

Alma Mater Studiorum · Università di Bologna

Scuola di Scienze
Dipartimento di Fisica e Astronomia
Corso di Laurea Magistrale in Fisica

Studio dell'emissione per effetto di campo di una
matrice di nanotubi di carbonio *multi-wall*

Relatore:

Prof. Marco Cuffiani

Correlatore:

Dott. Fabrizio Odorici

Presentata da:

Roberto Morelli

Anno Accademico 2016/2017

Indice

Introduzione	1
1 Nanotubi di Carbonio	3
1.1 Struttura e proprietà dei nanotubi	4
1.1.1 <i>Nanotubi single-wall</i>	5
1.1.2 <i>Nanotubi multi-wall</i>	8
1.2 Sintesi di nanotubi di carbonio	10
1.3 Nanotubi in allumina nanoporosa	16
1.4 Applicazioni	21
2 Emissione per effetto di campo	26
2.1 Teoria dell'emissione per effetto di campo	26
2.2 Emissione di campo da nanotubi di carbonio	33
2.2.1 <i>Il fattore β di intensificazione del campo elettrico</i>	41
2.2.2 <i>Effetto di schermatura elettrostatica</i>	46
2.2.3 <i>Effetto di carica spaziale</i>	48
2.2.4 <i>Ulteriori ipotesi sull'effetto di saturazione</i>	52
3 Simulazione della matrice di nanotubi	59
3.1 Software di simulazione Comsol Multiphysics®	59
3.2 Calcolo del fattore β	63
3.2.1 <i>Estremità emisferica</i>	65
3.2.2 <i>Estremità toroidale</i>	68
3.3 Effetto di schermatura elettrostatica	70
3.3.1 <i>Sistema di tre nanotubi</i>	75
3.3.2 <i>La matrice di nanotubi</i>	77
3.4 Ottimizzazione della densità di corrente emessa	80
3.5 Effetto di carica spaziale: validazione della simulazione	84
3.5.1 <i>Catodo planare</i>	89
3.5.2 <i>Catodo circolare</i>	92
3.6 Effetto di carica spaziale: nanotubi di carbonio	94
4 Analisi del campione sperimentale	105
4.1 Caratteristiche morfologiche	105
4.2 Analisi dati ed approccio computazionale-simulativo	106
4.2.1 <i>Risultati</i>	111
Conclusioni	123
Ringraziamenti	125
Bibliografia	126

Abstract

L'obiettivo di questa tesi è quello di studiare alcuni aspetti fondamentali riguardanti l'emissione elettronica per effetto di campo di una matrice di nanotubi di carbonio (CNT) *multi-wall*. Tra questi vi è: il fattore β di intensificazione del campo elettrico, l'effetto di schermatura elettrostatica e l'effetto di carica spaziale. Le informazioni acquisite, tramite un approccio computazionale sono state utilizzate per approfondire lo studio del comportamento emissivo sperimentale, di una tipologia particolare di campioni, costituiti da una densità molto elevata (10^{10} CNT/cm²) di nanotubi inseriti in una matrice di allumina nanoporosa. A partire dalle caratteristiche corrente-tensione (I-V) misurate su un dispositivo prodotto in collaborazione tra INFN e CNR, si è rivelato particolarmente efficace un approccio congiunto tra misure sperimentali e studio simulativo-computazionale per cercare una spiegazione al fenomeno di saturazione della corrente emessa. Questa limitazione di corrente rappresenta per tali campioni una situazione tanto comune quanto ancora dibattuta. Tra le ipotesi verificate rientra l'effetto di carica spaziale, la presenza di una resistenza di contatto tra le interfacce che costituiscono il campione, ed un degrado emissivo di tipo termico.

Introduzione

Questa tesi si pone l'obiettivo di studiare alcuni aspetti fondamentali riguardanti l'emissione per effetto di campo di una matrice di nanotubi di carbonio (CNT) *multi-wall*. La loro struttura è essenzialmente costituita da diversi fogli di grafene avvolti su se stessi in modo da formare un corpo cilindrico con un'altezza che può estendersi fino a diverse decine di μm , ed un raggio nell'ordine delle decine di nm. Infatti, l'elevato *aspect-ratio* (rapporto fra altezza e diametro del nanotubo) che li contraddistingue è responsabile di un notevole effetto di intensificazione del campo elettrico sulle loro estremità, che consente l'emissione di corrente per effetto di campo (*field emission*) già per potenziali applicati relativamente bassi. Per questo motivo, un sistema di punte costituite da nanotubi di carbonio, contattate elettricamente, può essere utilizzato come catodo freddo per l'emissione di elettroni.

Il comportamento emissivo di questi materiali viene spesso inquadrato nel contesto della teoria sviluppata a partire dagli anni '20 del novecento da Fowler e Nordheim, che regola l'emissione di elettroni per effetto di campo da parte di un metallo a temperatura bassa o ordinaria. Non di rado però, si osservano significative discrepanze tra la suddetta teoria e l'andamento I-V sperimentale di campioni di CNT. Ciò è particolarmente vero quando le correnti aumentano oltre determinati valori. Le ragioni di questo comportamento possono essere molteplici. Una prima causa è imputabile ad un effetto di carica spaziale, che per densità di correnti abbastanza elevate comincia a schermare il campo elettrico presente sull'estremità emissiva riducendo in questo modo anche l'entità della corrente emessa. Una seconda ipotesi riguarda la possibile caduta del potenziale applicato sul catodo emissivo, dovuta ad un effetto resistivo tra i contatti dei vari elementi che costituiscono il campione. Inoltre, vi possono essere conseguenze legate al riscaldamento resistivo del materiale: gli emettitori sostenendo una corrente elevata possono subire danni termici e ridurre le loro prestazioni.

Uno degli obiettivi di questa tesi è studiare questo insieme di effetti mediante un approccio computazionale. I risultati di questa analisi sono confrontati con le curve I-V di campioni realizzati in collaborazione fra CNR e INFN nell'ambito del progetto RADIOPORT_LAB. Prima di arrivare a questo confronto si è partiti dallo studio di alcuni aspetti fondamentali dell'emissione per effetto di campo, che riguardano: (1) il fattore β di intensificazione del campo elettrico, dipendente dalla geometria delle punte degli emettitori;

(2) l'effetto di schermatura elettrostatica che si esercita fra due o più nanotubi quando sono vicini entro determinate distanze e che riduce il loro fattore β ; (3) l'effetto di carica spaziale. In definitiva il lavoro risulta così suddiviso:

Nella prima parte della tesi vengono descritte la struttura, le proprietà fisiche dei nanotubi e alcune delle tecniche principali impiegate per produrli. Successivamente viene introdotta la teoria generale dell'emissione per effetto di campo e si mostra in che termini possa essere applicata al caso dei nanotubi di carbonio. Non sempre esiste un accordo fra questa teoria ed il comportamento emissivo dei CNT e alcune delle possibili cause sono descritte al termine della prima parte della tesi. Nella seconda parte, una volta descritto brevemente il software di simulazione impiegato, vengono riportati tutti i risultati ottenuti. A partire dallo studio degli aspetti fondamentali dell'emissione per effetto di campo (fattore β di intensificazione del campo elettrico, schermatura elettrostatica) si arriva fino a quelli più complessi come l'effetto di carica spaziale. Nell'ultima parte, sono presi in considerazione i dati relativi a campioni sperimentali. Tramite un approccio computazionale-simulativo si discute sulla presenza dei fenomeni che possono dare luogo ad un effetto di saturazione della corrente: (1) carica spaziale; (2) resistenza di contatto; (3) degrado termico.

1 Nanotubi di Carbonio

I nanotubi di carbonio sono strutture regolari su scala atomica, costituiti da diversi piani di grafene avvolti su se stessi in modo da formare un corpo cilindrico. L'estremità finale può essere aperta ed assumere una forma toroidale oppure chiusa da un corpo approssimativamente sferico e associabile alla metà di una molecola di fullerene [1]. L'altezza di queste strutture supera facilmente alcuni micron mentre il raggio è nell'ordine dei nanometri. Sono quindi caratterizzati da un elevato *aspect-ratio* (rapporto fra altezza e diametro del nanotubo) che può andare dalle poche decine fino anche a diverse migliaia di unità e rappresenta uno degli aspetti più vantaggiosi che contraddistingue tali elementi.

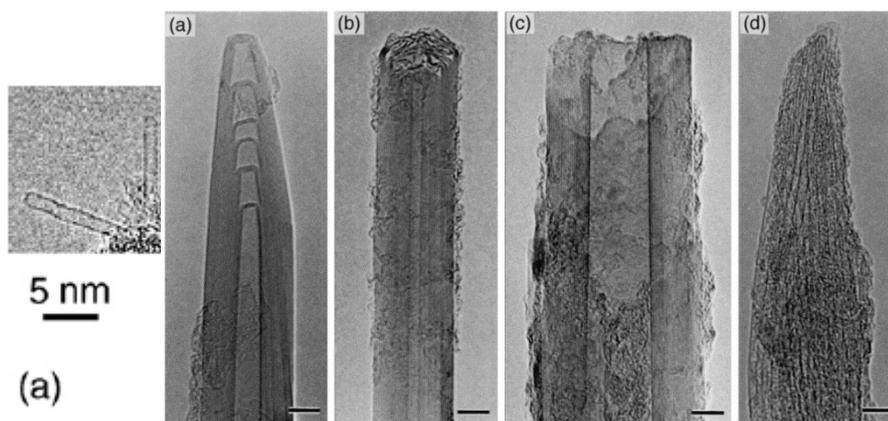


Figura 1-1. Immagini al TEM di differenti tipi di estremità dei nanotubi: (sinistra) nanotubo *single-wall*; (destra) (a) *multi-wall* con estremità chiusa; (b) *multi-wall* con estremità chiusa ottenuto con metodo a scarica; (c) *multi-wall* con estremità aperta (crescita catalitica) (d) ammasso di nanotubi *single-wall*. La barra indica una lunghezza di 5 nm [2].

Anche se esistono essenzialmente due categorie: i *single-wall* e i *multi-wall*, ogni nanotubo può presentare proprietà fisiche molto diverse. Ciò dipende dalle caratteristiche geometriche di questi elementi ed in particolare da un parametro definito come *chiralità* descritto nel corso del capitolo. Mentre questo è particolarmente vero per un *single-wall*, nel caso dei *multi-wall* la differenziazione è legata per lo più a caratteristiche quali altezza, diametro, forma dell'estremità e ai difetti reticolari eventualmente presenti nella struttura cristallina. Prima di arrivare a parlare dei nanotubi si ritiene più utile dare qualche cenno sulle proprietà del carbonio e delle sue forme allotropiche più diffuse.

Legami negli atomi di carbonio: diamante, grafite e grafene

Ogni atomo di carbonio ha sei elettroni che occupano gli orbitali atomici $1s_2$, $2s_2$, e $2p_2$. L'orbitale $1s_2$ contiene due elettroni fortemente legati che definiscono il core atomico.

Quattro elettroni occupano gli orbitali $2s_22p_2$, ed essendo legati molto più debolmente costituiscono gli elettroni di valenza. Questi ultimi sono responsabili dei legami covalenti nei materiali a base di carbonio. A causa della ridotta differenza energetica fra i livelli $2p$ e $2s$ e l'energia chimica di legame, le funzioni d'onda di questi quattro elettroni possono subire delle modifiche combinandosi tra di loro [3]. In questo modo si ottengono degli orbitali ibridi. Sono possibili diversi tipi di ibridizzazione da cui si ottengono differenti forme allotropiche del carbonio. Le più note sono il *diamante* e la *grafite*. Nel primo caso i legami chimici si formano tra gli orbitali ibridati sp_3 dando luogo a quattro legami covalenti di tipo σ . La struttura risultante è di tipo tetraedrica e disposta in tre dimensioni spaziali. Nella *grafite* invece, i legami chimici riguardano orbitali ibridati sp_2 che essendo planari e a 120 gradi l'uno dall'altro, si dispongono all'interno di un piano bi-dimensionale che prende il nome di *grafene*. L'orbitale p non coinvolto nell'ibridazione si dispone invece perpendicolarmente al piano formato dagli orbitali sp_2 . Dato questo ordinamento, tre dei quattro elettroni di valenza risultano accoppiati stabilmente, mentre il quarto risulta delocalizzato tra i suddetti piani. Da questa situazione che prevede gli elettroni non accoppiati presenti fra gli strati planari della grafite, scaturiscono alcune proprietà particolari quali l'ottima conducibilità elettrica e termica.

1.1 Struttura e proprietà dei nanotubi

Per meglio capire la natura e le caratteristiche dei nanotubi di carbonio è necessario introdurre un'ulteriore forma allotropica del carbonio nota come *fullerene*, la cui scoperta risale a metà degli anni 80' [4]. Le molecole di fullerene assumono una forma simile ad una sfera cava o ad un ellissoide (*buckyball*). In alternativa è possibile osservarli con una struttura più allungata a forma tubolare (*buckytube*). La differenza con il grafene risiede nella presenza oltre che di anelli di forma esagonale anche di forma pentagonale. Questi ultimi fanno sì che la struttura finale non si estenda solo su di un piano, ma che assuma configurazioni più complesse come quelle appena elencate. Per questo motivo è più facile accomunare i nanotubi di carbonio ai fullereni piuttosto che al grafene stesso. Da qui nasce l'idea di definirli come dei fullereni allungati. Tale descrizione è resa più chiara facendo riferimento alla figura 1-2. Più correttamente però, secondo alcuni ricercatori sarebbe opportuno indicare i fullereni come un caso limite dei nanotubi di carbonio (CNT) [1]. Infatti la varietà di strutture e caratteristiche chimiche e fisiche di quest'ultimi eccede di gran lunga quella dei fullereni. E' proprio in merito a questa enorme varietà di nanotubi che conviene

distinguerli in primo luogo in due classi principali: i *single-wall* (SWNT) e i *multi-wall* (MWNT), rispettivamente a seconda che la loro struttura sia composta da uno o più piani di grafene avvolti attorno ad un asse.

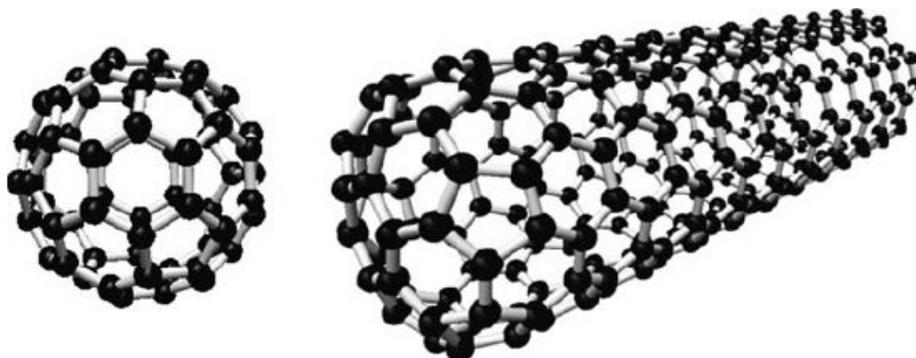


Figura 1-2. Modello molecolare rappresentante una molecola di fullerene (C_{60}) (sinistra) ed un nanotubo *single-wall* chiuso ad una sua estremità da una struttura assimilabile a metà molecola di fullerene (destra) [5].

Un parametro di fondamentale importanza per la prima classe di nanotubi (SWNT) è la *chiralità*, che riguarda il verso con cui il foglio di grafene viene avvolto per formare il corpo cilindrico. A seconda della chiralità i SWNT esibiscono proprietà chimiche e fisiche ben distinte. Invece, i MWNT sono considerati conduttori a prescindere da questo parametro, anche se altri fattori geometrici possono influenzare le loro proprietà fisiche. In ogni caso, già per questo motivo i *multi-wall* risultano favoriti per le applicazioni riguardanti l'emissione di elettroni. Un altro motivo molto importante riguarda la loro sintesi che risulta molto più semplice rispetto a quella dei *single-wall*. Siccome poi, durante l'emissione si può arrivare in condizioni critiche sia per quanto riguarda le temperature che gli stress meccanici causati dal campo elettrico, un occhio di riguardo merita anche la robustezza di questi elementi che ancora una volta vede favoriti i MWNT rispetto alla controparte a singola parete. Questo aspetto è intuibile già dalla loro composizione che prevede per l'appunto più piani di grafene in grado di isolare meglio il nanotubo dagli eventuali tipi di danno prima elencati.

1.1.1 Nanotubi *single-wall*

Il valore tipico del diametro di un SWNT è di circa 1.34 nm anche se in generale può essere compreso tra un minimo di pochi decimi di nanometro ed un massimo di qualche nanometro. A seconda dell'angolo che il piano di grafene forma con l'asse del nanotubo a seguito dell'avvolgimento, viene determinata la *chiralità* del nanotubo che è capace di influenzare le sue proprietà elettriche [1, 4-6]. Per definire con dei criteri oggettivi questo parametro è necessario in primo luogo fissare un sistema di riferimento sul piano del grafene.

Riferendoci allo schema riportato in figura 1-3, dopo aver scelto l'origine, si orientano i due assi nel piano lungo le due direzioni indicate dai vettori primitivi x ed y . La lunghezza di questi vettori è pari a $\sqrt{3} d_{c-c}$ con d_{c-c} che indica la lunghezza del legame C-C (0.142 nm). A questo punto è possibile individuare le coordinate dell'esagono che, a seguito dell'avvolgimento, sarà sovrapposto all'esagono presente nell'origine (denotato da O). Il vettore $R = ax + by$ è detto vettore chirale. Il nanotubo generato da tale vettore (a,b) è detto tubo (a,b) . Infine, θ indica l'angolo fra la direzione di avvolgimento e quella normale fra due siti esagonali adiacenti. La chiralità di un nanotubo può essere indicata esplicitando le coordinate (a,b) o, in alternativa, l'angolo θ . In quest'ultimo caso è opportuno indicare anche il diametro D del nanotubo per avere una descrizione completa della sua geometria.

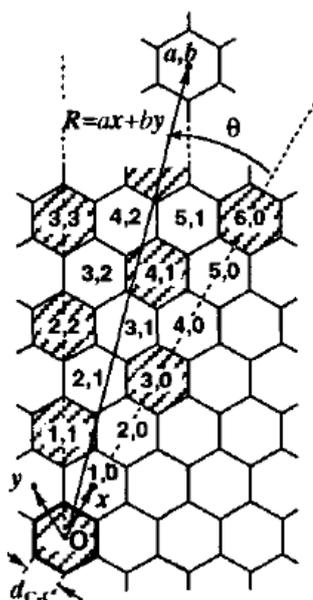


Figura 1-3. Rappresentazione schematica del tubo (a, b) . Gli esagoni col vettore chirale che soddisfa la relazione $2a + b = 3N$ sono ombreggiati [6].

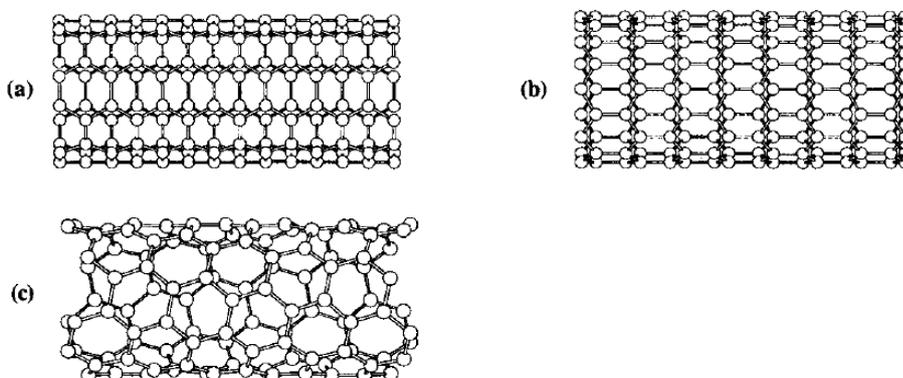


Figura 1-4. Rappresentazione schematica di CNT con strutture (a) armchair (tube(a, a)), (b) zigzag (tubo (a,0)) e (c) elicoidale (tubo (a, b)) con $0 < \theta < \pi/6$ [6].

A proposito del diametro D del nanotubo e dell'angolo θ , valgono le seguenti relazioni che legano i suddetti parametri alle coordinate a e b che definiscono la chiralità:

$$D = \frac{\sqrt{3}d_{c-c}}{\pi} \sqrt{a^2 + ab + b^2} \quad (1.1)$$

$$\theta = \cos^{-1} \left(\frac{2a + b}{2\sqrt{a^2 + ab + b^2}} \right) \quad \left(0 \leq \theta \leq \frac{\pi}{6} \right) \quad (1.2)$$

Quindi, una volta fissati gli indici di chiralità, risulta univocamente determinato anche il diametro del nanotubo. I nanotubi con gli indici (a, a) e $(a, 0)$ sono generati rispettivamente da esagoni con $\theta = \frac{\pi}{6}$ e $\theta = 0$. Questi tubi non presentano distorsioni nella loro struttura e sono chiamati rispettivamente *armchair* e *zigzag*. Altre condizioni ($0 < \theta < \frac{\pi}{6}$) generano nanotubi (a, b) con strutture elicoidali.

A seconda della chiralità i nanotubi SWNT possono comportarsi come semiconduttori o come metalli. Il loro comportamento può essere studiato sia su base teorica che attraverso la pratica sperimentale. Mentre con il primo tipo di approccio è possibile prevedere le proprietà elettroniche dei differenti tipi di SWNT, con la pratica sperimentale si può verificare direttamente il loro comportamento. A questo proposito, la microscopia ad effetto tunnel (STM) rappresenta uno strumento ideale. Con questa tecnica è possibile determinare la densità di stati elettronici (DOS) [6-10], che dipende dalle funzioni d'onda compatibili con la struttura geometrica dei nanotubi. Se questi manifestano un comportamento semiconduttivo il loro gap energetico dipende sia dalla chiralità che dal loro diametro. I valori di band gap dei nanotubi semiconduttori finora riportati ricadono fra i 10 e i 1200 meV e per nanotubi con la stessa chiralità, il loro valore risulta proporzionale all'inverso del diametro. In figura 1-5 si mostra l'analisi mediante STM riguardante due nanotubi distinti per diametro e chiralità. In alto si vedono le immagini ricostruite sulla base di misure STM, in basso sono riportate le mappe della densità di stati occupati. Si vede come nella parte sinistra dell'immagine (in basso) sia possibile evidenziare un gap tale da attribuire al nanotubo in questione proprietà semiconduttive. Viceversa a destra non vi sono salti energetici e pertanto si ha un nanotubo conduttore. Senza entrare nei dettagli della teoria, è istruttivo elencare quelle che sono le condizioni valide sulle struttura atomica e che determinano il comportamento elettronico dei SWNT:

- 1) SWNT *armchair* con indici (n, n) sono considerati esclusivamente metallici.
- 2) SWNT *zigzag* con $(n, 0)$ presentano due comportamenti differenti:
 - metallico se $n/3 = i$, dove i è un numero intero;
 - semiconduttivo altrimenti;
- 3) SWNT con chiralità (n, m) , sono semiconduttori il cui band gap dipende dalla chiralità del tubo e dal suo diametro.

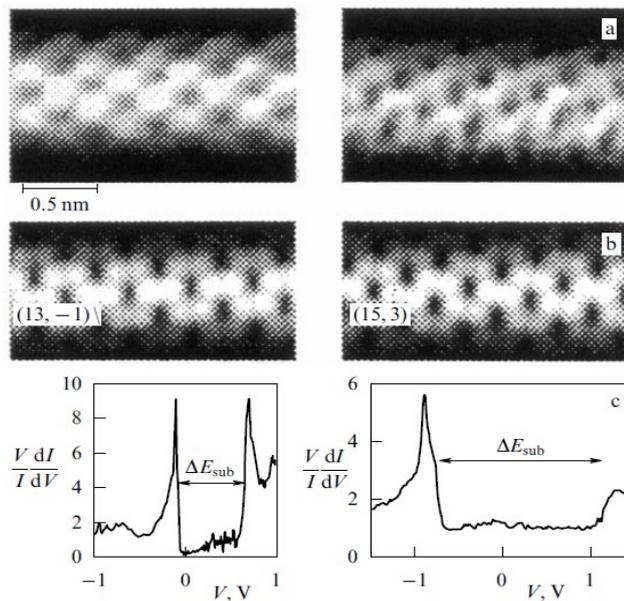


Figura 1-5. Immagini STM e spettro elettronico ottenuto per effetto tunnel di due nanotubi *single-wall*: (a) immagini ricostruite sulle basi di misure STM; (b) immagini ricavate per nanotubi con indici chirali (13, -1) e (15,3); (c) mappa della densità di stati occupati ricostruite sulle basi di misure STM e che mostrano le proprietà semiconduttive e metalliche rispettivamente del primo (sinistra) e del secondo (destra) nanotubo [7].

1.1.2 Nanotubi multi-wall

I nanotubi *multi-wall* si distinguono da quelli *single-wall* per la loro più ampia molteplicità di forme, contraddistinte principalmente per la loro struttura trasversale. Per esempio, in figura 1-6 (a) è presente un nanotubo a forma di *russian doll* che prevede una serie di nanotubi impilati uno dentro all'altro. L'altra versione leggermente diversa di questi nanotubi prevede una serie di prismi coassiali, impilati uno dentro l'altro. In ultimo è raffigurato un MWNT a forma di pergamena. Alcuni lavori che descrivono delle tecniche impiegabili per studiare la struttura dei nanotubi, indicano la *russian doll* come quella più comune. In ogni caso la distanza presente fra i piani di grafene è circa a 0.34 nm. A seconda del numero di queste pareti, i nanotubi presentano un diametro che va da alcuni nm fino ad

un centinaio, mentre si ricorda che l'altezza può arrivare fino a diverse decine di μm . La possibilità di ottenere la crescita di un tipo di MWNT piuttosto che di un altro, dipende dal metodo di sintesi impiegato.

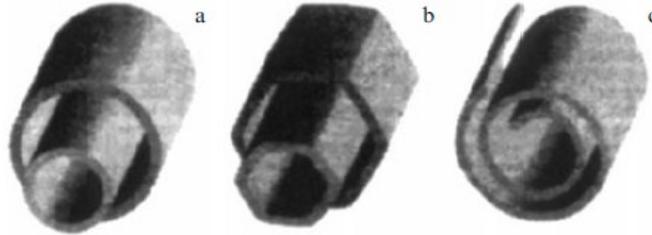


Figura 1-6. Modelli pertinenti alla sezione trasversale di nanotubi *multi-wall*: (1) *Russian dolls*; (b) prisma ecosaedrico, (c) pergamena [11].

