αθήνα (2007).
- [67] Jun Li, Jiangtao Chen, Baomin Luo, Xingbin Yan, and Qunji Xue. The improvement of the field emission properties from graphene films: Ti transition layer and annealing process. *AIP Advances* 2, 022101 (2012).
- [68] S.Nolte, C.Momma, H.Jacobs, A.Tunnermann, B.N. Chikov, B. Wellegehausen, H.Welling, *J.Opt.Soc. Am. B* 14, 2716 (1997).
- [69] A.K.Jain, V.N.Kulkarni, D.K.Sood, J.S.Uppol, *J.Appl.Phys.* 52, 4882 (1981).
- [70] J.F.Young, J.S. Preston, H.M. van Driel, J.E. Sipe, *Phys. Rev. B* 27, 1155 (1983).

- [71] J.F.Young, J.E. Sipe, H.M. van Driel, *Phys. Rev. B* 30 (4), 2001, (1984).
- [72] M. Henyk, N. Vogel, D. Wolfframm, A. Tempel, J. Reif, *Appl. Phys. A* 69, S – 355 (1999).
- [73] D.von der Linde, K.Sokolowski-Tinten, J. Bialkowski, *Appl. Surf. Sci.* 109/110, [1] 1 (1997).
- [74] A.C. Tien, S. Backus, H. Kapteyn, M. Mourane, G. Mourou, *Phys. Rev. Lett.* 82, [1] 3883 (1999).
- [75] P.C.Becker, H.L.Fragrino, C.H.Brito Cruz, R.L. Fork, J.E. Cunningham, J.E.Henry, C.V.Shank, *Phys. Rev. Lett.* 61, 1647 (1988).
- [76] A.J. Pedraza, J.D. Fowlkes, S. Jesse, C. Mao, D.H. Lowndes, *Appl. Surf. Science* [1] 168, 251 (2000).
- [77] S.I Dolgaev, S.V. Lavrishev, A.A. Lyalin, A.V. Simakin, V.V. Voronov, G.A. Shafeev, *Appl. Phys. A* 73, 177 (2001).
- [78] J.E.Carey, C.H.Crouch, E.Mazur, *Optics and Photonics News*, 32, 2/ (2003).
- [79] D.Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, Third Edition, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York (2000).
- [80] Ruirui Yue, Fangfang Ren, Caiqin Wang, Jingkun Xu and Yukou Du, Facile preparation of flower – like graphene nanosheet clusters with the assistance of copper particle and their application in supercapacitors, *RSC Adv*, 4, 500 (2014).