Le proprietà dei *single-wall* e dei *multi-wall* CNT sono state ampiamente analizzate sia per quanto riguarda gli aspetti elettronici che meccanici e termici. Tra le proprietà più interessanti nel contesto dell'emissione per effetto di campo c'è da considerare la conducibilità elettrica. Essendo formata essenzialmente da piani di grafene, si ci aspetterebbe che nella direzione planare il loro comportamento sia simile a quello della grafite [1]. Mentre per i SWNT la situazione è stata già analizzata nel paragrafo precedente, per i nanotubi MWNT si può già dire che è stata osservata un'ampia gamma di proprietà conduttive a seconda del tipo di nanotubo analizzato. La resistività elettrica può infatti variare anche su diversi ordini di grandezza da circa $5 \cdot 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ fino a $6 \Omega \cdot \text{cm}$ (a 300°K) [12-20]. Si ritiene che queste differenze dipendano dalla struttura geometrica (chiralità, difetti, diametro, ecc.) e dal grado di cristallinità. Se i contatti fra nanotubi ed elettrodo di contatto sono realizzati in modo efficiente (resistenze ohmiche basse), è possibile studiare il comportamento elettronico dei singoli nanotubi. Per quel che riguarda i *multi-wall*, è stato dimostrato che i diversi piani di grafene possono esibire un comportamento sia semiconduttivo che metallico. Addirittura, all'interno dello stesso nanotubo i diversi strati possono alternare questo tipo di comportamento e possono contribuire all'emissione a seconda di come siano congiunti con l'elettrodo di contatto. E' per questo motivo che spesso sono soltanto gli strati più esterni (meglio connessi con l'elettrodo) determinano il vero comportamento del nanotubo *multi-wall* [21].

Mentre per i *multi-wall* le resistenze intrinseche dei singoli nanotubi di varia altezza vanno in un range di decine $\text{k}\Omega/\mu\text{m}$ a centinaia di $\text{k}\Omega/\mu\text{m}$, per le resistenze di contatto tra nanotubo e resto del campione, si va dalle centinaia di $\text{k}\Omega$ fino a centinaia di $\text{M}\Omega$ [16-17]. I nanotubi MWNT presenti sul campione analizzato nell'ultimo capitolo sono stati sintetizzati

mediante un processo noto come *chemical-vapour-deposition* (CVD). Essi risultano simili per struttura (alti più di 20 μm , con diametri compresi fra 15 e 50 nm) a quelli analizzati da Kaneto [18] anche se quest'ultimi sono stati prodotti con una tecnica diversa (*scarica ad arco*) che in genere conferisce proprietà cristalline migliori e tali da ridurre il loro valore di resistività. Entrambe le tecniche citate saranno trattate in uno dei prossimi paragrafi. I risultati ottenuti da Kaneto sono riportati in figura 1-7, dove viene mostrata la resistenza espressa in $\text{k}\Omega/\mu\text{m}$ per diversi nanotubi testati. Si nota una certa variabilità nel comportamento dei diversi nanotubi, che persiste anche per quanto riguarda la dipendenza dalla temperatura. Infatti, alcuni di essi mostrano un comportamento semiconduttivo mentre altri ancora di tipo metallico, in quanto per i primi il valore della resistenza diminuisce all'aumentare della temperatura, per i secondi invece incrementa.

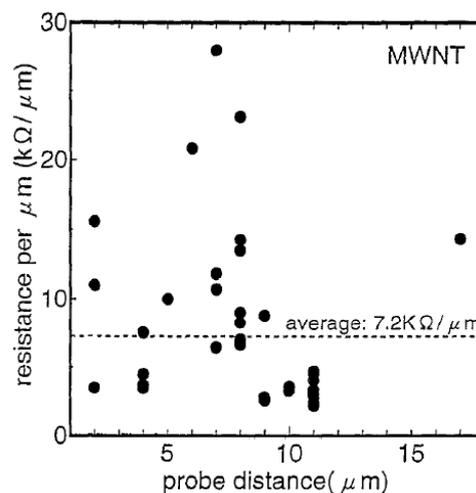


Figura 1-7. Resistenza elettrica (in $\text{k}\Omega/\mu\text{m}$) ricavata con la tecnica delle due punte di vari nanotubi in funzione della distanza della punta [18].

1.2 Sintesi di nanotubi di carbonio

La sintesi di nanotubi è una parte cruciale del processo produttivo dei campioni. Le tecniche disponibili sono diverse e come prevedibile la più vantaggiosa è quella che riesce, contenendo i costi e la difficoltà di realizzazione, a fornire nanotubi simili fra loro e con caratteristiche morfologiche quanto più possibilmente controllabili.

Metodi di sintesi

I nanotubi sono stati osservati casualmente la prima volta nel 1991 [22] come prodotto secondario di una reazione legata alla produzione di molecole di fullerene. Tale processo consisteva in una scarica ad arco tra due elettrodi di grafite tale da far sublimare per le alte temperatura l'anodo di carbonio. Dalla fuliggine prodotta si osservarono quindi quei

nanofilamenti oggi noti come nanotubi. Da allora sono stati introdotti nuovi metodi per sintetizzarli, ognuno dei quali è capace di conferire proprietà diverse ai nanotubi. Nel seguito si passano in rassegna i principali che sono: (1) scarica ad arco; (2) ablazione laser; (3) *chemical-vapour-deposition* (CVD) [3, 23, 24]. Quest'ultima è anche la tecnica impiegata per sintetizzare i nanotubi presenti sulla tipologia di campione analizzato nel capitolo 4.

Scarica ad arco

Come spiegato in precedenza, questo è il metodo tramite cui sono stati scoperti i nanotubi. Esso prevede la disposizione di due elettrodi di grafite altamente purificata ad una distanza di 1-2 mm, all'interno di una camera in cui è presente anche un gas inerte, tipicamente H_e a bassa pressione (500 Torr) (fig. 1-8, sinistra). Facendo passare una corrente continua (80-100 A) si ottiene una scarica che sublima, riscaldandolo, parte dell'anodo. Il plasma prodotto grazie alle elevate temperature presenti nella camera ($\geq 3000^\circ K$) viene accumulato sul catodo. Questo deposito consiste in strutture informi di nanotubi MWNT (*bundle-like*). Aggiungendo un metallo catalizzatore sull'anodo è possibile invece ottenere anche nanotubi a parete singola. I vantaggi riguardano il buon grado di cristallizzazione delle strutture tubolari. Gli svantaggi sono da ricercarsi nei costi elevati legati all'impiego di grafene, H_e e A_r altamente purificati. Un altro aspetto negativo è legato allo scarso controllo che si ha sulle dimensioni dei nanotubi ed alla formazione di elementi di bassa qualità da eliminare tramite un trattamento specifico.

Ablazione laser

Dopo il metodo a scarica, il secondo processo di sintesi più impiegato è l'ablazione laser. I nanotubi prodotti in questo modo sono caratterizzati da una qualità ancora maggiore rispetto a quelli ottenuti con il metodo precedente. La tecnica consiste nel vaporizzare tramite irraggiamento laser un pezzo di grafite posto in atmosfera inerte in cui è presente dell'argon (A_r). Come si vede dalla figura numero 1-8 (destra), gli elementi fondamentali sono una fornace, un tubo di quarzo con una apertura, un target di carbonio (dopato con un metallo catalizzatore se è necessario produrre SWNT), un sistema refrigerante ad acqua, ed un sistema per mantenere la pressione e il flusso del gas costante. Il meccanismo è immediato da capire: il laser entra nel tubo di quarzo attraverso una finestra, viene focalizzato e colpisce il target di carbonio che viene così riscaldato ad una temperatura superiore ai $1200^\circ C$. Il gas presente all'interno trasporta la polvere di carbonio fino al sistema refrigerante dove viene

raccolto. Anche questo metodo richiede un certo livello di purificazione per eliminare i prodotti spuri di bassa qualità, ma al contrario del metodo esposto prima, è possibile un certo controllo sulle caratteristiche (altezza, raggio) dei nanotubo prodotti. Ad esempio, sembra che tramite la potenza del laser sia possibile modificare, entro certi limiti, il diametro dei CNT. Anche la temperatura, il tipo di metallo catalizzatore e il rate del flusso possono influenzare il diametro dei SWNT. Gli svantaggi sono certamente da collocare nei costi che lievitano a causa dell'alta purezza della grafite impiegata e dell'alta potenza laser richiesta.

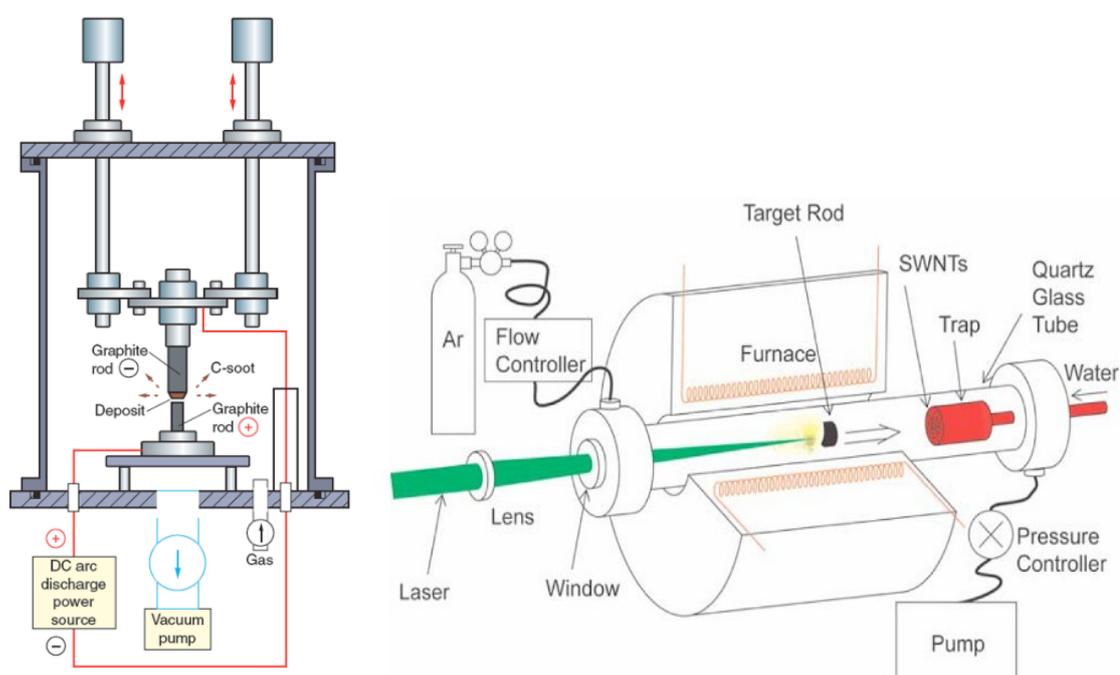


Figura 1-8. Rappresentazione schematica degli apparati per la sintesi di CNT tramite scarica ad arco (sinistra) e ablazione laser (destra) [24].

Chemical Vapour Deposition (CVD)

La CVD rappresenta uno dei metodi più attrattivi per quelli che potrebbero essere gli sviluppi industriali. Il metodo infatti risulta pratico ed economico anche se i nanotubi prodotti non presentano la stessa qualità dei metodi descritti in precedenza. La crescita per CVD riguarda la decomposizione termica (600-1200)° C all'interno di una fornace (fig. 1-9) di un idrocarburo (sia a stato solido, che liquido o gassoso) in presenza di un metallo catalizzatore. Questo metodo è ideale per realizzare campioni costituiti da nanotubi allineati e posti al di sopra di un supporto specifico. In aggiunta ai metodi precedenti, la CVD concede un buon controllo sulla morfologia dei nanotubi da sintetizzare. In riferimento alla figura 1-9, è possibile evidenziare le fasi salienti del processo. Un vapore contenente idrocarburi attraversa una fornace a forma di tubo per circa 15-60 minuti. In questa sede è presente anche

il materiale catalizzatore posto ad una temperatura abbastanza elevata ($600-1200$)° C in modo da decomporre l'idrocarburo. I CNT crescono sopra le particelle del catalizzatore e si accumulano su di esse dopo essere state raffreddate fino a temperatura ambiente.

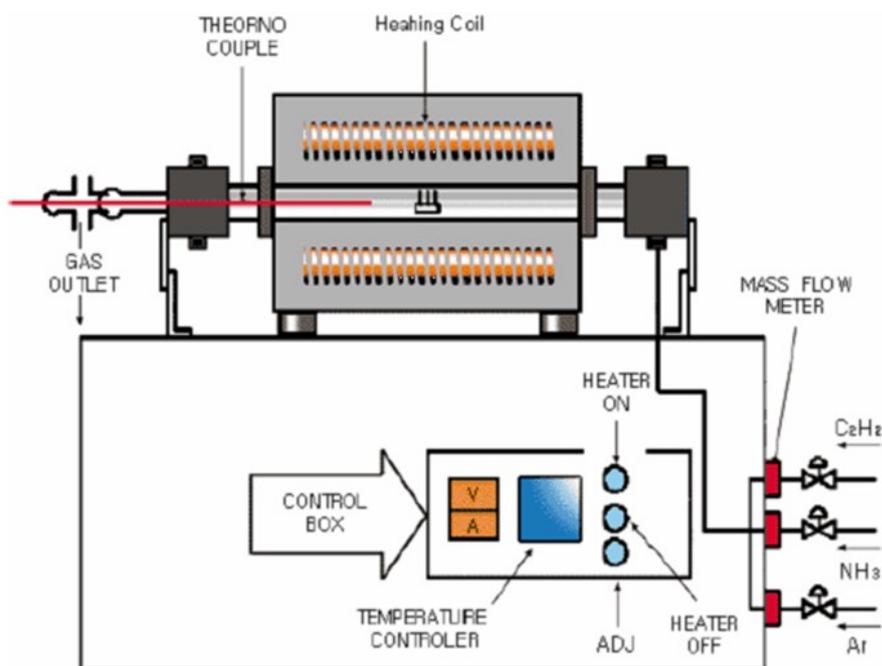


Figura 1-9. Rappresentazione schematica dell'apparato per la sintesi di nanotubi tramite CVD [24].

Sufficienti prove evidenziano che la crescita di nanotubi mediante questa tecnica, passi attraverso diverse fasi [3]:

1. Diffusione, assorbimento e decomposizione delle molecole del gas di *feedstock*, in corrispondenza della superficie della nanoparticella del catalizzatore (Fe , Ni , Co);
2. Dissoluzione e diffusione degli atomi di carbonio e dei composti elementari (dimeri C_2 e trimeri C_3) nella nanoparticella;
3. Formazione di una soluzione metallo-carbonio;
4. Precipitazione degli atomi di carbonio dalla soluzione divenuta sovrassatura in strutture cristalline sp_2 , solide e dalla forma tubolare;

La forma tubolare è favorita rispetto alle altre forme di carbonio in quanto non contiene legami non saturi e quindi costituisce una configurazione che minimizza l'energia. A seconda poi della forza di coesione fra il catalizzatore ed il substrato è possibile che durante la crescita la nanoparticella venga spinta verso la cima del nanotubo o che rimanga invece alla sua base. Si differenziano quindi due meccanismi differenti di crescita, denominati *base-growth* e *tip-growth* (fig. 1-10). In ogni caso, non di rado, al termine del processo di sintesi

si possono osservare, su uno stesso campione, nanotubi cresciuti in entrambi i modi (fig. 1-10) che in definitiva possono essere così riassunti:

1. Nella modalità *base-growth*, il catalizzatore rimane fisso sulla superficie del supporto. Il carbonio di alimentazione fluisce in questo caso dalla base;
2. Nel meccanismo *tip-growth*, la crescita avviene una volta che la particella di catalizzatore si è staccata dal supporto. In questo caso la particella fornisce le condizioni necessarie alla sintesi restando confinata in corrispondenza della sommità della struttura tubolare;

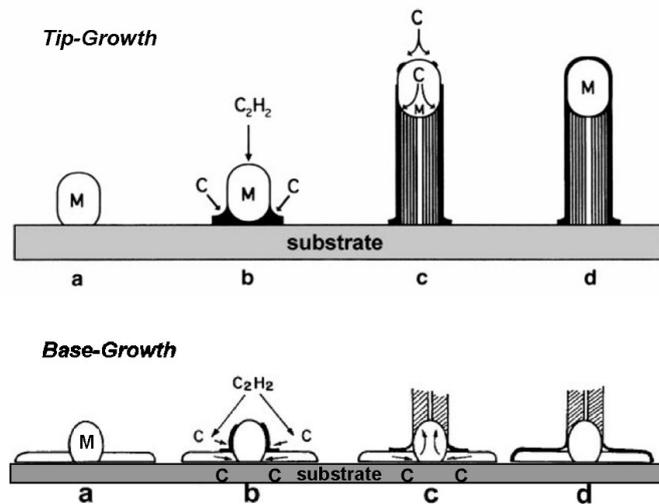


Figura 1-10. Illustrazione dei due metodi di crescita Tip-Growth e Base-Growth. Viene messo in risalto l'interazione catalizzatore-supporto [10].

Gli aspetti da considerare durante la sintesi riguardano sia alcuni parametri che regolano le condizioni ambientali che alcune caratteristiche del substrato. Per quest'ultimo è infatti ragionevole attendersi che a seconda del supporto impiegato, cambi anche la qualità e la quantità dei nanotubi. Silicio, ossido di silicio e grafite sono comunemente usati per questo scopo. Materiali a base di allumina sembrano invece interagire solidamente con le particelle di catalizzatore a causa della forte interazione che si crea con il metallo.

Fra i parametri che regolano la crescita per CVD, i più importanti sono il *feedstock* di carbonio, il tipo di catalizzatore e la temperatura di crescita. I MWNT sono prodotti generalmente a temperature di circa $(600-900)^\circ C$, mentre temperature più alte sono necessarie per la crescita di SWNT che, possedendo un raggio di curvatura inferiore richiedono un'energia maggiore per la loro formazione.

Per ottenere insiemi di nanotubi altamente ordinati e quanto più privi di difetti strutturali, bisogna evitare la pirolisi spontanea degli idrocarburi al di fuori dei siti in cui è

presente il catalizzatore. I precursori più efficienti e comunemente usati per i MWNT (ad esempio C_2H_2 , C_6H_6 , ecc..) sono instabili ad alte temperature e portano quindi alla creazione di sottoprodotti da eliminare successivamente con opportune procedure. Contrariamente i SWNT si formano più facilmente dalla dissociazione di idrocarburi (ad esempio CO , CH_4 , ecc...) che sono più stabili alle temperature più elevate richieste per la loro produzione.

Metalli di transizione (Fe , Co , Ni) sono i catalizzatori usualmente più impiegati per la crescita di CNT [25-27]. Anche la loro scelta può influenzare l'esito della sintesi portando ad ottenere strutture più o meno regolari, con dimensioni e rate di crescita leggermente differenti. Da sottolineare con estrema attenzione come sembra sussistere una relazione fra dimensione delle particelle e diametro dei nanotubi [28, 29]. Grossomodo, maggiore è il diametro della nanoparticella è maggiore sarà anche lo spessore del nanotubo.

La CVD, come le altre tecniche, può essere considerata anche nella produzione di interi film di nanotubi con aree nell'ordine di qualche mm^2 e comprendenti numeri molto elevati di questi elementi (fino a $10^9/10^{11}$ CNT/ cm^2). Risulta efficace lo schema di fig. 1-11 che riporta i passi volti alla realizzazione di una matrice ordinata di nanotubi. Brevemente, è sufficiente sapere che con la formazione di un ossido contenente pori e l'inserimento di particelle catalizzatrici sul loro fondo, è possibile far crescere nanotubi di carbonio secondo una disposizione altamente ordinata, tramite la pirolisi di un opportuno precursore (in questo caso acetilene, C_2H_2). Bisogna però sottolineare che nella realtà è difficile osservare nanotubi tutti con pari altezza in quanto è sempre presente un certo grado di disomogeneità. Ciò conduce ad un'inevitabile selezione durante l'emissione di elettroni che coinvolgerà primariamente i nanotubi più alti.

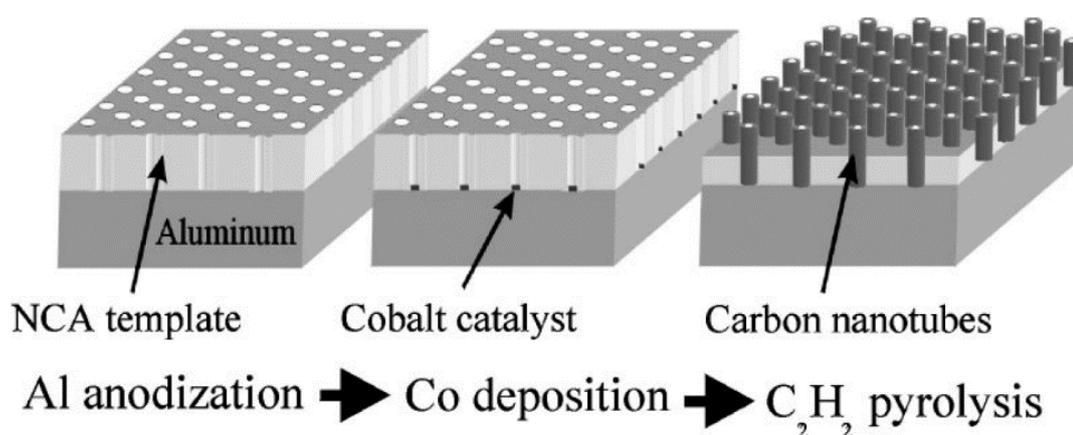


Figura 1-11. Schema relativo alla sintesi di nanotubi di carbonio all'interno di una matrice a nido d'ape formata da ossido di alluminio [30].

1.3 Nanotubi in allumina nanoporosa

Una delle applicazioni principali dei nanotubi di carbonio è l'impiego come sorgente di elettroni. Per ottimizzare le prestazioni di un catodo freddo costituito da questi materiali, è di massima importanza disporre di strutture ben ordinate. La configurazione ideale prevede la disposizione di CNT secondo una matrice regolare, con un elevato grado di ordine e periodicità mantenendo l'omogeneità delle dimensioni delle nanostrutture sull'interna superficie attiva. Per realizzare una configurazione di questo tipo può essere impiegato uno stampo di allumina porosa, ottenuta per via elettrochimica. Sotto determinate condizioni di ossidazione anodica, l'alluminio metallico si trasforma infatti in ossido di alluminio altamente poroso. Proprio all'interno di questi pori è possibile far crescere i nanotubi secondo una struttura altamente regolare. Sotto l'aspetto delle caratteristiche strutturali, l'allumina preserva le sue proprietà meccaniche di robustezza fino ad alte temperature, inoltre le proprietà dielettriche consentono di isolare efficacemente i nanotubi tra di loro. Diversi gruppi di ricerca hanno già dimostrato la possibilità di ottenere dispositivi elettrici impiegando matrici di allumina porosa [31-34] ed i campioni presentati nel capitolo 4 rientrano in questa particolare tipologia.

Proprietà generali

L'ossidazione anodica, o anodizzazione, consiste nell'immergere un foglio di alluminio in una soluzione contenente un determinato acido e nell'applicare una tensione tra l'alluminio ed un contro elettrodo metallico inerte. L'alluminio è usato come anodo, da cui il nome di anodizzazione. Il prodotto risultante da questo processo è chiamato ossido di alluminio anodico (AAO).

A seconda che l'elettrolita si comporti più o meno efficacemente da solvente dell'ossido formatosi, è possibile distinguere tre tipologie di anodizzazione. La più interessante per il caso in esame è quella che produce uno strato di ossido poroso. Questa situazione si produce impiegando un acido moderatamente forte (acido ossalico, fosforico, solforico). Negli altri casi invece, relativi ad un impiego di acidi con attività bassa (o nulla) o altamente aggressiva (come nel caso dell'*elettropolishing*, anche utile per pulire la superficie di un campione di alluminio puro), non è possibile osservare la formazione dei pori.

La geometria dell'ossido di alluminio che si ottiene può essere schematicamente rappresentata come in figura 1-12. Essa è costituita da una struttura a nido d'ape, caratterizzata da una matrice di celle esagonali adiacenti e strettamente impacchettate, ed ognuna con un poro centrale.

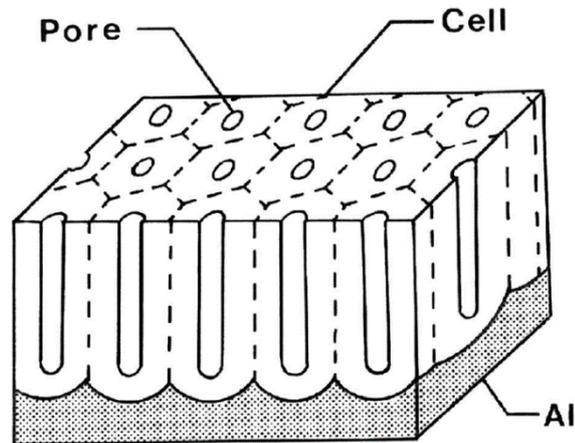


Figura 1-12. Modello schematico di una struttura porosa ideale di allumina anodica [35].

La crescita dei pori

Il processo di crescita dell'allumina porosa può essere diviso in quattro fasi, in realtà non ben distinte fra loro, come illustrato in fig. 1.13. L'indice che permette di capire il loro avanzamento è la corrente, la cui intensità dipende dallo strato e dalle condizioni dell'ossido che si forma sul foglio di alluminio.

Durante la prima fase si crea uno strato denso e non poroso di ossido allo stesso modo di quello che si avrebbe impiegando degli acidi deboli. Parallelamente, la corrente che ha inizialmente il suo valore massimo, diminuisce gradualmente a causa dello strato di ossido in formazione e che ostacola la corrente verso l'anodo di alluminio (fase I).

A causa dell'attività chimica, nell'ossido si sviluppano delle micro-fratture che rappresentano anche l'inizio della seconda fase in cui avviene la formazione dei pori. La loro disposizione è inizialmente casuale, ma permette egualmente alla corrente di trovare delle zone a bassa resistenza dove poter fluire senza annullare il suo valore. Naturalmente la densità di corrente è maggiore in corrispondenza dei pori e pertanto la loro profondità continua ad aumentare durante il processo (fase II). E' stato dimostrato che per ottenere una certa regolarità nella loro formazione è importante che l'allumina utilizzata presenti il minor numero di difetti possibili e dei grani quanto più ampi possibili [36, 37].

La terza fase consiste nella selezione dei pori. Infatti, solo una parte ridotta di quelli generati in partenza continua la sua crescita attraverso l'ossido durante il processo di

anodizzazione. Gli stessi, allargandosi sempre di più lungo il loro tragitto, praticamente impediscono a quelli vicini di procedere allo stesso modo. Durante questa fase, la corrente cresce nuovamente perché prende avvio un meccanismo di assottigliamento localizzato dell'ossido (fase III).

Una volta stabilizzata la configurazione dei pori, anche la corrente si stabilizza raggiungendo un valore di equilibrio compreso tra quello assunto durante la creazione dell'ossido, e quello relativo alla sua successiva frammentazione (fase IV).

Tra i pori e l'alluminio restante è presente uno strato (*barrier layer*) di ossido non poroso che funge da barriera. Questo è tuttavia abbastanza sottile da permettere alla corrente di passare e al processo di anodizzazione di continuare. Allo stesso tempo, lo strato superiore continua ad essere attaccato ed è proprio questa azione che fa sì che i pori crescano sempre più in profondità nell'alluminio. Se il processo continuasse per un periodo di tempo sufficientemente lungo, tutto lo spessore di alluminio originario verrebbe completamente anodizzato. Le fasi descritte sono riconoscibili dalla corrente misurata sull'anodo durante il processo. Un esempio delle curve di corrente che si ottengono durante l'anodizzazione è riportata in figura 1-13.

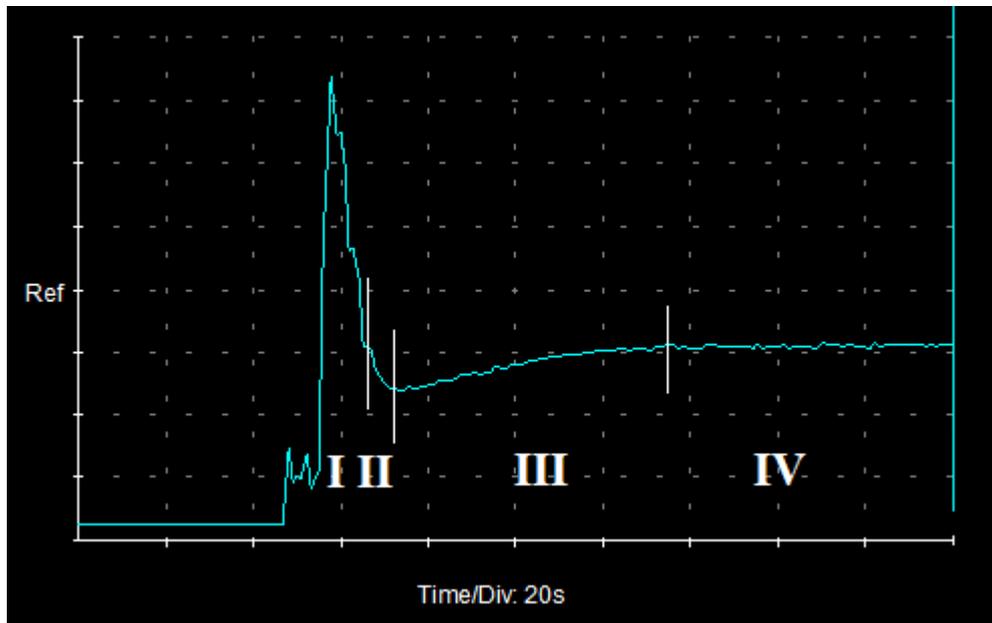


Figura 1-13. Andamento della corrente misurata sull'anodo in funzione del tempo durante il processo di anodizzazione. E' possibile osservare l'evoluzione del processo di anodizzazione: dalla formazione dell'ossido, che induce un abbassamento della corrente misurata, fino alla crescita stabile dei pori, caratterizzata da un valore di corrente grossomodo costante.

Benché semplificata questa descrizione risulta utile per capire come avvenga la crescita dell'allumina nanoporosa. Resta da chiarire quali siano i parametri da cui dipende il

processo di crescita anodica. Diametro dei pori, dimensione delle celle e regolarità della struttura sono tutte proprietà ottimizzabili in base al tipo di applicazione richiesta. Di seguito vengono elencati i principali parametri gestibili per questo scopo:

Tempo di anodizzazione. Questo parametro influenza sia lo spessore dell'ossido di alluminio ottenuto, sia la regolarità della struttura dei pori. In media la crescita si attesta su alcuni μm all'ora. Inizialmente, i pori che si formano sulla superficie dell'allumina seguono una distribuzione poco regolare. Solo durante la crescita, andando in profondità nell'allumina, la loro disposizione risulta più ordinata e simile alla distribuzione esagonale ideale.

Tensione. E' il parametro che influenza maggiormente la reazione di anodizzazione: dimensione delle celle, diametro e distanza dei pori, spessore della *barrier layer* e perfino la regolarità della matrice dipendono da esso. La distanza dei pori, ad esempio, risulta linearmente dipendente dalla tensione applicata. Una *barrier layer* maggiore invece può essere ottenuta con potenziali più elevati, in quanto gli ioni dispongono di più energia per penetrare l'ossido. Anche il diametro dei pori è direttamente proporzionale alla tensione alla quale avviene il processo. La porosità invece risulta una caratteristica dell'ossido indipendente dalla tensione in quanto, sia la distanza tra i pori che l'ammontare di ossido sono linearmente dipendenti dalla tensione e dunque, il loro rapporto relativo non cambia al variare della tensione. In ultimo, anche la tensione, assieme alla durata del processo, è il parametro più importante per raggiungere un'elevata regolarità dei pori. Un valore ottimale di tensione porta infatti ad un grado più alto di regolarità

Acido. A seconda del tipo di acido dipende la dimensione dei pori e la distanza che li separa. Generalmente i più impiegati per l'ossidazione porosa sono l'acido ossalico, il solforico ed il fosforico.

Al di là di questi parametri esistono altri accorgimenti per migliorare il processo di anodizzazione. Per garantire una regolarità più elevata della matrice, ad esempio, spesso è importante sottoporre l'alluminio ad alcuni trattamenti preliminari. Tra le diverse tecniche, una delle più efficaci risulta l'*electropolishing* che consiste nell'attacco della superficie tramite acidi forti. Un'altra tecnica che generalmente viene impiegata sempre per migliorare la regolarità della matrice ma che si applica dopo il pre-trattamento dell'alluminio, riguarda direttamente il processo di anodizzazione. Questo metodo è denominato *two-step anodization* e, come intuibile, prevede due fasi di anodizzazione successive tra loro [35]:

1. **Prima anodizzazione.** Durante questa fase viene cresciuto lo strato di ossido successivamente rimosso tramite un attacco parziale in acido fosforico. Al termine di questi due processi, sulla superficie dell'alluminio si ottiene una trama strutturata di concavità.
2. **Seconda anodizzazione.** Con la seconda anodizzazione, in corrispondenza di ogni concavità, si ottiene la crescita ordinata di pori.

La prima anodizzazione produce in genere un pattern di pori fortemente influenzato dalle condizioni iniziali della superficie dell'alluminio. Con la seconda si ottiene un ordinamento strutturale con una qualità tipicamente molto migliorata. La ripetizione del processo di anodizzazione può essere effettuata anche più volte, fin quando non si ritiene adeguatamente ordinata la struttura dei pori. In fig. 1-14 si mostra il risultato dei processi finora elencati.

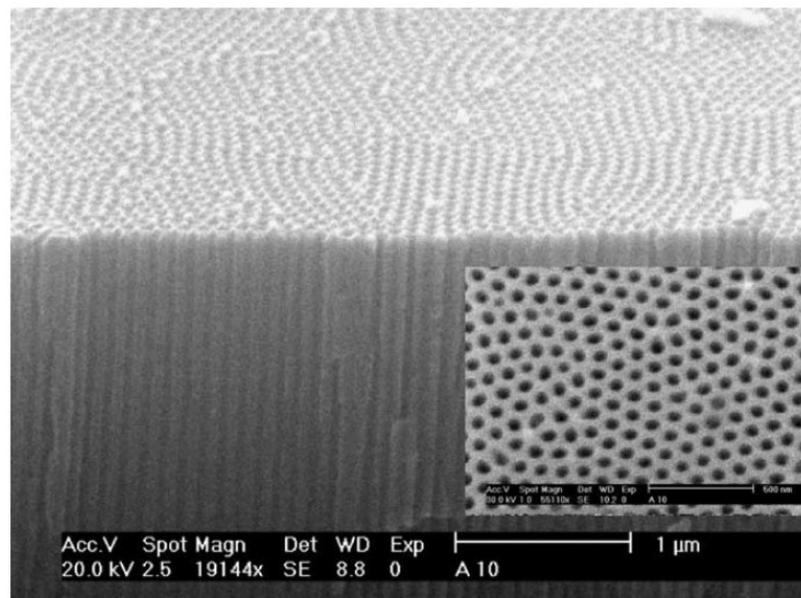


Figura 1-14. Sezione e visione dall'alto (inset) di un campione di allumina [33].

Sintesi dei nanotubi

Per sintetizzare nanotubi di carbonio all'interno dei pori, occorre depositare sul loro fondo dei metalli catalizzatori, in forma di nanoparticelle. Il metodo impiegato è l'elettrodeposizione. Essa consiste nell'applicare una tensione tra un contatto direttamente connesso al campione e un contro-elettrodo esterno, mentre la soluzione in cui sono immersi contiene gli ioni del metallo che deve essere depositato. Durante la deposizione, gli ioni positivi migrano verso il contatto carico negativamente e si depositano, legandosi tra loro in

forma cristallina. Se è presente una *barrier layer*, ovvero non vi è contatto diretto tra elettrolita e alluminio, è necessario usare un potenziale alternato.

A questo punto inserendo la matrice di allumina con il catalizzatore all'interno di una fornace per CVD, secondo il processo già descritto nel par. 1.2, è possibile ottenere delle matrici di nanotubi altamente ordinate secondo uno schema approssimativamente a nido d'ape. Campioni di questo tipo possono rappresentare la scelta per la realizzazione di sorgenti elettroniche.

1.4 Applicazioni

Oltre alle ottime proprietà elettriche, i nanotubi di carbonio sono caratterizzati anche da eccellenti proprietà termiche e meccaniche. Per questo motivo le loro possibili applicazioni riguardano una vasta gamma di ambiti diversi, dall'elettronica fino al campo biomedico. In particolare, il lavoro svolto in questa tesi si concentra sull'emissione di elettroni per effetto di campo (*field emission*, FE). Da questi materiali, è infatti possibile ottenere sorgenti elettroniche con caratteristiche vantaggiose rispetto ad altre tipologie di catodi, che consentono il loro utilizzo in diversi tipi di dispositivi.

1.4.1 Emissione per effetto di campo

L'emissione di elettroni da parte di un materiale per effetto di campo è un processo quantistico. Gli elettroni vicino al livello di Fermi, se sottoposti ad un campo elettrico sufficientemente elevato, sono in grado di oltrepassare per *effetto tunnel* la barriera di potenziale che li confina nel materiale, ed essere emessi al di fuori di esso. Per aumentare la probabilità di osservare questo processo è necessario disporre di un materiale che abbia: (1) un valore basso della *funzione lavoro* (ϕ); (2) una configurazione geometrica caratterizzata da un *aspect-ratio* in grado di intensificare in modo consistente il campo elettrico percepito dagli elettroni nei pressi dell'area di emissione (generalmente la punta dei nanotubi). Siccome il valore della funzione lavoro (che rappresenta l'energia minima che occorre fornire per estrarre un elettrone da un metallo) dei nanotubi di carbonio risulta comparabile ad altri materiali quali silicio, diamante o tungsteno ($4 \leq \phi \leq 5$) eV, il vero vantaggio risiede piuttosto nell'elevato *aspect-ratio*. Da questa proprietà deriva la possibilità di ottenere densità di corrente sufficientemente elevate per diversi tipi di applicazioni già per potenziali relativamente bassi. Per questo motivo, un sistema di punte costituite da nanotubi di carbonio, contattate elettricamente per consentire l'emissione di elettroni, può essere

utilizzato come catodo freddo. Quest'ultima categoria si contrappone alla tipologia di catodi caldi perché non richiedono alti potenziali per un'attivazione termica dell'emissione. Per un utilizzo pratico, i catodi freddi in genere devono esibire le seguenti proprietà [1]:

1. Alta stabilità della corrente emessa;
2. Alta brillantezza della sorgente;
3. Bassa dispersione energetica degli elettroni emessi;
4. Alta omogeneità dell'emissione su tutta la superficie degli emettitori;

I catodi costituiti da un insieme molto ampio di nanotubi di carbonio e comprendenti fino a $10^9/10^{10}$ CNT/cm², soddisfano bene i precedenti requisiti. Alcune delle possibili applicazioni saranno descritte a breve, confrontando le caratteristiche dei dispositivi a base di CNT con quelle dei catodi caldi.

Oltre ai catodi freddi però, è bene almeno citare una seconda classe di dispositivi che questa volta, impiega un singolo nanotubo (*single-wall* o *multi-wall*). Quest'ultimo tipo di configurazione, sfruttando il fascio elettronico ad elevata coerenza prodotto dai nanotubi, è utilizzata per realizzare strumenti di indagine come microscopi a proiezione. Diversi studi sono invece in corso per dimostrare la possibilità di impiegare un singolo nanotubo in microscopi a scansione (SEM) o a trasmissione (TEM). Il motivo, oltre che nella già citata elevata coerenza del fascio, risiede anche nella distribuzione energetica degli elettroni che risulta più ristretta rispetto a quella prodotta dai catodi caldi. Questo aspetto, aggiunto all'elevata luminosità del fascio elettronico, garantirebbero rispettivamente una buona risoluzione spaziale e tempi ridotti per l'acquisizione dell'immagine.

Display a emissione di campo

Uno dei dispositivi di maggior interesse commerciale risiede sicuramente nei display *flat-panel* ad emissione di campo (*flat-panel field-emission display*, FED) [1, 20, 38]. Questa soluzione tecnologica fornisce display caratterizzati da un'elevata luminosità, adatta sia per un uso commerciale che professionale. In figura 1-15 viene mostrato lo schema del principio di funzionamento. I nanotubi sono assemblati su una matrice di elettrodi all'interno di una camera a vuoto. Il contro-elettrodo è una piastra di vetro rivestita sia con uno strato conduttore trasparente che con uno di fosforo. Gli elettroni vengono quindi indirizzati sullo schermo di pixel al fosforo per generare l'immagine. Il vantaggio più importante offerto da questi dispositivi corrisponde sicuramente al ridotto consumo energetico che dipende dai bassi potenziali applicati. Vi sono però, diversi problemi legati all'utilizzo di questo

dispositivo. Ad esempio risulta difficile lavorare con potenziali fra anodo e catodo molto elevati, in tal caso necessari sia per l'estrazione di elettroni che per garantire un'efficienza sufficiente del fosforo. A questo proposito sembra che un gate aggiuntivo possa essere utile per ridurre il problema. Una valida alternativa nella realizzazione del dispositivo consiste quindi in una struttura a triodo, come quella riportata in figura 1-15 (sotto). In più, sempre tramite il gate, è possibile far convergere il fascio elettronico per ottenere una luminosità maggiore ed un'immagine più nitida. Altri problemi riguardano la stabilità e la durata di vita di questi display oltre che ad un'emissione spesso non omogenea da parte dei nanotubi che, a causa delle loro differenti caratteristiche geometriche, emettono correnti diverse tra loro. Una possibile soluzione riguarda l'inserimento di una resistenza di autoregolazione (*ballast resistor*) in serie con gli emettitori. La limitazione di corrente così prodotta non solo protegge gli emettitori dal degrado legato all'emissione di correnti troppo alte, ma migliora sensibilmente anche l'omogeneità dell'emissione.

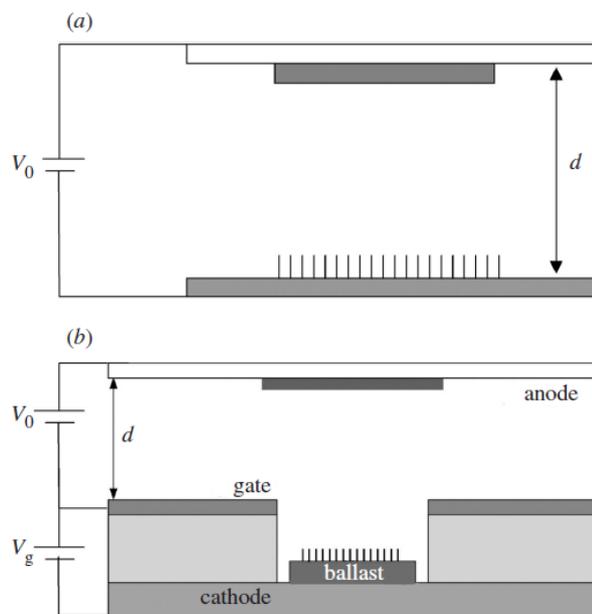


Figura 1-15. Schema del principio di funzionamento di un display ad emissione di campo: (a) struttura a diodo; (b) struttura a triodo con un resistore autoregolatore (*ballast*) in serie con gli emettitori [38].

Lampada ad emissione di campo

Le ottime proprietà emissive di un catodo costituito da CNT permettono il suo utilizzo anche in altri dispositivi. Un esempio è rappresentato dal tubo catodico all'interno di una lampada di illuminazione [1, 20, 38], dove uno schermo al fosforo viene irradiato con un fascio elettronico prodotto da CNT (fig. 1-16), per fornire una sorgente di luce. La prima realizzazione di un dispositivo del genere è costituita da una struttura simile a quella di un tubo a vuoto, con la parte superiore che viene illuminata durante il funzionamento. Questi

tubi possono formare i pixel in schermi di grande dimensione ed hanno una luminosità che è tipicamente il doppio rispetto a quella dei convenzionali tubi termoionici. Infatti, anche i catodi caldi possono essere impiegati allo stesso scopo ma richiedono di essere riscaldati fino a diverse centinaia di gradi Celsius e ciò implica sia una maggiore difficoltà di realizzazione che un maggiore consumo energetico. Catodi costituiti da nanotubi *multi-wall* hanno dimostrato di poter essere operativi per più di 10 000 h.

Dispositivi di questo tipo possono essere realizzati anche con alcune modifiche rispetto al tradizionale tubo catodico per offrire un'alternativa alle lampade ad incandescenza o fluorescenti. Un esempio è mostrato sempre in figura 16 (a destra) dove si vede il filo cilindrico su cui vengono cresciuti i nanotubi. Questo elemento è posto all'interno di un tubo di vetro sulla cui parte interna è depositato sia uno strato di conduttore che di fosforo. I vantaggi rispetto alle lampade a fluorescenza sono: l'assenza di mercurio, un avviamento immediato, una luminosità maggiore. Un punto a sfavore è costituito dalla luminanza che può raggiungere quella prodotta dai tubi fluorescenti, ma con un consumo energetico maggiore.

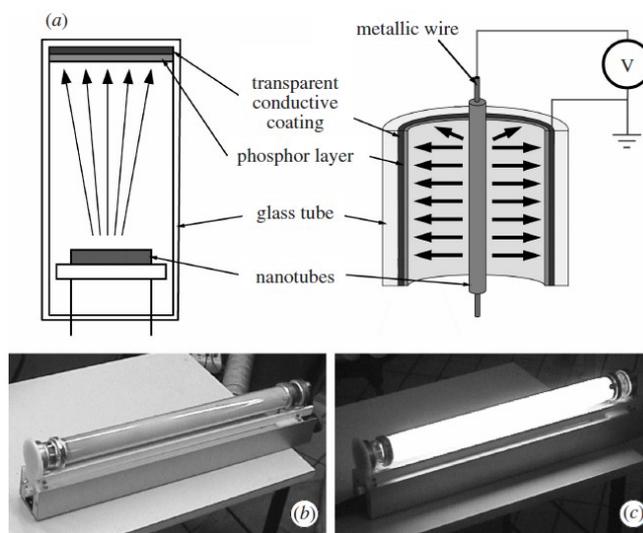


Figura 1-16. Diagramma schematico di un elemento luminescente con uno schermo luminoso piatto (sinistra) o di forma cilindrica (destra). (b) e (c) Realizzazione sperimentale di un tubo a luminescenza con un catodo costituito da CNT [38].

Sorgente per tubo a raggi-X

Campioni di nanotubi di carbonio sono stati usati anche come sorgenti di elettroni per tubi a raggi-X (*field-emission X-ray tube*) [1, 20, 38], all'interno di dispositivi spettrometrici o di mini-tubi a raggi-X, impiegati sia per applicazioni mediche che di vario genere. Lo schema dell'apparato è riportato in figura 1-17. Uno dei maggiori vantaggi di

questi dispositivi rispetto alle altre sorgenti convenzionali di raggi-X è la possibile miniaturizzazione dello strumento. Rispetto agli emettitori al tungsteno, funzionanti sempre sul principio dell'emissione per effetto di campo, i benefici sono più probabilmente legati alla maggiore densità di corrente, il livello di vuoto più basso che è necessario mantenere e la migliore stabilità della corrente. Il campione analizzato nel capitolo 4 è nato in un progetto condotta tra INFN e CNR di Bologna proprio per sondare il possibile impiego di una matrice di nanotubi come sorgente di elettroni in un tubo a raggi-X.

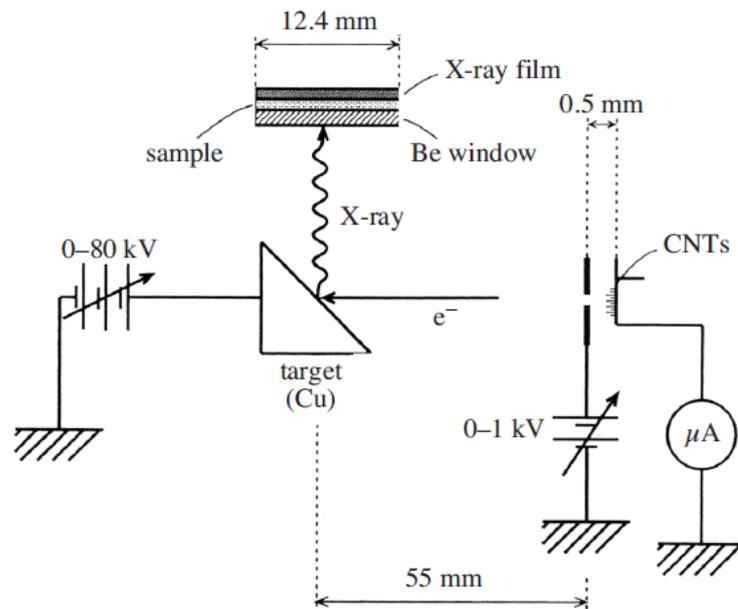


Figura 1-17. Diagramma schematico di un tubo a raggi-X. Un campione di CNT viene usato come catodo. Il potenziale di estrazione viene fissato da un elettrodo di gate posto davanti al campione di nanotubi. Gli elettroni emessi sono accelerati ulteriormente verso il target di Cu per produrre i raggi-X [38].

2 Emissione per effetto di campo

L'emissione per effetto di campo (*field emission*) è quel processo che consiste nell'emissione di elettroni da parte di un metallo *freddo* (a temperatura basse o ordinarie) quando sottoposto ad un elevato campo elettrico [39]. La prima evidenza sperimentale è stata riportata da Wood [40] già agli inizi del '900. Tuttavia, per diversi anni a partire da allora non è stato possibile spiegare il meccanismo di emissione ricorrendo ai metodi della fisica classica. Un'adeguata descrizione è stata ottenuta sul finire degli anni '20 dello stesso secolo, ad opera di Fowler e Nordheim [41] ma solo facendo appello agli allora recenti sviluppi della meccanica quantistica: gli elettroni liberi all'interno del metallo hanno la possibilità di attraversare la barriera di potenziale superficiale tramite l'effetto di *tunnel* quantistico. Ciò avviene con una probabilità tanto più alta quanto maggiore è il campo elettrico esterno applicato che causa un abbassamento della suddetta barriera energetica. A partire da allora, prove sperimentali si sono susseguite per confermare la nuova teoria.

2.1 Teoria dell'emissione per effetto di campo

Una spiegazione soddisfacente del processo di emissione per effetto di campo è comparsa solo alla fine degli anni '20. Prima di allora i tentativi basati su riformulazioni di teorie classiche non hanno infatti avuto successo. Ad esempio, nel 1923 Schottky [42] ha cercato di chiarire l'origine del fenomeno correlando l'abbassamento della barriera di potenziale in presenza di un elevato campo elettrico, alla forza della carica immagine degli elettroni¹. Benché questa ipotesi sia stata verificata durante l'emissione termoionica a campi relativamente bassi, essa è risultata successivamente inadeguata nel caso dell'emissione per effetto di campo. Allo stesso modo, alcuna ulteriore riformulazione di teorie classiche è stata capace di spiegare la relazione osservata fra campo elettrico applicato e densità di corrente misurata. Grazie allo sviluppo della meccanica quantistica però, finalmente si concretizzò la possibilità di spiegare in modo efficace il fenomeno, attribuendo la sua origine all'effetto di *tunnel* quantistico. I primi ad applicare i principi della nuova teoria in modo soddisfacente furono Fowler e Nordheim [41, 43]. Dopo aver enunciato una prima formulazione, ora nota come legge di Fowler-Nordheim (*F-N*), che lega densità di corrente emessa per effetto tunnel da una superficie metallica piana e per temperature tendenti a 0° K (*cold field emission*) al

¹ Questa forza corrisponde all'attrazione elettrostatica che un elettrone emesso da una superficie di un materiale subisce per effetto della carica positiva da esso indotta sulla superficie stessa.

campo elettrico applicato, il modello venne successivamente affinato con l'aggiunta dell'effetto di carica immagine [43]. In realtà a partire da allora, sono stati diversi i tentativi di revisionare la teoria cambiando le ipotesi di base o considerando condizioni al contorno differenti. In ogni caso le assunzioni generali sono:

- 1) Presenza nel metallo di un'unica banda energetica in cui la distribuzione di elettroni è regolata dalla statistica di Fermi-Dirac;
- 2) Assenza di irregolarità di dimensione atomica sulla superficie metallica piana da cui vengono emessi gli elettroni;
- 3) Natura classica della correzione di carica immagine;
- 4) Uniformità del valore della funzione lavoro su tutta la superficie del catodo;

La situazione che emerge può essere meglio capita riferendosi alla figura 2-1. All'interno del metallo (a sinistra nell'immagine) la grandezza fondamentale da considerare è la funzione di distribuzione di *Fermi* $N(T, \varepsilon)$. Fissata una certa temperatura T , questa espressione quantifica il numero di elettroni con un'energia cinetica (basata sulla componente di velocità normale alla superficie), pari ad ε . Come noto, a $T = 0^\circ \text{K}$ il limite superiore di questa funzione è il cosiddetto *livello di Fermi*, in questo caso utilizzato come origine per la variabile ε . Come si vede, anche gli elettroni che possiedono le energie più elevate, sono confinati all'interno del metallo al di sotto della barriera di potenziale. Per consentire la loro emissione sarebbe necessario fornirgli un'energia pari al valore della funzione lavoro ϕ , che rappresenta l'energia minima da fornire per estrarre un elettrone da un metallo. Il suo valore dipende dal tipo di metallo e si aggira in genere attorno a qualche elettronvolt. Quando la temperatura aumenta, la distribuzione di elettroni assume un taglio verso le energie superiori (*coda termica*), che rappresenta il numero crescente di elettroni che si trasferiscono ad energie superiori. In questi livelli ad energia più elevata l'emissione avviene più facilmente. Più di preciso la funzione di Fermi ha questa forma:

$$N(T, \varepsilon) = \ln \left[1 + e^{(-\varepsilon/kT)} \right] \quad (2.1)$$

dove k è la costante di Boltzmann. In presenza di campi elettrici sempre maggiori, la barriera di potenziale si riduce sempre di più come rappresentato sulla parte destra della figura 2-1 (si veda la piega che assume la curva sotto l'effetto di un determinato campo elettrico).

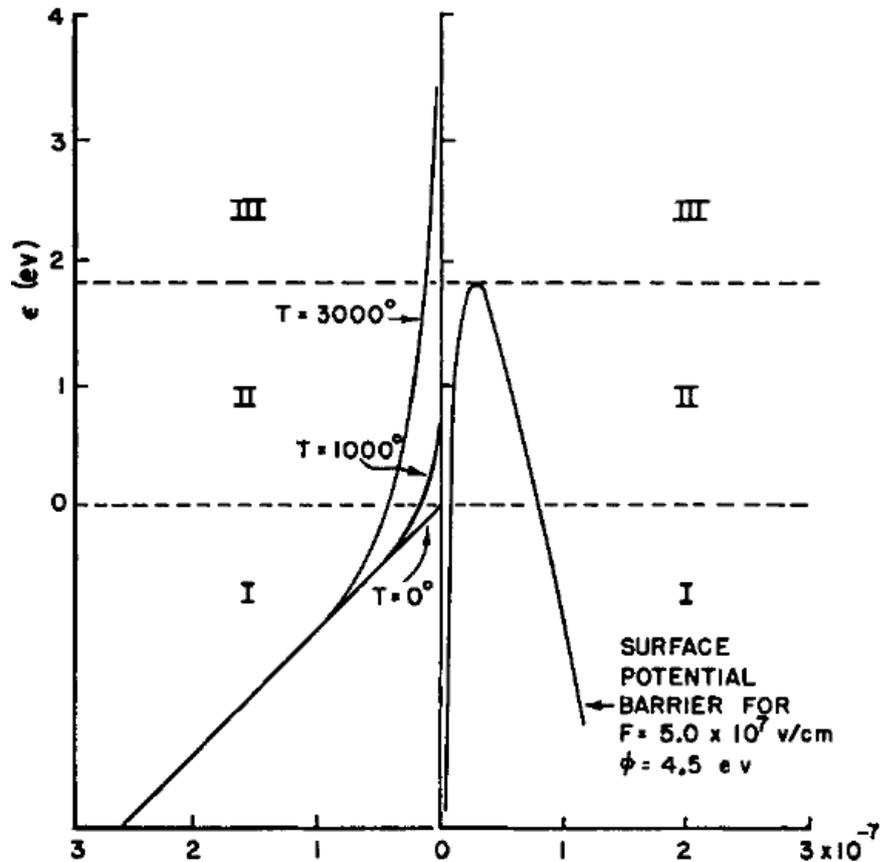


Figura 2-1. Rappresentazione schematica che mostra, sulla sinistra, la funzione di distribuzione degli elettroni $N(\epsilon, T)$ in un metallo per diversi valori della temperatura T e, sulla destra, la barriera di potenziale per un tipico valore del campo elettrico (F), la linea verticale (tratteggiata) sullo zero rappresenta la superficie del metallo. La regione I, al di sotto dell'energia di Fermi ad $\epsilon = 0$, corrisponde all'emissione per effetto di campo; la regione II, al di sopra della barriera, all'emissione termica; se c'è un'emissione apprezzabile nella regione II fra il livello di Fermi e la parte superiore della barriera, è chiamata emissione $T-F$ [39].

Gli elettroni che incidono su questa barriera hanno una certa probabilità di attraversarla ed essere espulsi così dal metallo. La probabilità è espressa da un coefficiente di trasmissione calcolato da diversi autori in varie forme [43-46]. Quella adottata per questa introduzione e da cui le altre non differiscono per più di un fattore pari a 2, è stata fornita da Sommerfield e Bethe [46]:

$$D(F, \epsilon, \phi) = e^{[-6.83 \times 10^7 (\phi - \epsilon)^{3/2} f(y) / E]} \quad (2.2)$$

Dove ϕ è la funzione lavoro in eV, E è il campo elettrico in V/cm, ϵ è espresso in eV, e $f(y)$ è una funzione ellittica della variabile $y = 3.79 \cdot 10^{-4} E^{1/2} / (\phi - \epsilon)$ introdotta da Nordheim [43] per considerare l'effetto di carica immagine degli elettroni. Tale funzione è stata successivamente tabulata da altri autori dopo averne corretto alcuni errori. Anche i fattori numerici presenti nella formula precedente sono stati rivisti dagli stessi autori dopo una stima più precisa delle costanti fisiche [47].

Una volta introdotto questo coefficiente, è possibile addentrarsi nel meccanismo del processo più a fondo. La corrente è legata ovviamente al numero di elettroni che sorpassano la barriera. E' chiaro quindi, che il numero di queste particelle presenti ad un determinato livello, moltiplicato per il coefficiente di trasmissione ed integrato su tutte le possibili energie, coincide con la densità di corrente emessa J , che può essere scritta come segue:

$$J = \int_{-\infty}^{\infty} cN(T, \varepsilon) D(E, \varepsilon, \phi) d\varepsilon \quad (2.3)$$

In cui c è pari a $4\pi mkT/h^3$, dove m è la massa dell'elettrone ed h è la costante di Planck. Dall'integrale precedente è addirittura possibile ottenere la legge di Richardson che regola l'emissione termoionica che può avvenire dai cosiddetti catodi caldi. Per farlo bisogna considerare le condizioni al contorno adeguate che sono: elevate temperature e bassi campi elettrici. Questi vincoli rendono difficile osservare un contributo apprezzabile dell'emissione per effetto *tunnel* alla densità di corrente emessa che, in definitiva, è regolata dalla seguente espressione:

$$J = A_1 T^2 e^{-\phi/kT} \quad (2.4)$$

La pura emissione per effetto campo si ottiene invece quando $T = 0^\circ \text{ K}$, ovvero quando nessun elettrone è al di sopra dell'energia di Fermi e non si ha quindi nessun contributo da un emissione di tipo termoionica. Integrando l'equazione (2.3) con queste condizioni al contorno si ottiene, tramite alcune approssimazioni, la legge di Fowler-Nordheim:

$$J = (1.54 \times 10^{-6} E^2 / \phi) e^{[-6.83 \times 10^7 (\phi - \varepsilon)^{3/2} f(y) / E]} \quad (2.5)$$

dove i valori numerici sono stati rivisti da Burgess, Kroemer e Houston [47], e la densità di corrente J è espressa in A/cm^2 . In genere il fenomeno di *field emission* emerge per campi elettrici maggiori di $3 \cdot 10^7 \text{ V/cm}$, almeno per materiali con una funzione lavoro pari a circa 4.5 eV. Nella pratica per alcuni tipi di catodi, sono sufficienti campi inferiori anche di diversi ordini di grandezza. Ciò è legato ad un aspetto molto importante che riguarda l'intensificazione del campo elettrico in prossimità di estremità emissive con un elevato *aspect-ratio*. Nonostante definizioni leggermente diverse, il parametro che misura l'entità di questo fenomeno, è noto come fattore di campo o fattore di intensificazione (*enhancement factor*) del campo elettrico ed è solitamente indicato con la lettera β . I nanotubi che hanno in genere un'altezza nell'ordine dei micron e un raggio di qualche nanometro presentano un

fattore β molto elevato e possiedono quindi le caratteristiche adatte a favorire l'emissione per effetto di campo. In uno dei prossimi paragrafi questo parametro verrà presentato con maggior cura in quanto le prime simulazioni sono state eseguite proprio per studiare il suo andamento al variare dell'aspetto geometrico dell'emettitore. Il discorso verrà poi approfondito considerando più emettitori contemporaneamente per vedere come il fattore risulti modificato (ridotto) a causa della schermatura (*screening*) elettrostatica che gli emettitori esercitano fra di loro.

Per concludere questo paragrafo è necessario discutere sul possibile effetto combinato fra emissione per effetto di campo e per effetto termoionico che nel caso dei nanotubi di carbonio può emergere sotto opportune condizioni. Distaccandosi per un momento dalla teoria generale si può dire che alla luce di una documentazione sempre più vasta, è ormai chiaro che i CNT tendono ad aumentare la propria temperatura per effetto Joule, quando sostengono correnti sufficientemente elevate [38, 48-53]. Siccome un singolo emettitore può arrivare ad emettere correnti di diversi μA , di pari passo la sua temperatura può raggiungere anche i 2000-3000 °K, sempre che non intervenga prima un meccanismo di rottura. Quest'ultima può essere improvvisa e chiamare in causa effetti termici, meccanici (dovuti all'azione del campo elettrico che tende ad allineare i nanotubi lungo le sue linee di forza), o una combinazione di essi, oppure graduale. In quest'ultimo caso, il nanotubo può cominciare un processo di sublimazione la cui entità è legata alle sue proprietà termiche e meccaniche che possono variare anche in modo drastico a seconda del tipo di nanotubo. Al di là di questi aspetti è utile ottenere una forma analitica capace di regolare l'emissione di corrente legata sia ad un effetto termico che al processo di effetto di campo e valida per ogni tipo di emettitore. A tal proposito è possibile sviluppare lo stesso integrale (2.3) imponendo come condizioni al contorno sia temperature che campi elevati [54]. A causa della difficoltà di risolvere in modo adeguato questo integrale, le espressioni ottenute inizialmente potevano essere applicate solo in un range di campi elettrici limitato. Simpson è riuscito ad estendere la validità su un range significativamente elevato e sperimentalmente utile. Allo stesso tempo ha ottenuto anche le curve di distribuzione energetica corrispondenti agli elettroni coinvolti nell'emissione di corrente. I risultati sono in accordo con quelli ricavati da Houston [55] e mostrano il seguente comportamento: l'emissione aumenta in modo consistente per effetto termico quando la temperatura è maggiore di 1000° K purché i campi elettrici rimangano relativamente bassi, altrimenti l'effetto si riduce drasticamente (fig. 2-2). Un espressione

analitica è stata fornita anche da Murphy e Good [56] e si applica direttamente al caso dei nanotubi di carbonio:

$$J(E, T_A) = \int_{-W_a}^{W_1} \frac{4\pi m^* e k T_A}{h^3} \left[1 + e \left(\frac{8\pi (2m^* |W|^3)^{1/2}}{3heE} \right) \sigma(Y) \right]^{-1} \ln(1 + e^{-(W-\zeta)/(kT_A)}) dW + \int_{W_1}^{\infty} \frac{4\pi m^* e k T_A}{h^3} \ln(1 + e^{(W-\zeta)/(kT_A)}) dW \quad (2.6)$$

Dove $W_1 = -[e^3 F / (8\pi \epsilon \epsilon_0)]^{1/2}$, $Y = [e^3 F / (4\pi \epsilon \epsilon_0 W^2)]^{1/2}$, W è l'energia degli elettroni normale alla superficie, k la costante di Boltzmann, h quella di Planck, m^* la massa effettiva dell'elettrone approssimata alla sua massa a riposo, e la carica dell'elettrone, ϵ la costante dielettrica dei CNT, ϵ_0 la costante dielettrica del vuoto, ζ il livello energetico di Fermi, $\sigma(Y)$ la funzione ellittica e T_A è la temperatura del nanotubo al suo apice. Questa legge regola l'emissione considerando anche gli effetti termici. Accoppiandola con l'equazione che regola la diffusione del calore all'interno del nanotubo ed una che invece consideri l'andamento della resistenza in funzione della temperatura (sempre che questo andamento sia noto), si ottiene un modo per modellizzare l'emissione $T-F$, cioè termoionica e per emissione di campo. Impiegandola iterativamente si può trovare, se esiste, la corrente stazionaria corrispondente ad una determinata temperatura.

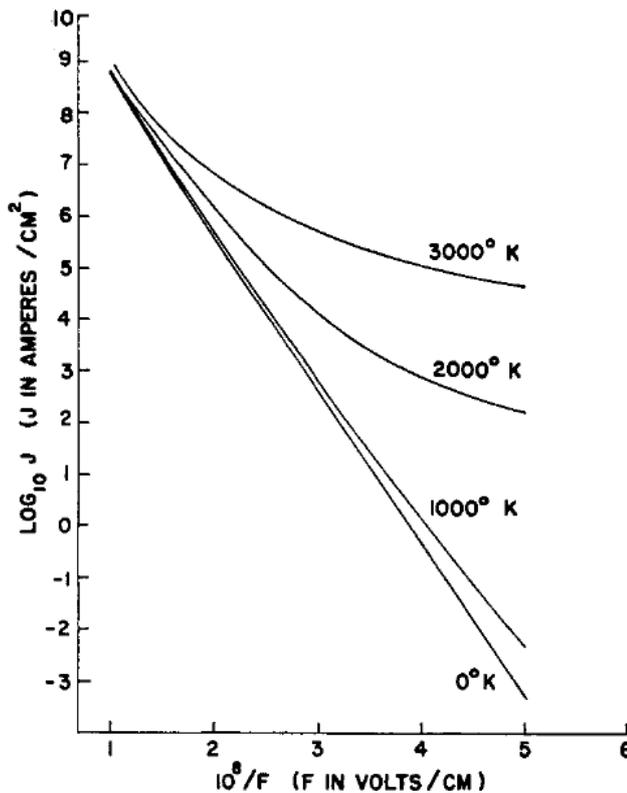


Figura 2-2. Grafico relativo alla densità di corrente J calcolata in funzione del campo elettrico E a diversi valori della temperatura T , per $\phi = 4.5$ eV (tungsteno) ottenuta da Simpson et. al. Si vede come all'aumentare del campo elettrico, andando verso sinistra sull'asse delle ordinate, l'effetto termico si riduca gradualmente

Le curve di distribuzione energetica valide per elettroni emessi durante il processo di *field emission* sono state calcolate e verificate sperimentalmente da diversi autori [57-60]. Questi risultati mostrano che, quando la temperatura è bassa, gli elettroni emessi per effetto di campo provengono da una banda energetica molto ristretta e confinata intorno a livelli energetici molto prossimi a quelli di Fermi. All'aumentare della temperatura la situazione cambia e le particelle vengono emesse da livelli energetici più distanti rispetto a quello di Fermi. Non appena i campi elettrici diventano elevati, però, la situazione riacquista le caratteristiche precedenti (fig. 2-3).

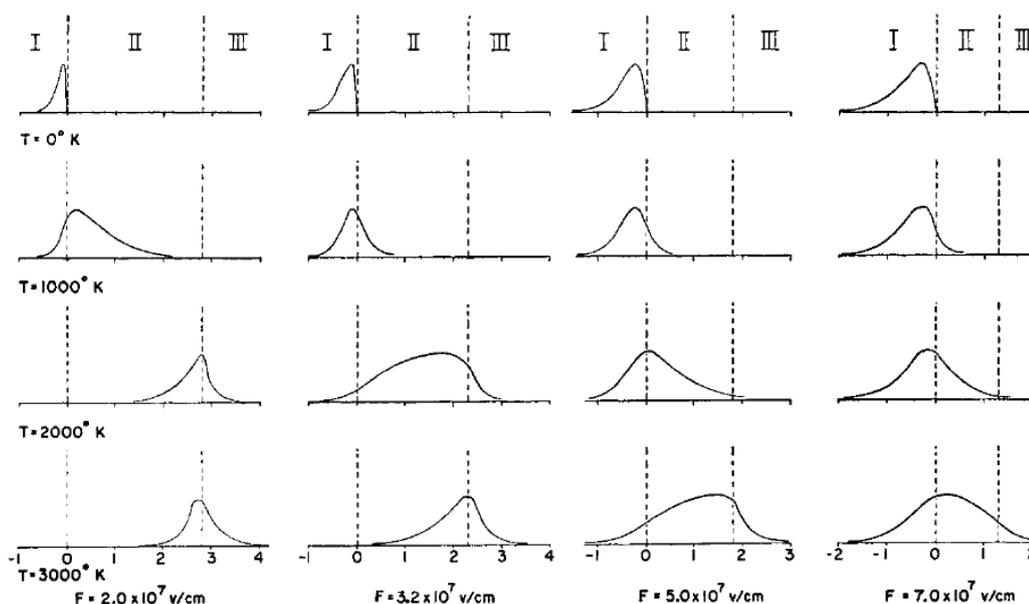


Figura 2-3. Distribuzione energetica teorica degli elettroni emessi in corrispondenza dei campi indicati, per $\phi = 4.5$ eV, con le ampiezze arbitrariamente normalizzate ad un massimo comune; l'ascissa ϵ in eV è relativa all'energia di Fermi presa come riferimento e pari a 0. Le regioni I, II, III corrispondono a quelle della figura precedente [39].

Entrambi i risultati descritti sono utili per diversi motivi: con il primo si può escludere in condizioni ordinarie un effetto termico significativo durante l'emissione per *field emission*, con il secondo si può individuare l'energia tipica degli elettroni emessi. In merito a quest'ultimo aspetto c'è da dire che di recente è stato dimostrato che anche per la distribuzione energetica degli elettroni emessi dai nanotubi di carbonio valgono le stesse considerazioni fatte finora [61-66]. Queste osservazioni sono utili dal momento che questa energia rappresenta un parametro necessario da impostare in alcune delle simulazioni presentate nel capitolo 3.

A conclusione di questa introduzione è bene ricordare che la teoria appena enunciata è valida per i metalli freddi, ed anche in questo caso andrebbero comunque considerate delle revisioni per renderla più accurata. Quindi, un'applicazione diretta al caso dei nanotubi,

comporta delle possibili discrepanze fra osservazione sperimentale e previsione teorica. Nonostante questo, molti autori ritengono utile modellizzare il comportamento dei nanotubi nel contesto della teoria Fowler-Nordheim. Questo modo di operare è sicuramente più corretto per un range limitato di campi elettrici ma non appena i loro valori diventano elevati, non di rado si osserva una discrepanza con la teoria. Questo effetto può essere dovuto a diverse cause di cui alcune verranno analizzate con più attenzione al termine di questo capitolo. Uno dei casi più noti riguarda ad esempio l'effetto di carica spaziale ampiamente considerato nel seguito di questo lavoro.

2.2 Emissione di campo da nanotubi di carbonio

Nel paragrafo precedente è stata esposta la teoria che porta alla legge di Fowler-Nordheim. In genere il processo di emissione per effetto di campo comincia per campi con valori di circa 2-3 V/nm, almeno per materiali con una funzione lavoro compresa fra i 4 ed i 5 eV. Per ottenere valori di quest'ordine di grandezza sulla superficie del catodo mantenendo i potenziali ragionevolmente bassi, si usano emettitori con *aspect-ratio* elevati. In questo modo si sfrutta l'effetto di intensificazione che il campo elettrico subisce su strutture di questo tipo. Nel caso dei nanotubi gli emettitori possiedono sezioni trasversali di dimensioni nanometriche e quindi soddisfano pienamente questa richiesta. La legge di F-N usualmente viene rielaborata per mettere in evidenza questo effetto di intensificazione. E' più utile inoltre ridefinire la nuova espressione in termini di corrente piuttosto che di densità di corrente, poiché è la prima delle due che sperimentalmente può essere misurata. Riprendendo quindi la relazione di F-N, moltiplicandola per l'area di emissione ed esplicitando il parametro β si ottiene:

$$I = \int_0^A (1.54 \times 10^{-6} (\beta E)^2 / \phi) e^{[-6.83 \times 10^7 (\phi)^{3/2} \frac{f(y)}{\beta E}]} dA \quad (2.7)$$

Dove I è in Ampere, A è l'area di emissione in cm^2 ed il campo elettrico locale (E_{loc}) in prossimità della superficie emissiva è stato sostituito con la seguente espressione:

$$E_{loc} = \beta E \quad (2.8)$$

Dove β è il fattore adimensionale di intensificazione del campo elettrico ed è quindi pari a:

$$\beta = E_{loc} / E \quad (2.9)$$

In definitiva, β rappresenta il fattore per il quale viene moltiplicato il campo elettrico macroscopico per ottenere il campo elettrico locale E_{loc} vicino alla punta emissiva. Il suo valore può essere calcolato approssimativamente come il rapporto fra altezza e raggio del nanotubo: $\beta \sim h/r$. Valori tipici per SWNT e MWNT sono compresi rispettivamente in un range che va da migliaia a decine di migliaia e da un centinaio ad un massimo di 1000-2000. Ciò è legato molto probabilmente al raggio dei nanotubi *single-wall* che è minore rispetto a quello dei *multi-wall*. In uno dei prossimi paragrafi stime più accurate di questo parametro verranno ricavate effettuando delle opportune simulazioni. Tornando all'espressione di $F-N$, si può ricavare una forma semplificata:

$$I = C e^{-D/V} \quad (2.10)$$

dove C e D sono opportune costanti. Quest'ultima relazione è dovuta a Millikan e Lauritsen [67] e così come l'equazione (2.7) si è dimostrata valida nella maggior parte dei casi sperimentali, almeno fino a densità di correnti non superiori a circa $6 \cdot 10^6$ A/cm² (con $\phi = 4.5$ eV) quando cioè diventa osservabile un effetto di carica spaziale.

Le prime prove del possibile impiego di nanotubi come sorgenti di elettroni sono state evidenziate contemporaneamente pochi anni dopo la loro scoperta da diversi gruppi di ricerca [68-70]. Prendendo in esame i risultati di de Herr [70] si può vedere un tipico andamento I-V (fig. 2-4) per un film di nanotubi, in particolare MWNT, con un β pari a circa 1000. Col termine film, array o matrice di nanotubi s'intende un campione realizzato mediante una delle tecniche esposte nel paragrafo precedente, su cui sono presenti un numero molto elevato di nanotubi, anche fino a 10^{10} CNT/cm². Un dispositivo del genere è l'unica soluzione tecnologica per ottenere delle densità di correnti sufficientemente elevate da poter pensare ad un possibile impiego, ed esempio come catodo freddo.

Dal grafico di fig. 2-4, si vede l'andamento esponenziale della corrente misurata in funzione del potenziale applicato. Nel riquadro viene riportato il plot-FN: se l'andamento è lineare come in questo caso, si può giudicare buono l'accordo fra il comportamento del campione e quello previsto dalla teoria F-N. Questa verifica è opportuna in quanto la legge di F-N non si applica sempre con successo a questo tipo di emettitori che, in linea di principio, possono assumere comportamenti dissimili da quelli di un metallo (con superficie piana) a bassa temperature per cui è valida la teoria.

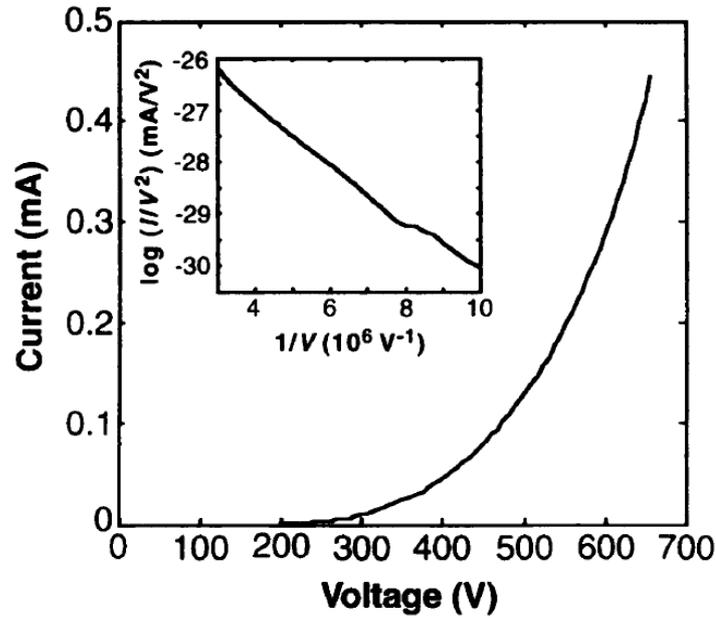


Figura 2-4. Grafico della corrente in funzione del potenziale applicato relativo ad una matrice di nanotubi usato come sorgente di elettroni (area di emissione = 1 mm²). (Inset) Plot Fowler-Nordheim. La linearità di questo tipo di curva indica che l'emissione di elettroni da parte della sorgente si accorda con le proprietà prevista per la *field emission* [70].

Nel caso in cui sia possibile fittare le caratteristiche I-V con la suddetta legge, dai grafici FN delle curve I-V si possono ricavare la pendenza e l'intercetta. Usando a titolo di esempio un'espressione semplificata (senza correzione di carica immagine) della F-N si ha:

$$J(E) = \frac{AE^2}{\phi} \exp\left[\frac{-B\phi^{3/2}}{E}\right] \quad (2.11)$$

dove il campo elettrico E è espresso in V/cm, ϕ è la funzione lavoro espressa in eV, la costante $A = 1.54 \cdot 10^{-6} \text{ A eV V}^{-2}$ e $B = 6.83 \cdot 10^7 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V cm}^{-1}$ sono le stesse presenti nella formula (2.5). Se la funzione lavoro ϕ è nota, ricavando la pendenza K e l'intercetta C , si possono calcolare sia β che la superficie di emissione S come segue:

$$\beta = -\frac{B\phi^{3/2}}{K} \quad (2.12)$$

$$S = \frac{\phi e^C}{(A\beta^2)} \quad (2.13)$$

Un esempio di come un approccio computazionale possa offrire un supporto all'analisi dati è il seguente. Se ϕ non è nota, è possibile stimare con delle simulazioni β osservando al microscopio le caratteristiche geometriche (raggio, altezza, forma superficie) dei nanotubi.

Dopo di ciò si può ricavare prima la funzione lavoro invertendo la formula (2.12) e successivamente anche l'area S dalla formula (2.13) [71].

Caratteristiche dei nanotubi emettitori

Tra i primi vantaggi da annoverare per questa classe di emettitori vi è la capacità di sostenere densità di correnti molto più elevate rispetto ad altri materiali. Basti pensare che da singoli MWNT siano state ricavate correnti fino a 0.2 mA prima di osservare un brusco decadimento della corrente dovuto alla rottura improvvisa dell'emettitore, esito probabilmente causato dal danneggiamento per riscaldamento resistivo. Correnti di 0.1 mA con elevata stabilità a breve termine (misure a tensione fissa per alcune decine di secondi) sono state estratte invece in modo ripetibile dagli stessi emettitori [64, 72, 73]. Tali valori risultano incredibilmente elevati per oggetti di dimensioni così piccoli. In più un altro aspetto notoriamente critico come l'elettromigrazione ben presente nei catodi metallici, nel caso dei nanotubi si manifesta per valori di densità di corrente molto più elevate. Un altro vantaggio riguarda il controllo dell'emissione che avviene tramite il potenziale applicato e quindi risulta istantaneo rispetto ad un catodo che invece è attivato tramite effetto termico.

D'altra parte però esistono altre complicazioni tecniche come l'esigenza di dover operare in condizioni di vuoto altamente stringente. In caso contrario la presenza di specie atomiche nell'ambiente circostante può indurre alcuni effetti negativi. Uno di questi riguarda l'emissione da parte di molecole (H_2 , CO , H_2O) che reagiscono con la superficie dei nanotubi, i cosiddetti adsorbati [74-79]. In quest'ultimo caso la corrente emessa può diventare altamente instabile, le prestazioni dei dispositivi poco riproducibili ed è molto probabile osservare un effetto di saturazione. Questi adsorbati infatti costituiscono dei centri di emissione risonanti che, in base a diversi meccanismi, sono capaci di aumentare considerevolmente la corrente emessa. Quando però, la corrente diventa sufficientemente elevata queste molecole tendono ad essere rimosse. In questa fase le fluttuazioni di corrente aumentano ed infine, quando le molecole sono del tutto assenti, la corrente oltre a stabilizzarsi evidenzia anche una forte saturazione. Altre volte invece è possibile che nell'ambiente circostante siano presenti delle molecole di gas. Una volta ionizzate, sotto l'influenza del campo elettrico, queste particelle possono "bombardare" il catodo in modo tale da comprometterne il corretto funzionamento [73]. In alternativa, gli stessi ioni migrando verso il catodo possono aumentare il fattore β o cambiando la struttura fisica dell'estremità (assottigliandole) oppure esercitando un campo elettrico aggiuntivo [80-84].

In quest'ultimo caso è come se ci fosse un incremento del β “efficace” seppur i nanotubi questa volta non subiscano cambiamenti di natura fisica. Nella migliore delle ipotesi le curve esibiranno un effetto di saturazione legato al cambiamento di β . Nel peggiore dei casi, l'aumento di corrente sarà tale da indurre correnti talmente elevate da innescare una scarica elettrica distruttiva e tale da compromettere l'integrità del catodo [84 -86].

Al di là di questi aspetti è opportuno capire come confrontare le prestazioni dei vari campioni. Le figure di merito generalmente adottate per questo scopo sono due: il campo elettrico di *turn-on* (E_{on}) e quello di *threshold* (E_{thr}). Col primo si ci riferisce al campo elettrico necessario per ottenere dal dispositivo una densità di corrente di $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ col secondo invece di $1 \text{mA}/\text{cm}^2$. In tabella 2-1 vengono confrontati i valori di questi parametri, appartenenti a diverse tipologie di emettitori. Come si vede, per quanto riguarda E_{on} , esiste un confronto quasi alla pari tra alcuni tipi di emettitori ed i MWNT. Considerando anche il campo di *threshold* però diventa evidente la superiorità dei nanotubi.

Tabella 2-1. Campo elettrici di *turn-on* (E_{to}) e *threshold* (E_{thr}) per diversi tipi di emettitori.

Emitter	E_{to} ($\text{V } \mu\text{m}^{-1}$)	E_{thr} ($\text{V } \mu\text{m}^{-1}$)
Diamond	24 ^a	40 ^a
Diamond B doped	16 ^a	30 ^a
Diamond Cs coated	10	28
Diamond N doped	1.5	$\gg 8^a$
Amorphous carbon	4	50 ^a
MW nanotubes	2.6	4.6

^a Valori estrapolati dalle caratteristiche I-V [72].

Un altro aspetto meno immediato da caratterizzare ma che bene si esprime attraverso le caratteristiche I-V, è l'efficienza dei diversi tipi di nanotubi. Le caratteristiche morfologiche come ad esempio raggio, chiralità del nanotubo, presenza di difetti e forma della punta emissiva sembrano avere un'importanza determinante in questo senso. Ciò è legato al fatto che le caratteristiche della superficie emissiva possono influenzare sia gli stati energetici da cui vengono emessi gli elettroni che la funzione lavoro [72, 87]. Per quel che riguarda il primo aspetto, da diversi studi emerge che per alcuni nanotubi, piuttosto che un continuum metallico di stati, sia più probabile la presenza di un insieme discreto di livelli energetici la cui posizione dipende proprio dalle caratteristiche appena esposte. Sembra che quando questi stati energetici discreti si localizzano in prossimità del livello di Fermi conferiscano al nanotubo proprietà emissive migliori. Se invece gli elettroni implicati nell'emissione derivano da stati più profondi, le prestazioni peggiorano. Questo è importante perché a volte

a parità di fattore β , un emettitore può condurre meglio se ha una disposizione di stati energetici favorevole. Questa logica sembra ad esempio potersi applicare in alcuni casi agli emettitori di forma toroidale che pur possedendo un β maggiore (raggio di curvatura minore) manifestano proprietà emissive peggiori. Inoltre, la disposizione energetica degli stati può influenzare anche un altro aspetto: il riscaldamento della punta per effetto Joule. Se infatti gli elettroni emessi provengono da stati al di sopra di quello di Fermi si ha un raffreddamento della punta (effetto *Nottingham*), viceversa la punta si riscalda per il consueto effetto Joule. In ultimo, lo stato della superficie può alterare il valore della funzione lavoro ed anche una piccola impurità o deformazione può modificare sensibilmente l'entità dell'emissione.

Un'altra proprietà meritevole di attenzione riguarda la stabilità dell'emissione che può essere intesa in due modi differenti: a breve o a lungo termine. Con il primo tipo di misura si può comprendere su brevi periodi (nell'ordine dei secondi) quanto sia ampia la variazione della corrente ricavandone diverse informazioni importanti. Una di queste è la presenza di adsorbati sulla superficie. Si è visto infatti come la loro presenza possa tradursi in veri e propri step di corrente caratterizzati da una frequenza ben precisa [72].

Attraverso un'analisi dell'emissione a lungo termine invece, s'intende stabilire la durata e quindi la "vita" dei catodi. Tale caratteristica viene misurata in base alle variazioni che la corrente subisce a tensione applicata costante su periodi più lunghi (anche centinaia di ore). Le variazioni che si osservano sembrano legate a diversi fattori spesso dipendenti dall'ambiente in cui sono presenti gli emettitori. Uno di questi può essere il bombardamento da parte di specie ioniche in fase gassosa presenti nell'ambiente e provenienti ad esempio, o dall'evaporazione dell'anodo (indotta dagli elettroni emessi) o dal substrato. Non stupisce che i MWNT possedendo più fogli di grafene che conferiscono una maggiore robustezza nei confronti di eventuali urti, ed una punta con una struttura più ordinata, esibiscano proprietà di stabilità migliori. Correnti di 2 μA sono state estratte da questo tipo di nanotubo per più di 100 ore consecutive. Se invece le correnti vengono aumentate in modo considerevole, in ogni caso si va incontro ad una degradazione di tipo termica che può risultare anche in un improvvisa rottura del tubo. Al termine di questo breve excursus si può ragionevolmente indicare la tipologia di MWNT come la più idonea per le applicazioni da catodo freddo. Questo sia per le proprietà esibite che per la relativa facilità di sintesi.

Emitter	Halftime /h
SWNT	12.8
catalytic MWNT	10
opened MWNT	20
closed MWNT	120

Tabella 2-2. Tempo di dimezzamento medio, in ore, ad una densità di corrente emessa di 0.2 mA cm^{-2} per diversi film di nanotubi [64].

Rapporto tra corrente e densità di corrente

Il parametro più rilevante per emettitori ad effetto di campo, dal punto di vista tecnico è la densità di corrente. Tramite il suo valore sperimentale è possibile quantificare l'efficienza di un film di nanotubi e confrontarlo in modo più diretto con le prestazioni di altri campioni. Siccome la grandezza sperimentalmente misurata è la corrente è opportuno ritornare sul legame fra queste due grandezze. La relazione che le lega è formalmente semplice ed immediata ma alcune ambiguità sorgono nella determinazione dell'area effettiva di emissione: qual è la superficie del catodo realmente coinvolta nell'emissione? Per non complicare questo discorso si consideri il caso di un unico emettitore. La corrente estratta durante la sua caratterizzazione viene tradotta in densità di corrente dividendola per la superficie di emissione. Come espresso efficacemente dalla fig. 2-5 [88] esistono diversi modi per ricavare questa densità a seconda che si consideri come area emissiva: (1) l'intera area del catodo, (2) area fisica del singolo emettitore, (3) il raggio dell'estremità emissiva (4) l'area stimata per un singolo emettitore dal fit sulle curve sperimentale. In merito all'ultimo punto bisogna ricordare che applicando la teoria F-N, con un fit sperimentale è possibile ricavare un parametro legato all'area di emissione. Il significato preciso del parametro è ancora dibattuto e si pensa che rappresenti circa una percentuale (1-10%) della superficie fisica da cui avviene l'emissione. In ogni caso si capisce che la densità dipende molto dal tipo di definizione adottata variando anche diversi ordini di grandezza. Dal punto di vista pratico risulta conveniente adottare la definizione che considera l'intera area del catodo. Questo metodo ha il privilegio di identificare in modo più diretto l'efficienza di un dispositivo, soprattutto se composto da un insieme molto elevato di nanotubi.

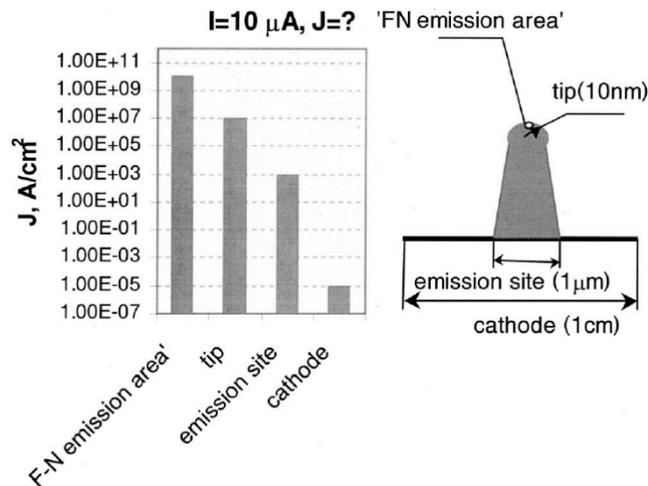


Figura 2-5. Per lo stesso valore di corrente emessa, la valutazione della densità di corrente dell'emettitore, dipende fortemente dalla definizione adottata per l'area di emissione [88].

In linea di principio, più nanotubi sono presenti e maggiore sarà la corrente estratta per unità di superficie. Questo però non vale in pratica dove a seguito di un fenomeno di schermatura elettrostatica fra nanotubi, se la densità di CNT risulta molto elevata, con il valore di β si riduce notevolmente anche l'efficienza dei singoli emettitori [89-94]. Per avere un campione con elevate prestazioni, è opportuno ottimizzare la distanza inter-tubo per trovare il miglior compromesso fra densità di emettitori e corrente emessa. Dall'immagine di fig. 2-6, si vede come le caratteristiche I-V dei diversi campioni dipendano drasticamente dalla densità di emettitori. Le curve con le prestazioni migliori (considerando anche l'effetto di schermatura) sono quelle relative ad una densità media, dove si vede per l'appunto come l'emissione cominci per campi elettrici applicati inferiori.

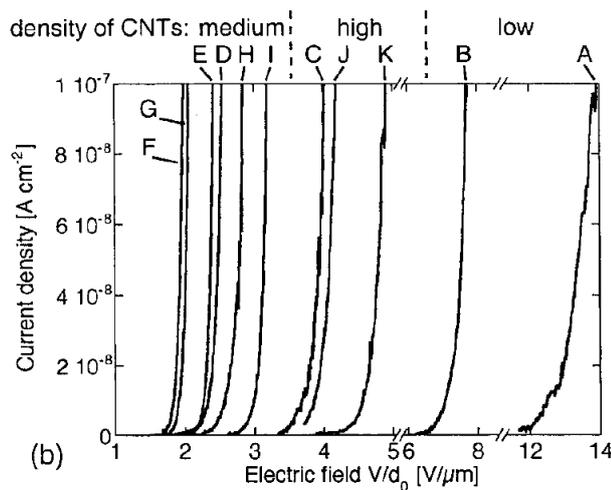


Figura 2-6. Densità di corrente emessa per effetti di campo in funzione del campo elettrico, relativa ad 11 campioni caratterizzati da differenti densità di emettitori [89].

In realtà la situazione risulta più complicata. Si verifica spesso che la densità di emettitori (intesi come nanotubi che effettivamente emettono corrente) risulta molto inferiore rispetto alla densità di nanotubi. Non di rado su campioni di 10^8 - 10^{11} CNT/cm² la densità di emettitori si riduce a $10^3/10^4$ [95]. Questo perché le attuali tecniche di sintesi non consentono un controllo efficace della crescita dei nanotubi. Quello che si osserva in genere è un campione costituito da nanotubi con caratteristiche morfologiche molto diverse fra loro. Siccome β dipende da queste proprietà, si capisce che solo i nanotubi con un β maggiore sono effettivamente coinvolti nel processo di emissione di campo. Secondo alcune stime la differenza fra emettitori è tale che riescono ad emettere primariamente, solo quelli con una β circa otto volte maggiore rispetto a quello medio dell'intero campione [95]. Questo significa anche che spesso la densità di corrente per singolo nanotubo è maggiore rispetto a quella ottenuta dividendo la corrente per l'area del catodo; nondimeno il parametro più rilevante rimane la densità di corrente ottenuta in quest'ultimo modo.

2.2.1 Il fattore β di intensificazione del campo elettrico

Come osservato nei paragrafi precedenti, il fattore di intensificazione β è uno dei parametri più rilevanti nel processo di *field emission*. Esso rappresenta anche uno dei motivi che rende i nanotubi particolarmente interessanti per lo sviluppo di catodi freddi. I CNT presentando un elevato *aspect-ratio*, possiedono infatti valori di questo parametro molto superiori rispetto ad altri tipi di emettitori ed il suo valore può, in prima approssimazione, essere espresso come il rapporto fra l'altezza ed il raggio dei nanotubi. Purtroppo, misurare sperimentalmente il campo elettrico in prossimità della superficie emissiva per ricavare successivamente il valore di β , risulta difficoltoso per diversi motivi: (1) le dimensioni estremamente ridotte dell'emettitore, (2) il suo valore molto elevato, (3) la rapidità con cui varia in vicinanza dell'estremità. In ogni caso esistono alcuni metodi per poterlo calcolare, non tutti però arrivano alle stesse conclusioni. Modelli di letteratura vengono considerati in questo paragrafo.

Calcolo del fattore β

Uno dei primi lavori che considera il calcolo del fattore β è ad opera di Dolan e Dyke [39]. Il loro metodo è stato più volte ripreso da diversi autori e si basa sulla risoluzione dell'equazione di Laplace. Questo è possibile quando la densità di carica in prossimità della superficie emissiva non è rilevante (non è presente un effetto di carica spaziale). In caso

contrario invece è necessario risolvere l'equazione di Poisson con le opportune condizioni al contorno. Prendendo in esame il primo caso (senza effetto di carica spaziale), il valore di β in cm^{-1} inteso come rapporto E/V , può essere calcolato in ogni punto dell'estremità considerata ed approssimabile da una superficie equipotenziale. E' possibile usare diverse famiglie di superfici equipotenziali, la cui efficacia è tanto maggiore quanto meglio riescono a fittare la struttura del catodo. Primi tentativi mediante l'uso di superfici paraboliche o iperboliche, hanno dimostrato una certa inaccuratezza che può arrivare ad un fattore di circa 2. Superfici equipotenziali circondanti una sfera carica isolata e posta su di un cono ortogonale ad essa hanno dimostrato di adattarsi meglio alla geometria tipica di un catodo (fig 2-7). L'espressione usata per calcolare il potenziale lungo la sua superficie è [96]:

$$V = \frac{V_R}{R^n} [r^n - a^{2n+1}r^{-n-1}]P_n(\cos \theta) \quad (2.14)$$

Dove r e θ sono le coordinate polari riferite al sistema di riferimento la cui origine è posta al centro della sfera, mentre la direzione pari a $\theta = 0$ è quella che va dall'origine verso il polo superiore della sfera, R è la distanza dall'anodo, V_R è il potenziale applicato, a è il raggio della sfera (fig. 2-7, destra), e P_n la funzione di Legendre di ordine n . Per disegnare una superficie equipotenziale conforme a quella dell'emettitore si possono modificare tre variabili differenti: n , correlato tramite le funzioni di Legendre all'angolo del cono che costituisce il *core*, a pari al raggio della sfera e V che è il potenziale al di sopra del *core*. Una volta trovata la combinazione di questi parametri tale da interpolare al meglio la superficie dell'emettitore, è possibile calcolare il campo elettrico come il gradiente del potenziale cambiato di segno. A questo punto dividendo per il potenziale applicato, si ottiene β espresso in cm^{-1} .

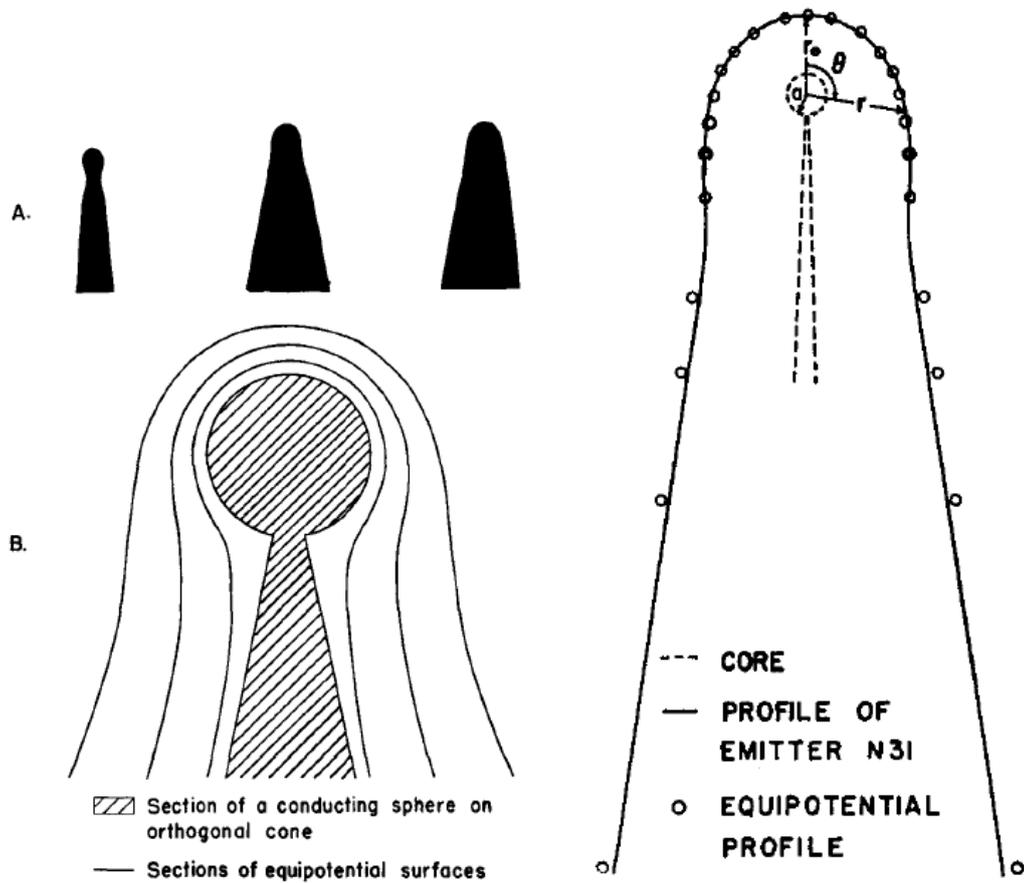


Figura 2-7. (Sinistra) Un confronto tra (a) tipiche geometrie di emettitori (b) superfici equipotenziali circondanti una sfera isolata carica, posta su un cono perpendicolare. (Destra) Caso pratico di interpolazione della una superficie di un ipotetico emettitore.

Modelli più recenti si riferiscono ad un'espressione più immediata di β , che viene ora considerato nella sua forma adimensionale come rapporto fra campo locale in prossimità della punta e quello macroscopico applicato:

$$\beta = E_{loc}/E \quad (2.14)$$

Per esempio seguendo il lavoro di Utsumi et al. [97] si è concluso che per una punta di forma semisferica lo stesso parametro può essere calcolato come segue in funzione del rapporto L/a :

$$\beta = \frac{L}{a} + 2 \quad (2.15)$$

dove L è l'altezza del nanotubo ed a è il raggio della semisfera che costituisce la sua estremità superiore. C. Edgecombe e U.Valdre [71, 98], mediante un approccio computazionale hanno stimato il fattore β in funzione del rapporto L/a per una punta cilindrica di raggio 10 nm. Lo studio ha preso come riferimento delle nanopunte di carbonio amorfo, caratterizzate

sperimentalmente sia dal punto di vista elettrico che morfologico. La configurazione prevedeva la presenza di queste nanopunte fra due elettrodi piani paralleli ad una distanza di 100 μm , con l'anodo di raccolta posto ad un potenziale di 1000 V. In questa circostanza il valore di β è risultato inferiore a quello previsto dalla formula 2-15 precedente (nel caso in cui L/a è maggiore di 10). I risultati sono riportati in tabella 2-3 e, per valori del rapporto L/a compresi in un intervallo che va da $4 \leq L/a \leq 3000$, seguono un andamento che è rappresentato entro un errore del 3% dalla seguente funzione:

$$\beta = 1.125 \left(\frac{L}{a} + 2 \right)^{0.91} \quad (2.16)$$

Per valori di L/a corrispondenti all'intervallo (100-500) l'andamento può essere approssimato con un margine del 12% da questa espressione:

$$\beta = 0.72 \times L/a \quad (2.17)$$

Tabella 2-3. Valori di E_{loc}/E calcolati in funzione di L/a per una punta cilindrica con raggio di 10 nm all'interno di una configurazione anodo-catodo posti ad una distanza di 100 (μm)^m [98].

Total tip length L/nm	L/a	$\beta = E_{loc}/E$	% Accuracy of $\gamma = 0.72L/a$
10	1	2.97	
13	1.3	3.35	
20	2	4.17	
40	4	6.26	
110	11	12.55	
310	31	28.18	-21
1010	101	76.37	-5
3010	301	200.5	+8
10 010	1001	597.5	+21
30 010	3001	1644	

Altri studi sono basati sull'impiego di modelli analitici ottenuti mediante alcune semplificazioni. Un esempio è quello riportato in figura 2-8 (Wang et al. 2005) [99] dove un nanotubo di carbonio di forma cilindrica è posto ad una certa distanza da un anodo a potenziale $V = V_a$. Lo stesso nanotubo di altezza h e la cui estremità emisferica ha raggio ρ viene successivamente approssimato ad una sfera sospesa ad una certa quota. Tramite il metodo della carica immagine, rispettando le condizioni al contorno del problema fisico (nanotubo di carbonio posto a potenziale nullo), si calcola il potenziale e quindi il campo elettrico in prossimità della punta del nanotubo. Nello studio di riferimento si è giunti ad una relazione che lega β con il rapporto l/a (dove a è il raggio del nanotubo in luogo di ρ usato invece in fig. 2-8) del CNT nel seguente modo:

$$\beta = \frac{l}{a} + 3.5 \quad (2.18)$$

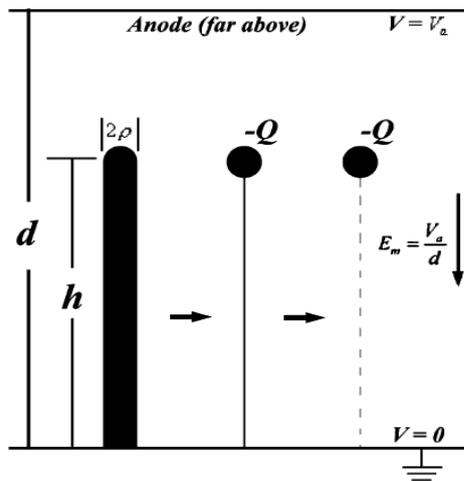


Figura 2-8. Modello per il calcolo del fattore β [99].

L'analisi del fattore β per un singolo emettitore può presentare delle complicazioni quando sono presenti delle irregolarità come quelle schematizzate in figura 2-9. E. Givargizov et. al. [100] hanno calcolato infatti, come in questo caso, il grado di intensificazione del campo possa aumentare significativamente. In particolare il β finale diventa il prodotto fra due diversi fattori di intensificazione β come schematizzato in figura 2-9 (c), naturalmente entrambi maggiori di uno.

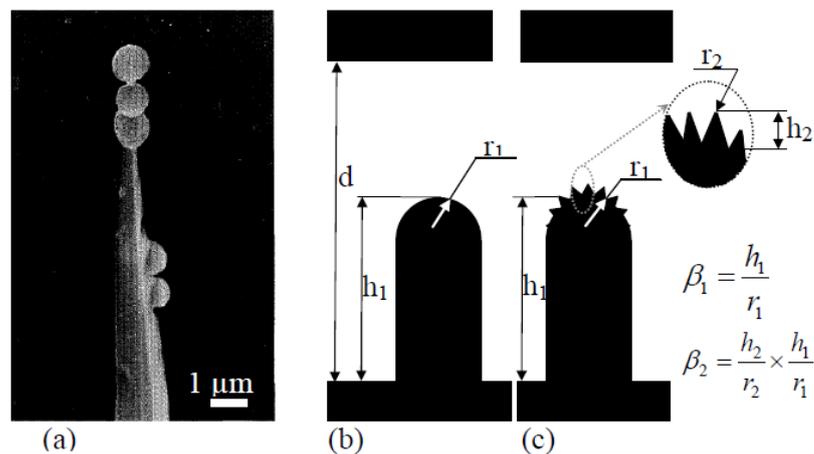


Figura 2-9. (a) Immagine SEM di una punta di Si coperta da una singola particella. Diagramma schematico di un emettitore (b) senza e (c) con particelle sull'estremità della punta [100].

Per quanto riguarda la dipendenza dalla distanza inter-elettrodo, ci sono alcuni risultati da segnalare. Lo studio condotto da Bonard et. al. [95], partendo dall'espressione di Valdrè, ha ricavato una formula analitica per riprodurre l'andamento di β al variare di questo parametro. Così facendo è stata individuata una distanza critica pari a $D = 1.25h$ dove D

rappresenta la distanza anodo-catodo (base nanotubo) ed h l'altezza del nanotubo. Al di sotto di questo limite il fattore β aumenta in modo significativo seguendo questa espressione:

$$\beta = 1.2 \left(2.5 + \frac{h}{r} \right)^{0.9} \left[1 + 0.013 \left(\frac{D-h}{D} \right)^{-1} - 0.033 \left(\frac{D-h}{D} \right) \right] \quad (2.19)$$

Anche Podenock [101] si è cimentato nello stesso compito, ed i suoi risultati validi per un rapporto $L/R = 30$ (L = altezza del cilindro senza aggiunta del raggio semisfera, quest'ultimo pari invece ad R , vedi fig. 2-10, sinistra), sono riportati assieme a quelli di altri autori nel prossimo grafico (fig. 2-10, destra). Si vede come in alcuni casi sia previsto un aumento repentino del fattore β quando la distanza scende al di sotto di un certo limite pari a $D/R=10$, dove D è la distanza fra anodo e punta emissiva ed R è il raggio dell'emettitore.

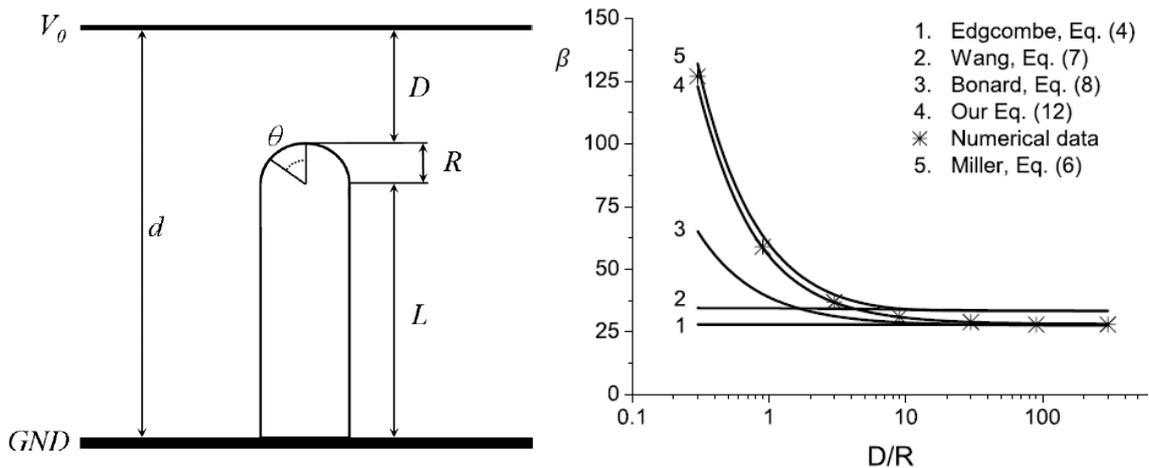


Figura 2-10. Confronto tra i diversi modelli presenti in letteratura del valore di β in funzione della distanza D/R per $L/R = 30$. Configurazione geometrica per una nanopunta cilindrica (sinistra); La curva relativa al valore di Podenock et. è indicata con l'espressione *Our Eq.* ed è ottenuta come fit ai valori di β da loro calcolati (destra) [101].

2.2.2 Effetto di schermatura elettrostatica

Resta da considerare a questo punto come si modifica il valore di β quando sono presenti più nanotubi contemporaneamente. In questo caso la schermatura (*screening*) elettrostatica esercitata tra i nanotubi riduce inevitabilmente il fattore di intensificazione. Dalla fig. 2-11 si osserva schematicamente come le linee del potenziale elettrico penetrino in modo meno efficace ai lati degli emettitori quando questi si avvicinano fra loro, producendo così un campo elettrico meno elevato in prossimità della punta.

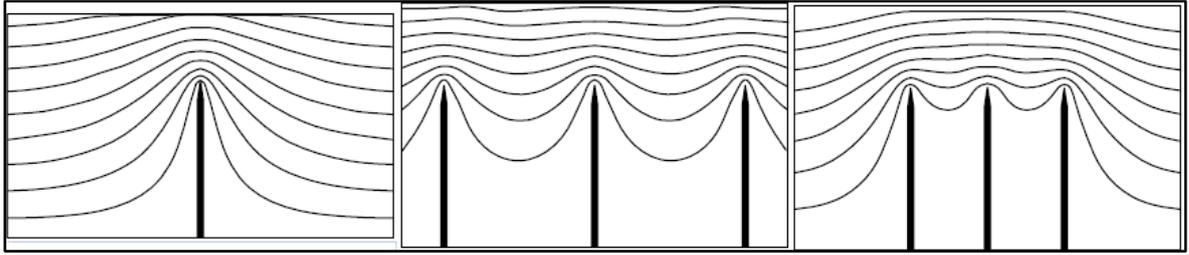


Figura 2-11. Rappresentazione delle linee equipotenziali del campo elettrico per distanza tra i tubi rispettivamente di 4 (sinistra), 1 (centro) e 0.5 (destra) μm , per un nanotubi alti 1 μm e con diametro di 4 nm [1].

Tornando allo studio di Wang [99] si era visto una possibile relazione per trovare il β nel caso di un singolo nanotubo. La stessa espressione si modifica in questo modo per considerare la situazione in cui siano presenti più nanotubi:

$$\beta = \frac{l}{a} + 3.5 - W \quad (2.20)$$

Dove W è una funzione della spaziatura fra i nanotubi e rappresenta l'interazione coulombiana fra i CNT. Il suo andamento tende a diminuire molto rapidamente quando la distanza fra i centri dei nanotubi (distanza inter-tubo) è maggiore dell'altezza dei nanotubi. Questo risultato è direttamente collegato al discorso di ottimizzazione della densità di corrente emessa da un campione di nanotubi, esposto a conclusione del paragrafo precedente. Infatti, in un secondo studio di carattere computazionale e sempre ad opera di Wang [91], si conclude che la distanza ottimale è pari all'incirca all'altezza dei CNT presenti sul campione. Questo risultato trova riscontro anche con il lavoro di Suh et al. [94], dove viene mostrato anche questa volta, che la distanza inter-tubo ottimale risulta pari all'altezza dei nanotubi stessi. Per dimostrarlo, questa volta, sono stati realizzati dei campioni con nanotubi di carbonio di diversa altezza, cresciuti all'interno di una matrice di allumina. Per ognuno dei campioni però, la distanza inter-tubo è rimasta sempre la stessa. Dalle curve (fig. 2-12) si vede come i film in cui l'altezza dei CNT è circa uguale alla distanza inter-tubo esibiscano un valore di β maggiore. Anche dalle caratteristiche I-V si può dedurre la stessa osservazione in termini di corrente emessa. Altri studi arrivano a risultati differenti concludendo che la distanza ottimale è circa il doppio dell'altezza del nanotubo [89, 90]. La differenza può essere legata all'*aspect-ratio* dei nanotubi studiati.

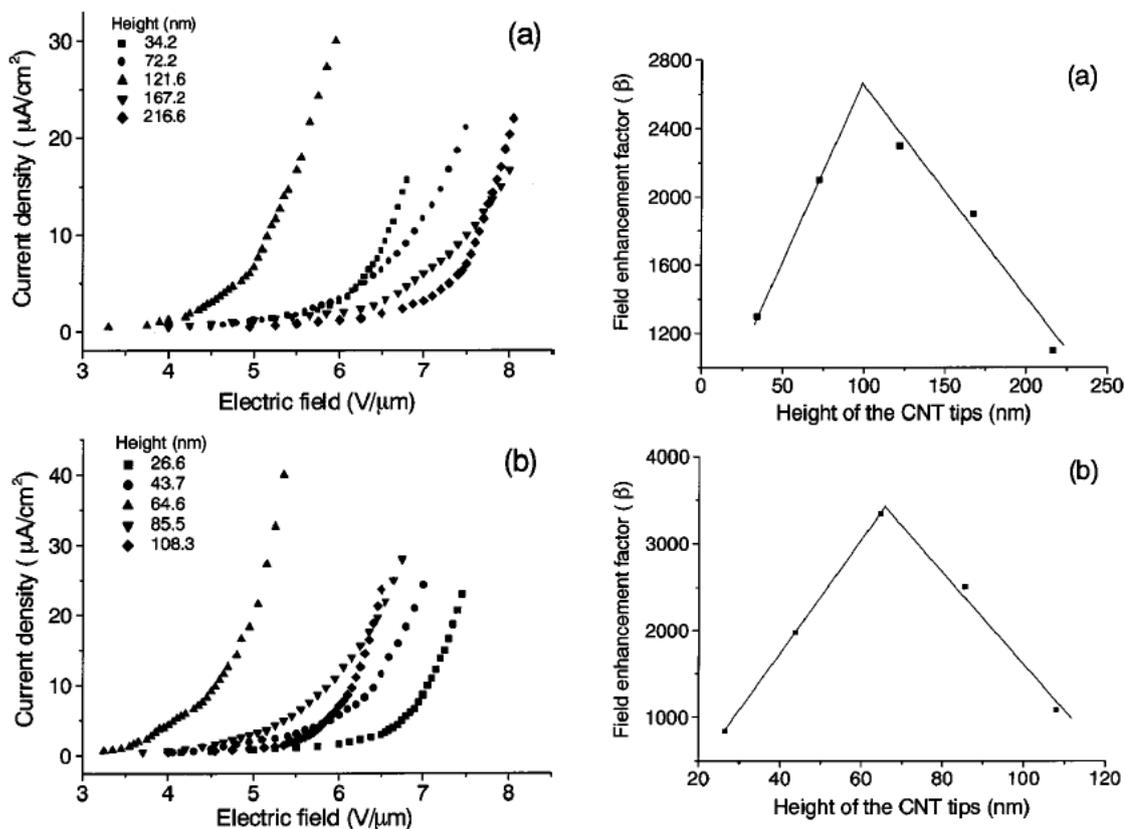


Figura 2-12. Densità di corrente per effetto di campo estratta da cinque differenti campioni di nanotubi con altezze diverse con (a) 38 e (b) 19 nm di diametro a cui corrispondono rispettivamente ad una distanza intertubo pari a 104 e 65 nm [94].

2.2.3 Effetto di carica spaziale

Come descritto in precedenza, i nanotubi di carbonio emettono elettroni mediante l'effetto di campo che a sua volta è basato sull'effetto di *tunnel* quantistico. Accettando l'ipotesi che i CNT possano essere trattati come metalli, le loro caratteristiche emissive seguono la teoria sviluppata da Fowler-Nordheim. Tale legge prevede un andamento esponenziale fra la densità di corrente emessa ed il campo elettrico applicato. Per capire se un emettitore segue questa teoria in genere si utilizza il plot F-N, ottenuto graficando il logaritmo del rapporto della corrente sul quadrato del potenziale elettrico applicato in funzione dell'inverso dello stesso potenziale ($\ln(I/V^2)$ vs $(1/V)$). Se si ottiene una retta, il comportamento dell'emettitore può essere inquadrato all'interno della suddetta teoria. Spesso però, quando la densità di corrente emessa aumenta oltre un certo limite, la pendenza della retta si riduce facendo deviare l'andamento della curva emissiva da quello teoricamente atteso. Un esempio di tale comportamento deviante è riportato in fig. 2-13. Uno dei motivi principali chiamato in causa per giustificare questa limitazione è l'effetto di carica spaziale.

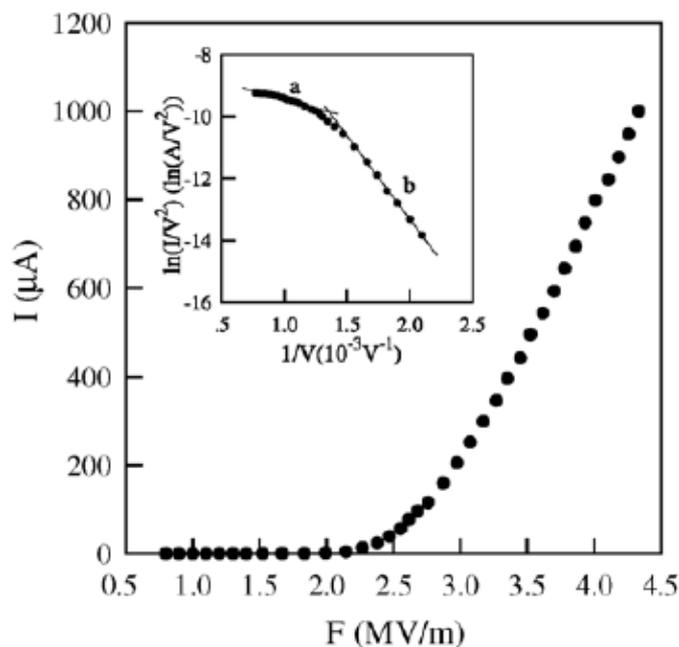


Figura 2-13. Tipiche caratteristiche I-V di un insieme di CNT con il corrispondente plot F-N (inset). Notare la presenza di una doppia pendenza legata al fenomeno di saturazione [102].

Effetto di carica spaziale

L'effetto di carica spaziale riguarda il fenomeno di schermatura elettrostatica che le cariche generano sul campo elettrico presente sulla superficie emissiva. Considerando che l'emissione per effetto di campo dipende proprio dal valore di questo campo elettrico, si capisce anche il successivo instaurarsi di un meccanismo di *retroazione*: se il campo elettrico diminuisce a seguito della schermatura, allora diminuisce anche la densità di carica emessa. Quest'ultima sarà quindi inferiore a quella prevista dalla legge teorica di F-N ed assume un valore tale da risultare in equilibrio con il campo elettrico presente sul catodo.

Si è visto come la legge di F-N nella sua formulazione di base non considerasse alcuni effetti come appunto quello di carica spaziale che, per densità di corrente sufficientemente elevate, diventa significativo. In questo paragrafo si espone brevemente come è stata sviluppata la teoria di F-N per estendere la validità della legge fino a densità di carica sufficientemente elevate ($10^7 - 10^8$ A/cm²). Si può già anticipare che per questi valori così elevati si osserva una transizione dalla legge di F-N a quella di Child langmuir (C-L). Quest'ultima regola l'emissione per effetto termico in regime di carica spaziale e prevede un andamento della corrente in funzione del potenziale applicato molto meno ripido. La densità di corrente J_{CL} infatti è proporzionale a $V^{3/2}$ secondo la seguente legge:

$$J_{CL} = \frac{4\varepsilon_0}{9} \sqrt{\frac{2e}{m_e} \frac{V^{3/2}}{d^2}} \quad (2.21)$$

Dove ε_0 è la costante dielettrica del vuoto, e ed m_e sono rispettivamente la carica e la massa dell'elettrone, V è il potenziale applicato fra anodo e catodo mentre d è la loro distanza.

I primi tentativi di includere l'effetto di carica spaziale sono stati ad opera di Stern, Gossling e Fowler [103], ed erano incentrati sulla risoluzione dell'equazione di Poisson per degli elettrodi piani soggetti a condizioni al contorno specifiche per la *field emission*. In accordo con l'espressione trovata e valida fino a densità di $6 \cdot 10^6$ A/cm², sperimentalmente nessun effetto di carica spaziale è stato trovato al di sotto di questo valore di densità di corrente. Quando le condizioni sperimentali si sono evolute in modo tale da estrarre densità di correnti superiori a questo limite, è stata osservata una limitazione della corrente emessa rispetto a quella prevista ed imputabile ad un effetto di carica spaziale [104]. Siccome però la legge di Stern, Gossling e Fowler era applicabile solo per basse densità di carica spaziale, è stato necessario estendere il modello predittivo per valori più elevati. Grazie al lavoro di Barbour et al. [105] questo obiettivo è stato raggiunto permettendo il confronto analitico con i dati sperimentali fino a densità di $5 \cdot 10^7$ A/cm² e dimostrando che per valori superiori a J_c pari a $6 \cdot 10^6$ A/cm² l'effetto di carica spaziale diventa significativo. La stessa legge è stata ricavata integrando l'equazione di Poisson con le seguenti assunzioni:

1. Catodo di forma planare;
2. Campo elettrico diverso da zero sul catodo;

In questo modo si giunge ad un'espressione che mette in relazione il campo elettrico sulla superficie dell'emettitore, la densità di corrente J , ed il potenziale V applicato a qualsiasi distanza d dal catodo. Sostituendo in questa equazione il valore di J ricavato mediante la F-N (2.5), si ottiene l'equazione:

$$4kcV^{3/2} \exp^{-(b/E_0)} - 3V = 9k^2c^2E_0^2d^2 \exp^{(-2b/E_0)} - E_0d \quad (2.22)$$

che mette in corrispondenza il campo elettrico risentito sulla superficie dell'emettitore al potenziale elettrico applicato in presenza della carica spaziale. La costante k è pari a $2\pi(2m/e)^{1/2}$, mentre i parametri c e b sono due costanti. Quindi, fissato un potenziale elettrico fra gli elettrodi, il campo E_0 sulla superficie del catodo può essere calcolato con la formula

precedente 2.22 e con d pari ad $1/\beta$. Infine, è possibile ricavare il valore corrispondente di J tramite la Fowler-Nordheim. I grafici risultanti che esprimono la densità di corrente in funzione del potenziale applicato hanno la forma della curva ACD della figura 2-14. Come si vede fino ad valore limite pari a $J_c = 6 \cdot 10^6$ A/cm² non si riscontra nessuna discrepanza con la formula F-N (curva ACE), ed è quindi trascurabile l'effetto di carica spaziale. A densità di correnti più elevate di J_c , il valore della densità di corrente J giace al di sotto di quello previsto dalla F-N: inizia ad emergere l'effetto di carica spaziale. Per densità ancora maggiori ci si attende un approccio alla curva che rappresenta la legge di Child-Langmuir (BD).

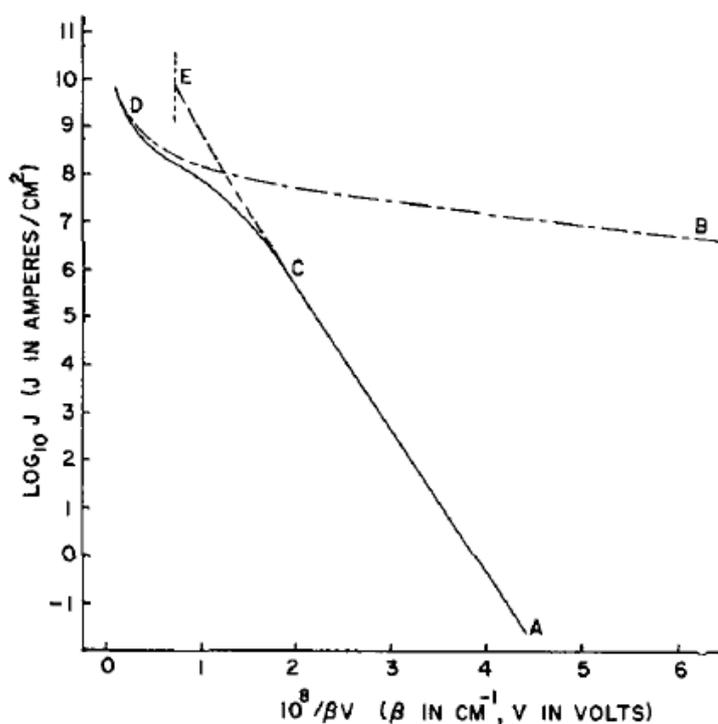


Figura 2-14. Dipendenza teoricamente prevista della densità di corrente J dal potenziale applicato V . La curva ACE calcolata dall'equazione 2.7 con il campo elettrico $E = \beta V$ in assenza di carica spaziale; curva ACD , calcolata sempre dalla 2.7 con E_0 calcolato dalla 2.22 in presenza di carica spaziale; curva BD , equazione di Child-Langmuir [105].

L'accordo sperimentale con la nuova espressione analitica della F-N viene mostrato invece nel grafico di fig. 2-15. Le varie curve corrispondono ad emettitori con diverse funzioni lavoro. Come si vede a prescindere da questo parametro tutte le curve convergono all'espressione di Child-Langmuir (BD). Una nota importante degli autori di questo lavoro evidenzia come l'effetto di carica spaziale di sicuro interviene ad una certa densità di carica, ma non si esclude che in generale altri effetti possano contribuire a deviazioni dalla legge di F-N.

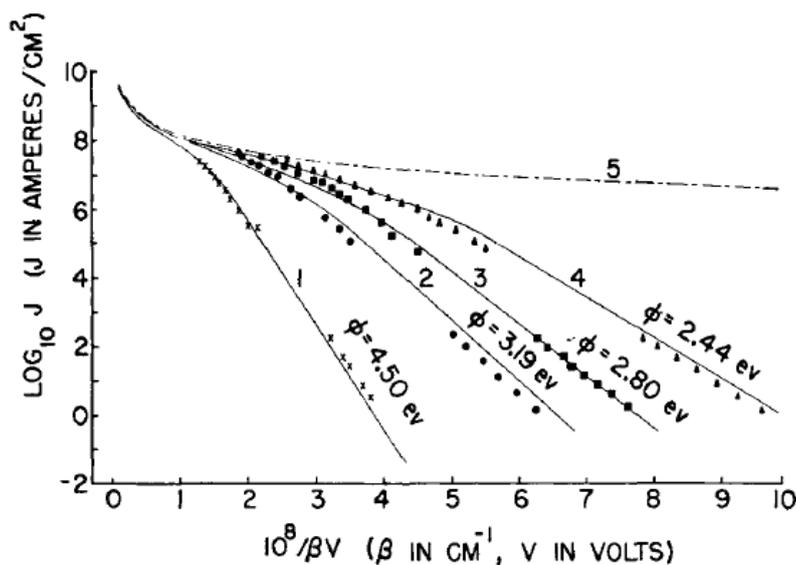


Figura 2-15. Confronto fra i dati sperimentali (scatter) con la legge di F-N modificata per comprendere anche l'effetto di carica spaziale (linea continua) per diversi valori di ϕ ; curva 5, legge di Child-Langmuir [105].

Altri lavori si sono susseguiti per studiare il ruolo che la carica spaziale ha durante l'emissione per effetto campo [106-109]. In sostanza si procede alla risoluzione di un sistema di equazioni differenziali con opportuni metodi numerici. Le equazioni da considerare sono:

1. Equazione di Poisson;
2. Equazione dell'energia;
3. Equazione della densità di carica;

Nel caso planare come visto, si è arrivati ad una forma chiusa che relaziona potenziale applicato con campo elettrico sulla superficie dell'emettitore. Con quest'ultimo è possibile ottenere la densità di carica utilizzando la formula di F-N. In ogni studio si trova una fase di transizione verso le curve di Child-Langmuir. Lavori più recenti cercano una soluzione analitica per via numerica del sistema di equazioni riguardanti geometrie più simili a quelle degli emettitori nanostrutturati.

2.2.4 Ulteriori ipotesi sull'effetto di saturazione

Oltre all'effetto di carica spaziale, esistono altre possibili cause imputabili all'effetto di saturazione osservabile nelle caratteristiche I-V. Le principali sono:

- 1) Presenza di una resistenza in serie tra nanotubi ed elettrodo di contattazione;
- 2) Degradazione termica degli emettitori;
- 3) Rilascio di adsorbati dalla superficie degli emettitori;

Ognuna di queste ipotesi è stata documentata durante il processo di emissione sia di SWNT che di MWNT. Questo vuol dire che a seconda delle condizioni di emissione uno o più di questi effetti possano emergere per generare una limitazione di corrente. I modi per evidenziare la loro presenza sono diversi e si avvalgono sia di prove sperimentali che di modelli teorici elaborati per includere un determinato effetto e cercare un accordo con i dati sperimentali.

Resistenza in serie

Un'altra possibile causa dell'appiattimento delle caratteristiche I-V, è legata alla presenza di una resistenza in serie con gli emettitori. In questo caso, la caduta di potenziale $U = RI$ sulla resistenza, induce ad una diminuzione del potenziale efficace, e quindi ad una limitazione della corrente [109-111] (fig. 2-16). Questa resistenza equivalente (R_{eq}) è originata dai seguenti elementi: contatto substrato-catalizzatore, contatto catalizzatore-nanotubo, resistenza intrinseca del nanotubo. In genere però, il contributo maggiore deriva dalle resistenze di contatto tra nanotubo e catalizzatore su cui è cresciuto, mentre gli altri risultano spesso trascurabili. La presenza della resistenza è tanto più marcata quanto maggiore è il suo valore e/o la corrente che circola nel dispositivo (per questo motivo si evidenzia principalmente nella parte superiore delle caratteristiche I-V). Siccome non esiste una forma analitica per misurare questo effetto, l'unico modo per considerarlo è risolvere il sistema di equazioni seguente:

$$\begin{cases} U = R_{eq}I_{FN} \\ I_{FN}(V_{eff}) = I_{FN}(V - U) \end{cases} \quad (2.23)$$

La prima equazione rappresenta la caduta di potenziale in corrispondenza di un determinato valore della corrente emessa, la seconda invece è la corrente emessa secondo la legge di Fowler-Nordheim considerando la tensione efficace. Per risolvere il sistema rispetto ai dati sperimentali di I_{FN} è necessario impiegare algoritmi di approssimazione numerica, in funzione del valore di R_{eq} che produce l'accordo migliore con i dati sperimentali.

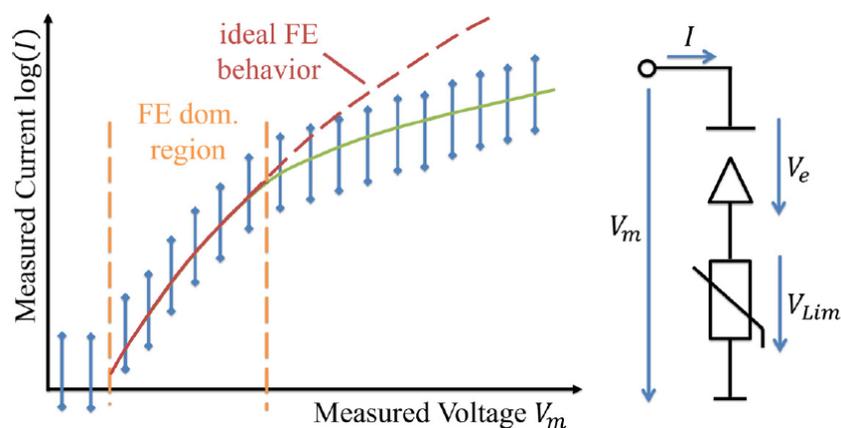


Figura 2-16. Illustrazione semplificata del comportamento di emissione in presenza di un effetto resistivo non trascurabile. Con l'ausilio dello schema circuitale si vede come la tensione misurata (V_m) risulta soggetta ad una caduta di potenziale V_{lim} , in modo da ridurre il potenziale efficace V_e [111].

Degradazione termica degli emettitori

E' ormai comprovato che i nanotubi emettendo su densità di correnti sufficientemente alte si riscaldano per effetto Joule. L'importanza di questo aspetto è tale che per elevate temperature (superiori a 1000°K) la legge di FN dovrebbe comprendere anche il contributo derivante dall'emissione termoionica. Oltre ciò bisogna considerare soprattutto il danneggiamento termico dei nanotubi. In letteratura sono documentati diversi tipi di danno indotto da riscaldamento [38, 48-53, 80, 112, 113]. Uno riguarda la rottura improvvisa oppure nell'eradicamento dei nanotubi dal substrato. Questa situazione è legata al probabile surriscaldamento che interviene alla base dei nanotubi quando la resistenza di contatto è molto elevata. A sollecitare questa rottura intervengono poi anche forze di tipo meccanico che sono invece legate alle forze esercitate dal campo elettrico [113]. In questi casi si osserva un brusco calo nella corrente erogata, in quanto di fatto il nanotubo non emette più. Ciò che però interessa maggiormente perché possibilmente imputato in un effetto di saturazione, è un danneggiamento di tipo graduale, come quello mostrato in figura 2-17, che comincia a partire dall'estremità del nanotubo. Essa infatti essendo più soggetta al riscaldamento, può iniziare a fondere. I nanotubi quindi, diminuendo il loro *aspect-ratio* iniziano ad emettere in misura minore di quanto atteso. Per quantificare questo effetto resta da capire quali siano le temperature in gioco nei regimi di corrente che interessano il campione in esame. Per misurare un possibile effetto termico esistono alcune tecniche sperimentali, come ad esempio l'analisi delle energie degli elettroni emessi. Esistono poi modelli simulativi basati sulla risoluzione dell'equazione di diffusione del calore. Nell'ultimo capitolo si vedrà in che modo può essere utile uno studio di questo tipo.

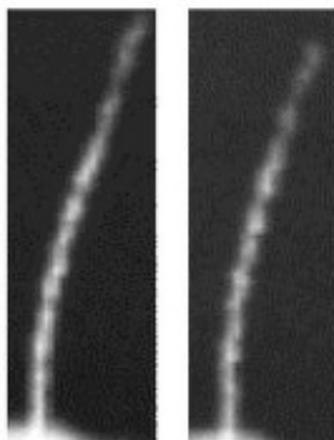


Figura 2-17. Confronto fra due immagini SEM. Il nanotubo appare ridotto in altezza di circa il 10% dopo aver emesso una corrente di centinaia di nA per 30 minuti consecutivi [48].

Rilascio di adsorbati dalla superficie degli emettitori

Più volte è stata osservata la presenza di specie reagenti (adsorbati) sulla superficie dei nanotubi ed associata all'esposizione di specie molecolari in fase gassosa. La loro identità non è ancora del tutto chiara ma, molto probabilmente, le molecole coinvolte sono: idrogeno, monossido di carbonio (o azoto) e diossido di carbonio [76]. In ogni caso, una volta assorbiti, sembra che la loro presenza possa causare un aumento del fenomeno di emissione per diversi motivi [74-79]:

- 1) Aumentando il fattore β : le specie chimiche aderendo sulla superficie emissiva, ne aumentano la rugosità e ciò si traduce in un'ulteriore intensificazione del campo elettrico;
- 2) Creando dei centri di risonanza che amplificano l'emissione per effetto tunnel;

Tuttavia, l'emissione in questo tipo di regime è in genere caratterizzata da una vistosa instabilità. In aggiunta, all'aumentare della corrente emessa e quindi della temperatura sulla punta emissiva, queste molecole tendono ad essere rilasciate. In questo modo la corrente comincia a diminuire e pertanto si osserva un effetto di saturazione. In fig. 2-18 si vede come ad ogni rimozione di un adsorbato corrisponda uno step decrescente nella corrente emessa.

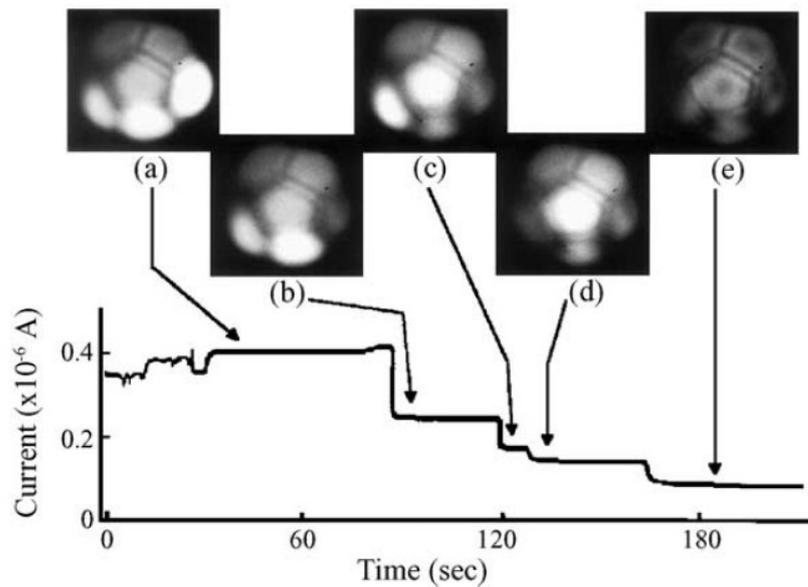


Figura 2-18. Una sequenza di immagini dell'emissione per effetto di campo di un CNT accompagnata da un grafico della corrente emessa in funzione del tempo per mostrare gli step decrescenti del valore della corrente ogniqualvolta che un adsorbato viene rilasciato [76].

Per evitare l'instabilità e la ridotta riproducibilità delle caratteristiche emissive causate da queste molecole, spesso i campioni da analizzare subiscono una serie di procedure. Con il termine *condizionamento* s'intendono quelle tecniche che tramite un riscaldamento dei nanotubi di carbonio ($700-1300$)° K, o l'emissione di correnti sufficientemente elevate per un certo periodo di tempo, hanno lo scopo di eliminare gli adsorbati. Nel caso in cui il condizionamento non venga effettuato aumenta la possibilità di osservare andamenti come quelli riportati in figura 2-19 e 2-20.

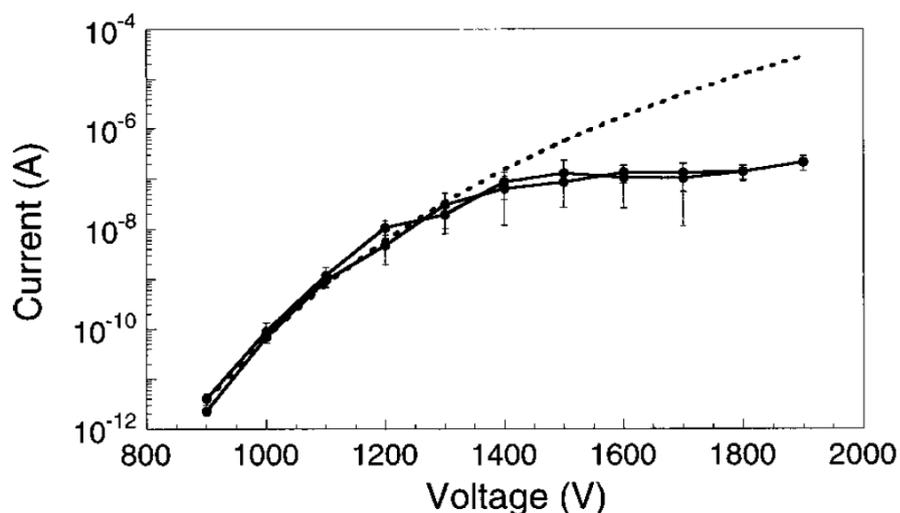


Figura 2-19. Saturazione della corrente da parte di un singolo SWNT. La linea tratteggiata corrisponde al fit effettuato sulla parte bassa delle caratteristiche con la legge di Fowler-Nordheim. Le barre di errore derivano dalle fluttuazioni di corrente osservate durante delle misure di 60 s. Si vede come la fluttuazione sono maggiori e più frequenti a partire dalla saturazione in poi [77]

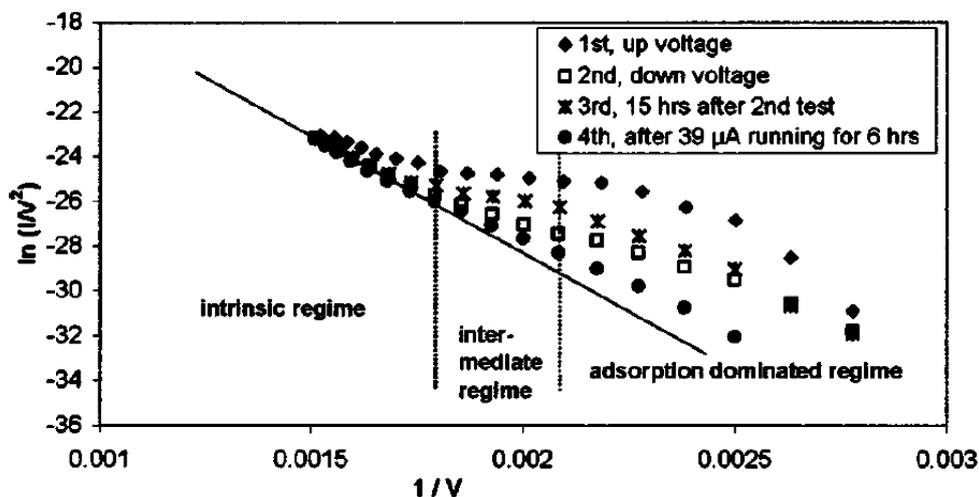


Figura 2-20. Curve test di emissione F-N in condizioni di vuoto di 10^{-9} Torr. La linea continua è stata ricavata dai dati della quarta curva relativi al regime intrinseco tramite un fit basato sulla tecnica dei minimi quadrati [78].

Esistono diversi indizi legati alla presenza di adsorbati che possono essere evidenziati sia dall'analisi di misure di stabilità emissiva che dall'andamento delle curve I-V. Come si è visto la stabilità risulta compromessa mentre dal grafico I-V (fig. 2-20) si può intuire la presenza di tre fasi distinte indicate in figura come: *adsorption dominated regime*, *intermediate regime*, *intrinsic regime*. Durante la prima fase, l'emissione è influenzata dalla presenza degli adsorbati mentre in quella successiva inizia il loro rilascio. Nella parte alta della curva (terzo regime), quando le correnti sostenute diventano più importanti, gli adsorbati vengono rilasciati in percentuali molto più alte. Da questo punto in poi la corrente emessa diminuisce e la curva sperimentale approssima il regime intrinseco che corrisponderebbe ad un campione privo di adsorbati. In più è importante notare l'andamento nel tempo di questo fenomeno tramite delle misure effettuate a più riprese. Da questo tipo di prove si può dimostrare che gli adsorbati, anche dopo essere stati rilasciati, possono riaderire sulle superficie dei nanotubi. Infatti, osservando la curva più alta (prima misura), si vede quanto sia significativa la presenza delle molecole nella prima delle tre fasi individuate. Se le correnti vengono misurate immediatamente dopo, procedendo con uno *sweep* di potenziali a ritroso rispetto alla prima misura, si ottiene una curva di isteresi. Infatti, le correnti emesse durante questa seconda misura, sono inferiori poiché il campione è stato parzialmente ripulito durante le ultime due fasi della precedente acquisizione. Le stesse molecole però, come detto, possono riaderire sulla superficie dei nanotubi. Questo è dimostrato con la terza

misura effettuata 15 ore dopo la seconda e che esibisce rispetto a quest'ultima, una presenza più marcata dell'effetto di saturazione. L'ultima curva è stata registrata dopo una fase di condizionamento e mostra un comportamento più vicino a quello ideale.

Altre prove indirette riguardano la variazione di pressione all'interno della camera da vuoto nell'apparato di field emission. L'aumento della pressione all'aumentare della corrente emessa può essere un segnale della migrazione delle molecole di adsorbati dalla superficie dei nanotubi [78]. Un altro modo è quello di osservare la distribuzione energetica degli elettroni che sarà diversa rispetto a quella ricavata durante un normale processo di field emission da parte di nanotubi di carbonio.

3 Simulazione della matrice di nanotubi

Nella prima parte di questo capitolo viene introdotto il software di simulazione utilizzato. Successivamente, partendo da un singolo nanotubo, fino ad arrivare ad un insieme più ampio e disposto secondo una geometria a nido d'ape, si passa alla comprensione di alcuni aspetti rilevanti per l'emissione di campo. Fra questi rientra: il fattore β di intensificazione del campo elettrico, il fenomeno di schermatura elettrostatica e l'effetto di carica spaziale. Le informazioni ottenute saranno utili per l'analisi svolta nel successivo capitolo 4.

3.1 Software di simulazione Comsol Multiphysics®

Comsol Multiphysics è un programma di simulazione basato sull'analisi agli elementi finiti [114]. Dopo aver discretizzato il dominio di simulazione in molteplici elementi (*mesh*), in ognuno di essi, tramite metodi numerici, vengono risolti i sistemi di equazioni alle derivate parziali (PDE) che regolano il comportamento fisico del sistema da studiare. Il risultato rappresenta un'approssimazione della reale soluzione analitica delle PDE ed è tanto più preciso quanto più piccoli sono gli elementi di suddivisione poiché, in questo modo, la soluzione diventa sempre più puntuale. Utilizzando specifici pacchetti di simulazione, questo strumento risulta molto utile per studiare alcuni aspetti riguardanti l'emissione per effetto di campo come: il fattore β di intensificazione, la schermatura elettrostatica esercitata fra i nanotubi, e l'effetto di carica spaziale. Le fasi salienti che portano alla realizzazione di un modello di simulazione sono ben distinte e prevedono:

1. Scelta della fisica da studiare (elettrostatica, fluidodinamica, acustica, ecc.);
2. Selezione dello spazio dimensionale e realizzazione della geometria;
3. Assegnazione delle proprietà dei materiali;
4. Definizione delle condizioni al contorno;
5. Creazione della *mesh*;
6. Scelta dello studio da effettuare (stazionario, dinamico, transiente ecc...);

Per questioni di praticità, senza addentrarsi troppo nel caso particolare, i precedenti punti dell'elenco vengono descritti prendendo come riferimento il primo modello di simulazione realizzato in questo lavoro, ovvero il calcolo del fattore di intensificazione β di nanotubi con estremità semisferica. Il primo passo riguarda la scelta della fisica da studiare,

che in questo caso corrisponde all'elettrostatica (*Electrostatic*, modulo *ACDC* [115]). Una volta definita la fisica, il software implementa tutti gli strumenti analitici necessari per modellizzare il sistema fisico, nel modo più opportuno. Durante la seconda fase è invece necessario disegnare il sistema fisico da simulare. Per completare questo passo, bisogna decidere la dimensione del dominio di simulazione. Tra le opzioni vi sono 1D, 2D, 2D assialsimmetrico e 3D. E' buona norma ridurre la dimensionalità del problema in modo da contenere il peso computazionale del modello. Siccome però, il modello 2D sottostima il valore del fattore β calcolato, laddove possibile tutti i modelli realizzati in questo lavoro risultano 2D assialsimmetrici, la cui soluzione è invece in accordo con quella ricavata simulando uno spazio tridimensionale (l'equivalenza è stata verificata su problemi con risoluzione nota). Un modello di questo tipo è realizzabile quando la geometria da studiare presenta simmetria rispetto ad un'asse, come nel caso di un nanotubo con superficie emisferica posto di fronte ad un anodo planare (fig. 3-1). Riferendosi alla figura 3-1, si vede come in questo caso sia necessario disegnare solo il profilo geometrico (in un sistema di riferimento che fa uso di coordinate cilindriche) da cui ricavare successivamente l'intero modello 3D mediante una rotazione attorno all'asse di simmetria, che nel caso in esame è l'asse del nanotubo.

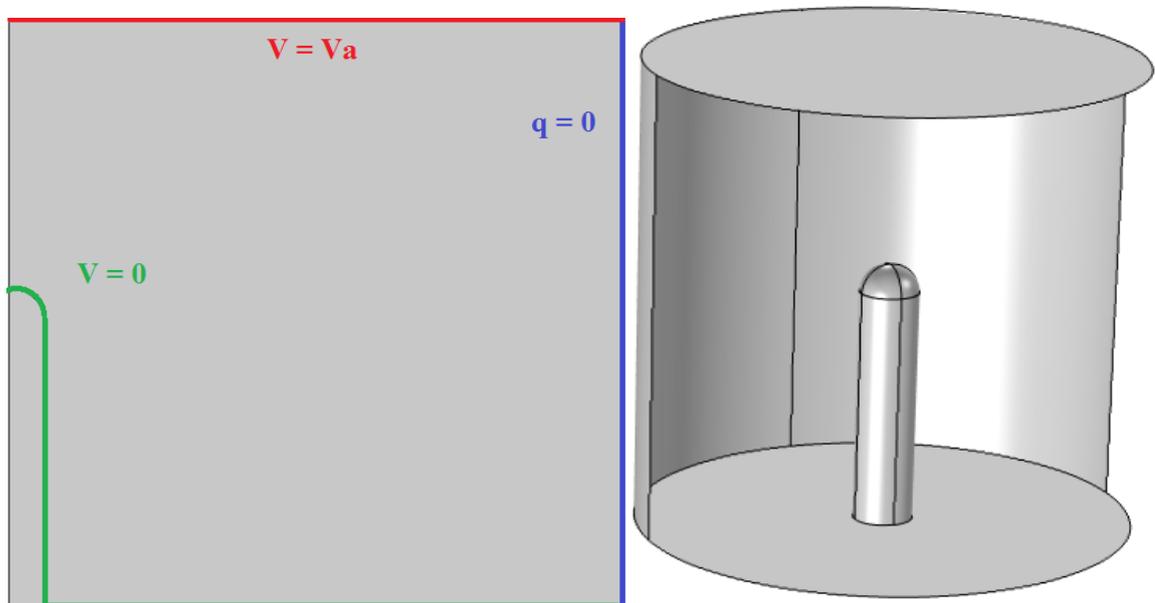


Figura 3-1. (Sinistra) Realizzazione del modello 2D assialsimmetrico con la relativa scelta delle condizioni al contorno valide per il problema di elettrostatica indirizzato al calcolo di β . (Destra) Corrispondente modello 3D.

Anche la scelta delle proprietà materiali è uno step imprescindibile. E' importante definire le proprietà fisiche degli elementi presenti nel dominio geometrico, necessarie per una corretta simulazione. In questo caso basta attribuire allo spazio compreso fra anodo e

catodo una permittività elettrica relativa pari ad 1 per simulare una condizione di vuoto. Il quarto momento fondamentale della simulazione riguarda la definizione delle condizioni al contorno. Un errore in questa fase pregiudica ovviamente la validità del risultato. Sempre in figura 3-1 sono indicate le scelte effettuate per il primo problema di simulazione. La *boundary* (verde) che delimita il corpo cilindrico del nanotubo, la sua estremità emisferica e la superficie piana su cui è posto il nanotubo, sono collegati a massa ($V = 0$). In questo modo gli elementi appena designati si comportano come perfetti conduttori. La parte superiore del dominio di simulazione (rosso) rappresenta l'anodo a cui è fissata una tensione $V = V_a$. Per annullare la carica ($q = 0$) presente sul lato destro del dominio (blu) è stata imposta una condizione esprimibile nel seguente modo: $n \cdot D = 0$ (dove n è il versore normale alla *boundary* e D è il vettore di induzione elettrica). In più, lo stesso elemento laterale è stato posto ad una certa distanza dal nanotubo per minimizzare l'effetto di bordo. Il lato sinistro invece è definito come asse rotazionale di simmetria e oltre ciò, non stata aggiunta alcuna ulteriore condizione.

Il quinto passo necessario per effettuare la simulazione è la scelta del tipo di *mesh*. Con questo termine s'intende l'insieme di "maglie", ovvero di elementi geometrici, usati per "ricoprire" il dominio di simulazione, come se fosse una rete. In ogni maglia vengono risolte le equazioni alle derivate parziali che governano il comportamento fisico del sistema. La forma di questi sottodomini può essere di diversi tipi ed opportunamente scelta a seconda della geometria e della soluzione che ci si aspetta di ottenere. Oltre alla forma, anche la dimensione di questi elementi è importante. In linea di principio minore è la loro estensione e maggiore sarà l'accuratezza del risultato. Con questa però, aumenta anche il dispendio di risorse computazionali dovendo risolvere le PDE in un maggior numero di elementi. Comsol mette a disposizione diversi gradi automatici per la generazione della *mesh*, che vanno da un infittimento basso (*coarse*) ad uno molto fine (*extra-fine*). Se si ha una conoscenza del sistema fisico tale da ipotizzare l'andamento qualitativo della soluzione nei vari punti del dominio, è possibile ottimizzare in modo manuale la selezione della *mesh* per ottenere una buona precisione e contenere il tempo di simulazione. Ad esempio, nel caso in esame, si ci aspetta una variazione rapida della soluzione (campo elettrico) intorno alla punta emisferica. Per questo motivo si è deciso di realizzare una *mesh* che si adattasse al problema in esame: più fine sulla punta e meno fitta nel resto della geometria, utilizzando degli elementi di forma triangolare. A partire dal bordo geometrico che delimita la superficie del nanotubo, l'elemento di *mesh* più piccolo risulta inferiore o al massimo uguale ad un decimo

del raggio di curvatura della punta del nanotubo. Allontanandosi dal nanotubo invece, gli elementi di *mesh*, ingrandendosi gradualmente, vanno a ricoprire l'intero dominio ma con un limite superiore per la loro dimensione fissato su un valore $d_{max} = D \cdot 10^{-3}$, dove D è la distanza anodo-catodo. Per capire quanto sia adeguata la scelta della *mesh* esistono diversi approcci. Il primo analizza in base a dei criteri suggeriti dal software, la qualità della *mesh*. Con questa s'intende il suo grado di deformazione: più il singolo elemento è simile ad un triangolo isoscele tanto maggiore è la sua qualità. Al di sopra di un valore di riferimento pari a 0.6, la *mesh* è considerata di buona qualità. Questo parametro però, da solo non è sufficiente per rendersi conto della bontà della *mesh*. Un altro fattore importante è capire se il numero di elementi e quindi, l'infittimento della *mesh*, è adeguato per ottenere una soluzione accurata. A tal proposito è possibile effettuare un test di convergenza che consiste nell'analizzare i risultati ottenuti, infittendo gradualmente la *mesh*. Quando il risultato non cambia più in modo significativo, vuol dire che si è raggiunto un buon grado di discretizzazione. La *mesh* adottata per questo problema soddisfa il test di convergenza e allo stesso tempo evidenzia una buona qualità. Inoltre, è possibile generare un istogramma e capire la frequenza di elementi in corrispondenza dei vari livelli di qualità. Dopo aver osservato che il valore minimo è di circa 0.7, con la fig. 3-2 si riporta un'immagine che illustra graficamente queste informazioni statistiche in prossimità della punta del nanotubo. Come si vede la maggior parte di elementi in questa area critica ha una qualità vicina ad uno e solo pochi elementi hanno un valore inferiore ma comunque superiore alla soglia di 0.6.

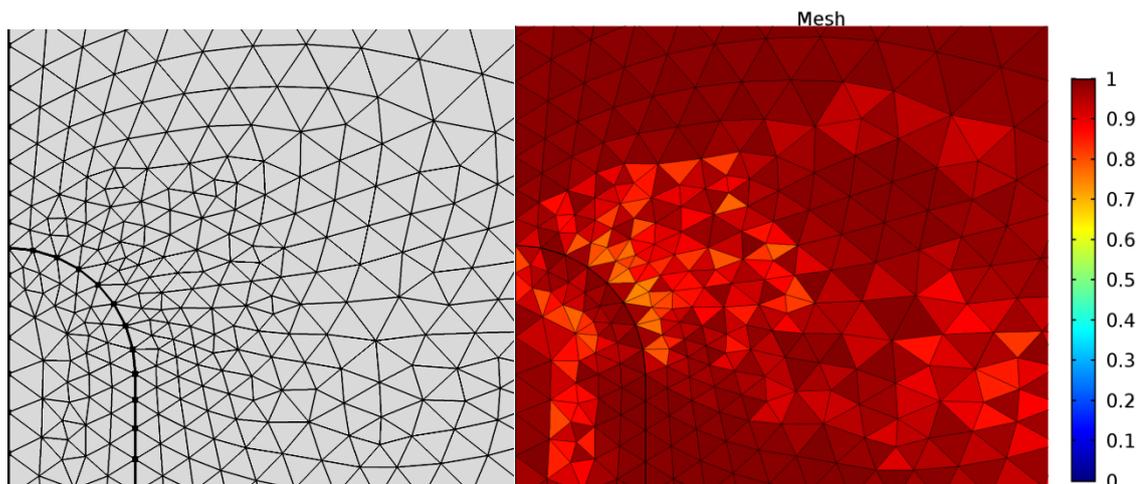


Figura 3-2. (Sinistra) Ingrandimento sulla *mesh* intorno alla punta del nanotubo. (Destra) Grafico della qualità degli elementi di *mesh* intorno alla punta del nanotubo.

L'ultimo step riguarda la scelta del tipo di studio da effettuare. Tra i diversi disponibili, in questa tesi ne saranno impiegati due in particolare: (1) studio stazionario; (2)

studio tempo-dipendente *Bidirectionally coupled particle tracing (BCPT)* [116]. I risultati del primo studio saranno presentati a breve e derivano dalla soluzione delle PDE fondamentali di elettrostatica. Il secondo sarà meglio descritto nel paragrafo 3.4 quando verrà introdotto per studiare l'effetto di carica spaziale.

3.2 Calcolo del fattore β

Il primo problema che si è deciso di affrontare riguarda il calcolo di β per un nanotubo cilindrico con punta emisferica (fig. 3-3, sinistra) al variare della sua altezza e dopo aver fissato il raggio su un determinato valore. Successivamente lo studio è stato condotto anche su un nanotubo con estremità toroidale (fig. 3-3, destra) dove si è tenuto conto dell'andamento del fattore in funzione di alcuni parametri come: il raggio interno (r) e quello esterno (R) del toroide, lo spessore (T) del nanotubo pari a $T = 2r$.

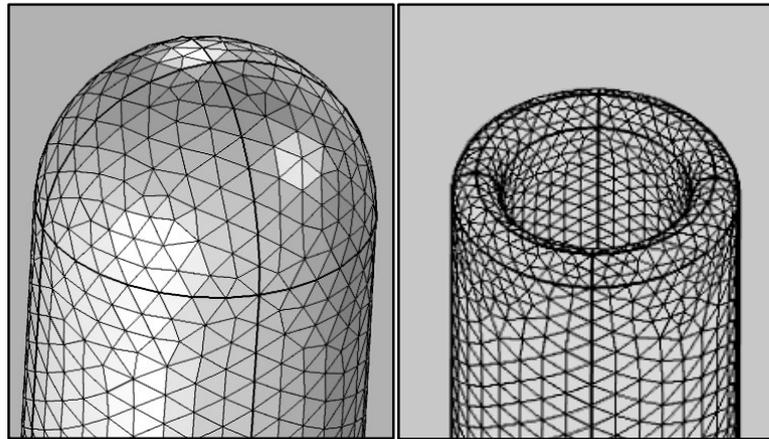


Figura 3-3. Realizzazione in 3D di un nanotubo semisferico (sinistra) e di uno toroidale (destra) con le relative *mesh*.

Utilizzando Comsol è possibile calcolare il campo elettrico in tutti i punti di un dominio di simulazione. In questo modo diventa possibile ricavare anche il fattore β relativo ad una punta emissiva con una determinata superficie geometrica. Infatti, dopo aver applicato un certo potenziale tra anodo e catodo, è sufficiente estrarre il valore del campo elettrico E_{loc} che si trova al suo apice (estremo superiore della punta) e dividere questo valore per il campo elettrico macroscopico applicato E ($E = V/D$ con D distanza tra l'anodo e la base del nanotubo). In figura 3-4, queste informazioni necessarie al calcolo di β , vengono riportate graficamente. Servendosi della scala alla destra della figura, si vede come all'estremità del nanotubo il campo elettrico venga intensificato in maniera considerevole. In realtà, si osserva anche come lo stesso campo diminuisca allontanandosi dal punto più alto del nanotubo. Si è comunque deciso di procedere rapportando il valore di E_{loc} (sulla punta estrema) a quello di E , in quanto in letteratura viene generalmente fornito solo il valore

massimo di β per caratterizzare la geometria della punta. La variazione del campo elettrico e, quindi, del fattore β normalizzato per il suo valore, viene riportata nella figura 3-5 per tre diversi valori del raggio (20, 30, 40 nm).

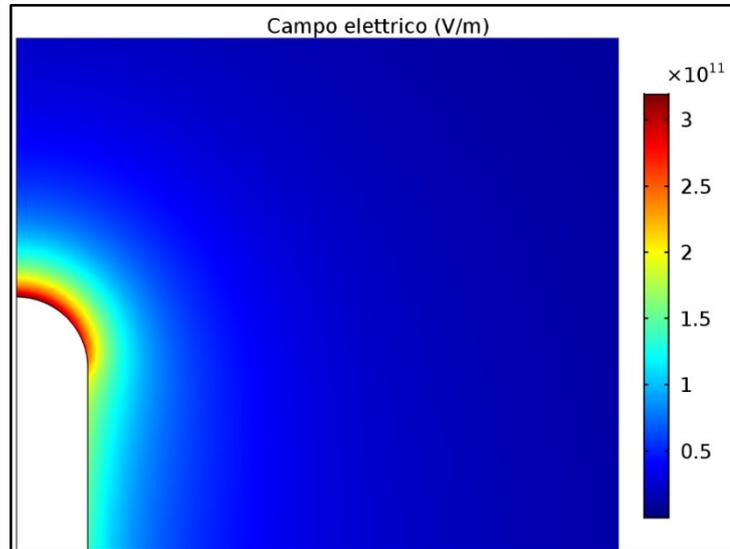


Figura 3-4. Valore del campo elettrico (V/m) sulla punta del nanotubo con altezza h pari a $10\ \mu\text{m}$ e raggio r 20 nm. Il campo elettrico macroscopico $E = 1 \cdot 10^9$ (V/m) viene amplificato con un fattore β di circa 300.

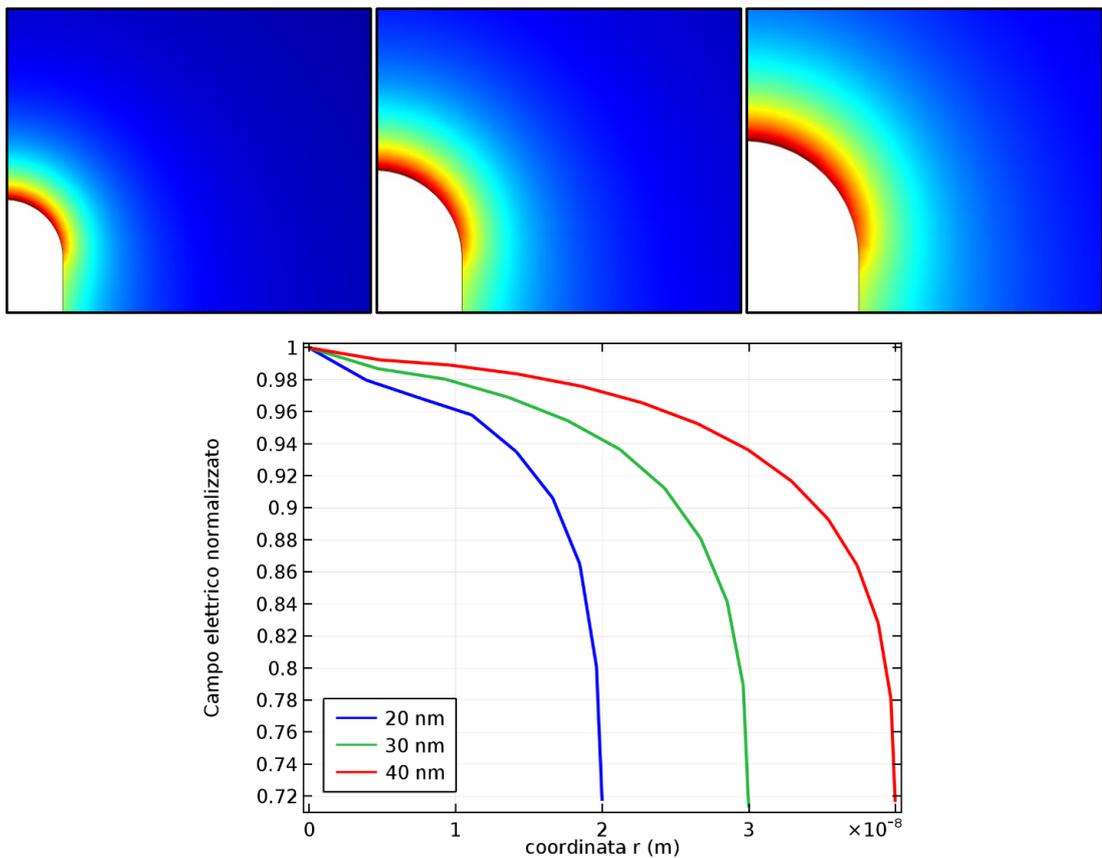


Figura 3-5. (Sopra). Campo elettrico intensificato sulla punta di un nanotubo alto $10\ \mu\text{m}$ e con raggio variabile e a partire da sinistra pari a: 20, 30, 40 nm. (Sotto) Andamento del fattore di intensificazione β normalizzato per il suo valore massimo in funzione della coordinata r sull'estremità dei nanotubi in un sistema di riferimento in cui l'asse del nanotubo è posto sullo zero.

In tutte le simulazioni si è deciso di fissare all'anodo una tensione di 1000 V e di mantenere la distanza tra la base del nanotubo e l'anodo (D) pari a 100 μm . In questo modo è stata riprodotta la stessa situazione esaminata nel lavoro Valdrè ed Edgecombe con cui si vogliono confrontare i risultati ottenuti per un nanotubo cilindrico con estremità emisferica. Va da sé che questo tipo di geometria (così come anche quella toroidale) scelta per la punta rappresenta un'approssimazione. Più realisticamente la parte superiore tende ad assottigliarsi rispetto al corpo del nanotubo per assumere quindi una forma più conoidale. Inoltre non di rado è presente un certo grado di rugosità che, come visto nel paragrafo precedente, può accentuare anche in maniera considerevole il fattore di campo. In ogni caso questo tipo di modello è di frequente usato per studiare l'andamento di β in funzione di alcuni parametri geometrici quali altezza del nanotubo e raggio dell'estremità superiore.

3.2.1 Estremità emisferica

Le prime simulazioni riguardano un confronto rispetto ai valori ottenuti nel lavoro di Valdrè ed Edgecombe [71]. La configurazione prevede un nanotubo con superficie emisferica di raggio 10 nm, con un'altezza h del corpo cilindrico variabile, ed una distanza D (tra base del nanotubo ed anodo) pari a 100 μm . In tabella 3-1 si riportano i valori ottenuti in funzione dell'altezza totale H ($h + r$) del nanotubo normalizzato al proprio raggio r , definito in questo caso come *aspect-ratio*. L'incertezza associata a questi valori è stata scelta pari al 5% del valore calcolato, per considerare l'errore di approssimazione legato alla scelta della *mesh*. In figura 3-6 viene riportato l'andamento di β ed il fit ottenuto mediante la formula fornita da Valdrè [71]:

H/r	$\beta = E_{loc}/E$	Modello Valdrè- Edgecombe [71]	$\Delta(\%)$
1	3 ± 0.15	2.97	1
2	4 ± 0.2	4.17	4
4	6 ± 0.3	6.26	4
11	13 ± 0.7	12.56	3
31	29 ± 1	28.18	3
101	78 ± 4	76.37	2
301	200 ± 10	200.5	0.3
1001	600 ± 30	597.5	0.4
3001	1600 ± 80	1644	3

Tabella 3-1. Valori di β in funzione del rapporto H/r calcolati con Comsol e valori relativi al lavoro di Valdrè ed Edgecombe. Nell'ultima colonna è riportata la discrepanza fra i suddetti valori.

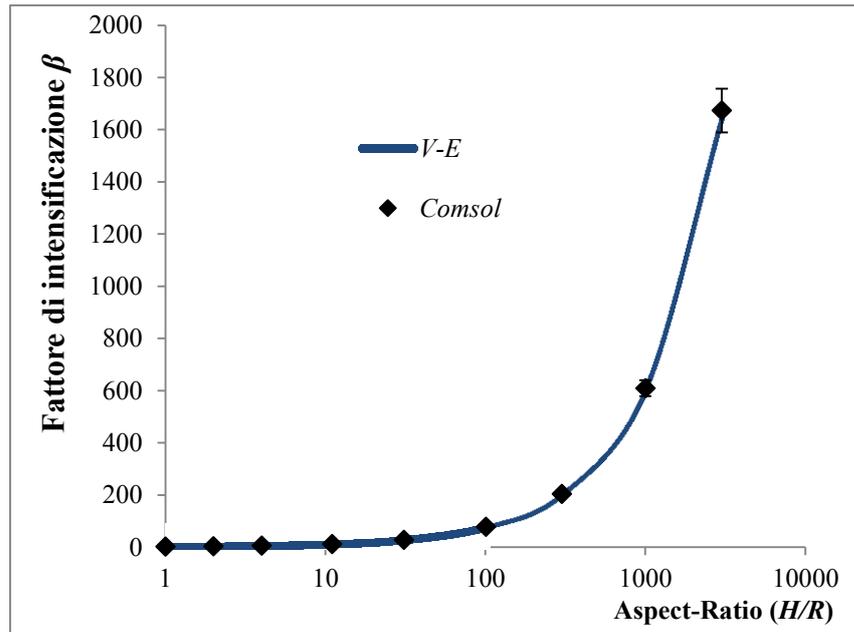


Figura 3-6. Valori di β in funzione dell'aspect ratio (in scala logaritmica), calcolati con Cmsol (scatter) e fit con espressione ricavata dal lavoro di Valdrè ed Edgcombe ($V-E$).

A seguito di questo evidente accordo fra le simulazioni effettuate ed i valori di letteratura, si è voluto capire in modo più esteso in che modo i parametri geometrici possono influenzare β . Per questo scopo si è deciso di far variare l'altezza dei nanotubi (da 1 a 15 μm) per tre diversi valori del raggio. Oltre ad $r = 10$ nm si è deciso di studiare i casi con $r = 20, 30$ nm. I risultati sono riportati sia in tabella 3-2 che in figura 3-7. L'altezza h a cui si ci riferisce nella prima colonna della tabella, include solamente quella del corpo cilindrico senza sommare il raggio della semisfera. La differenza rispetto a prima è minima, tuttavia ora è più comodo riferirsi a questa altezza piuttosto che a quella totale (H) in quanto i raggi dei nanotubi sono diversi fra loro. Analogamente al caso precedente, l'*aspect-ratio* viene definito come il rapporto h/r . Se non esplicitamente detto, questa notazione viene mantenuta anche nel resto del lavoro. Dal primo grafico di figura 3.7 (sopra) si nota come il nanotubo con raggio inferiore, a parità di altezza, abbia il β più elevato in quanto maggiore è l'effetto punta che intensifica il campo elettrico. Dal secondo grafico (fig. 3-7, sotto) si verifica come il fattore β sia indipendente dai parametri che costituiscono l'*aspect-ratio*. Un esempio può chiarire questo concetto: date le altezze h_1 ed h_2 di due nanotubi diversi con $h_2 = 2 \cdot h_1$ allora il loro fattore β sarà lo stesso se $r_2 = 2 \cdot r_1$.

Altezza nanotubo h (μm)	$\beta_{10\text{nm}}$	$\beta_{20\text{nm}}$	$\beta_{30\text{nm}}$
1	78 ± 4	43 ± 2	31 ± 2
2	143 ± 7	78 ± 4	55 ± 3
3	200 ± 10	110 ± 5	78 ± 4
4	260 ± 10	142 ± 7	100 ± 5
5	320 ± 20	173 ± 9	120 ± 10
6	380 ± 20	200 ± 10	140 ± 10
7	440 ± 20	230 ± 10	160 ± 10
8	500 ± 20	260 ± 10	180 ± 10
9	550 ± 30	290 ± 10	200 ± 10
10	610 ± 30	320 ± 20	220 ± 10

Tabella 3-2. Valori di β in corrispondenza di diversi valori di h calcolati con Comsol per tre valori diversi del raggio della punta semisferica.

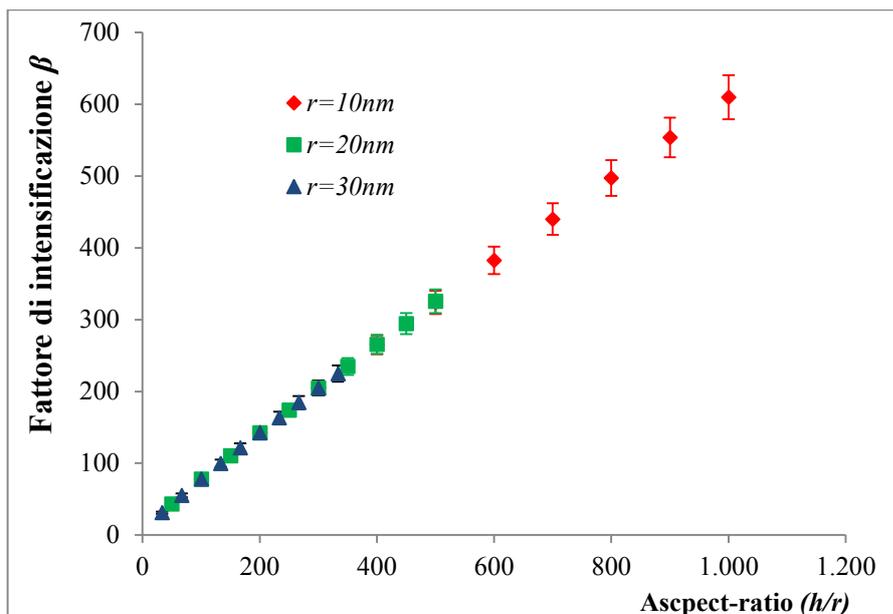
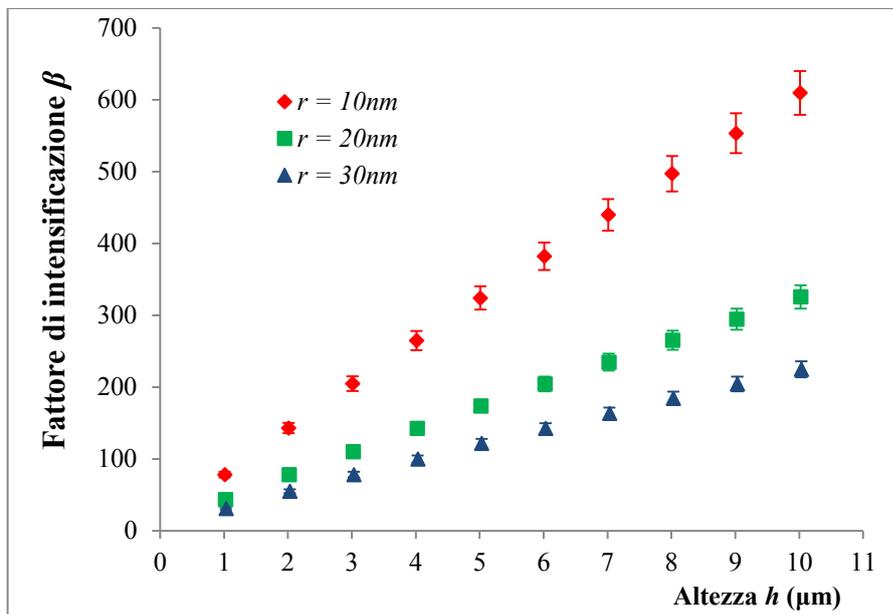


Figura 3-7. Valori di β in funzione dell'altezza (sopra) e dell'*aspect-ratio* (sotto) del nanotubo per tre differenti valori del raggio della punta semisferica.

3.2.2 Estremità toroidale

Un'analisi simile a quella precedente è stata ripetuta considerando un'estremità toroidale posta su di un nanotubo con corpo cilindrico. In questo caso i parametri da definire aumentano perché, oltre al raggio esterno (R), c'è da considerare anche il raggio interno (r) del toroide (dalla cui somma si ricava il raggio totale $R_{tot} = R + r$) e lo spessore (T) del nanotubo pari a $T = 2r$. Le prime prove riguardano il confronto tra il fattore β relativo a tre nanotubi con eguale spessore ma con differente raggio esterno (fig. 3-8). L'*aspect-ratio* è definito come il rapporto fra altezza ed il raggio totale R_{tot} . In linea con le previsioni, quanto più diminuisce quest'ultimo tanto maggiore è il fattore β . Dal secondo grafico (fig. 3-9) si deduce invece un aspetto meno immediato. Pare infatti che, a parità di *aspect-ratio*, i nanotubi con raggio totale maggiore abbiano un fattore di intensificazione più alto. La causa si può imputare all'effetto di schermatura, infatti si vede che sulla parte più interna (fig. 3-10) il campo elettrico sul toroide è minore perché schermato dall'altra parte di toroide simmetrica su cui si affaccia. Quindi, se il raggio è maggiore, la distanza fra queste parti aumenta e l'effetto di *screening* diminuisce facendo aumentare il campo elettrico. Si faccia però attenzione, questo non vuol dire che nanotubi con raggio maggiore dispongono di un β maggiore, anzi è il contrario come si vede dal grafico di fig. 3-8. Se però il nanotubo con raggio più grande ha un'altezza maggiore tale da eguagliare l'*aspect-ratio* di un secondo nanotubo con raggio inferiore, allora il primo di questi CNT ha un β maggiore. Questa situazione contraddistingue il nanotubo toroidale rispetto a quello semisferico per cui invece, l'*aspect-ratio*, determina β a prescindere dalla combinazione raggio-altezza.

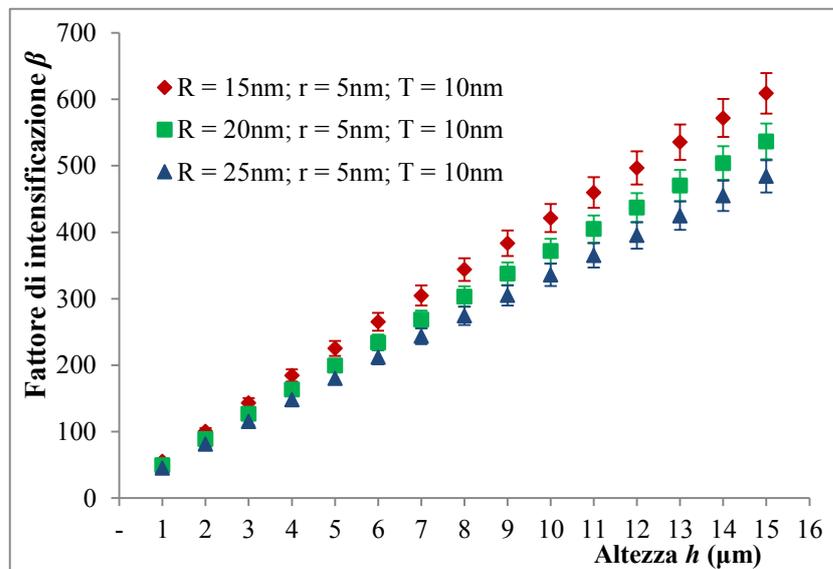


Figura 3-8. Valori di β in funzione dell'altezza h di un nanotubo toroidale per diversi valori del raggio esterno R una volta fissata lo spessore T (10 nm).

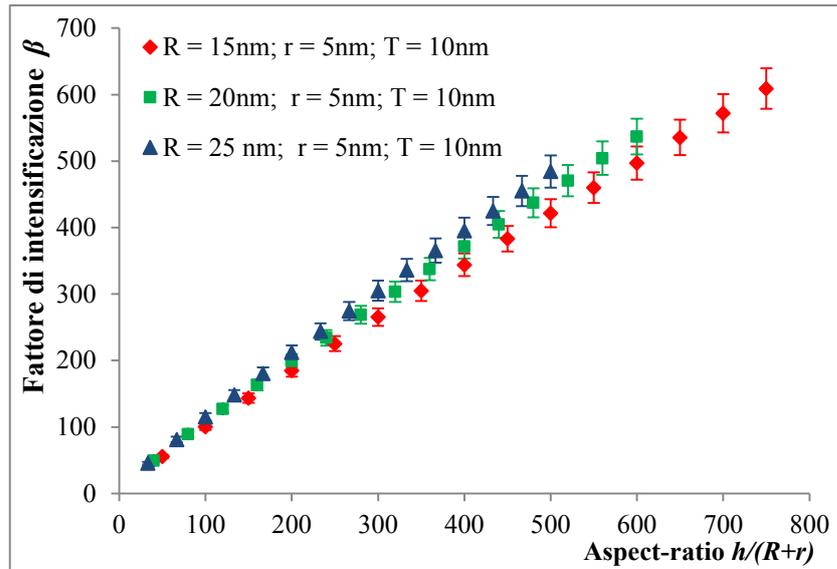


Figura 3-9. Valori di β in funzione dell'*aspect-ratio* di un nanotubo toroidale per diversi valori del raggio esterno R una volta fissata lo spessore T (10 nm).

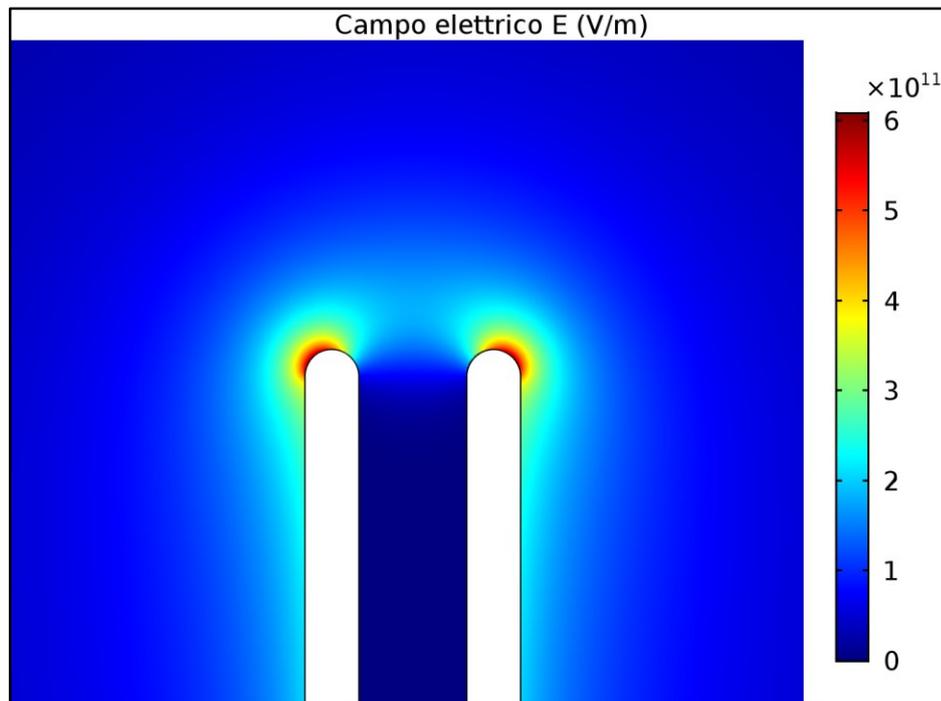


Figura 3-10. Campo elettrico sul profilo di un nanotubo toroidale con $h = 15 \mu\text{m}$, $R = 15 \text{ nm}$, $r = 5 \text{ nm}$ e $T = 10 \text{ nm}$ ed un raggio totale $R_t = R + r = 20 \text{ nm}$. Si nota l'effetto di *screening* fra le aree interne direttamente affacciate tra di loro.

Per completezza si espongono in fig. 3-11 anche i risultati ricavati fissando il raggio esterno e variando lo spessore: questo studio è stato effettuato con $R_t = R + r = 40 \text{ nm}$ e tre valori diversi dello spessore ($T = 10, 20, 30 \text{ nm}$). Ragionevolmente all'aumentare dello spessore il fattore β diminuisce per almeno due motivi: il primo è legato alla distanza che diminuisce fra i piani di grafene più interni che si affacciano tra di loro, favorendo quindi una schermatura maggiore; il secondo riguarda l'effetto di intensificazione che,

naturalmente, si riduce se il raggio di curvatura aumenta. Per confronto viene riportato anche l'andamento relativo ad una punta semisferica con raggio 40 nm.

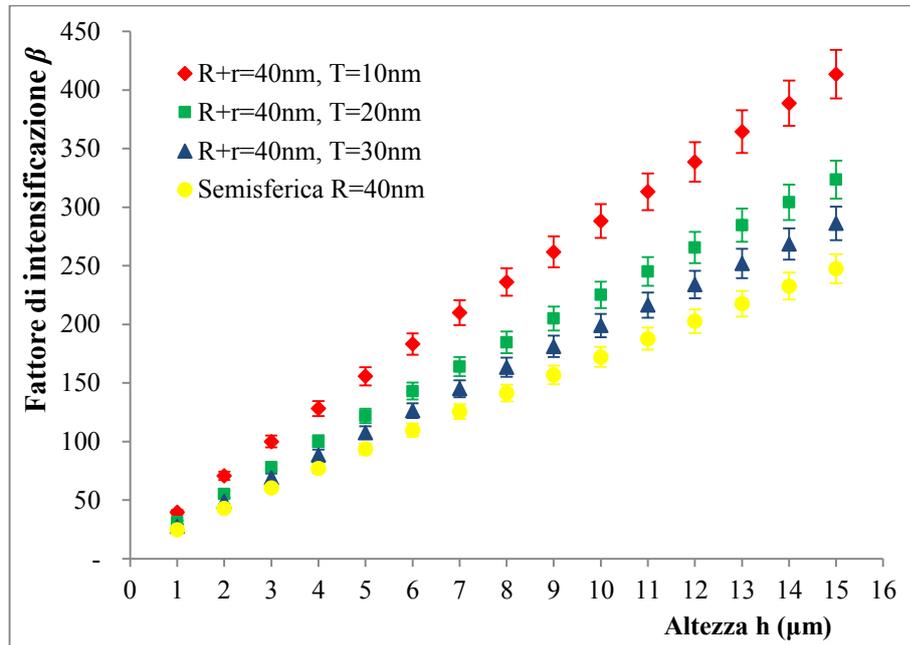


Figura 3-11. Calcolo del fattore β di enhancement in funzione dell'altezza di un nanotubo toroidale per diversi valori della thickness T una volta fissato il raggio esterno $R+r$.

A conclusione di questo paragrafo sembra naturale introdurre l'effetto di schermatura (*screening*) elettrostatica prendendo spunto dai risultati del penultimo grafico (fig. 3-10, sotto). Si è infatti accennato a come un nanotubo toroidale possa essere visto similmente a due nanotubi affacciati che si schermano parzialmente. Nel prossimo paragrafo partendo da situazioni molto semplici che prevedono la presenza di soli tre nanotubi, questo fenomeno sarà gradualmente approfondito.

3.3 Effetto di schermatura elettrostatica

Questo fenomeno è di importanza fondamentale e le modalità con cui si esercita sono oggetto di continui studi. Si ricorda brevemente il suo significato: quando due o più nanotubi sono vicini entro una certa distanza, emerge un fenomeno di schermatura elettrostatica che abbassa il valore di campo elettrico presente sulle loro estremità ed è tanto più rilevante quanto minore è la distanza inter-tubo (distanza fra i centri dei nanotubi). Uno dei metodi sperimentali più efficaci per metterlo in risalto consiste nella caratterizzazione di matrici con differenti densità di emettitori (CNT/cm^2) per osservare il legame di questo fenomeno con la densità di corrente emessa. Ciò è vero a tal punto che non sempre le matrici a maggior densità sono più performanti proprio perché, se da un lato aumentano i potenziali emettitori, dall'altro s'intensifica l'effetto di *screening*. La densità ottimale di corrente emessa risulta

da un compromesso fra questi due aspetti [89, 90, 94]. Prima di arrivare a discutere questo problema di ottimizzazione, il fenomeno di schermatura elettrostatica viene introdotto considerando solamente tre nanotubi di pari altezza (300 nm) e con lo stesso raggio (10 nm) posti su una stessa linea e con una certa distanza inter-tubo (fig. 3-12). Quest'ultima viene ora definita in funzione dell'altezza h del nanotubo centrale come *spacing* (S). A differenza delle simulazioni viste in precedenza, un modello 2D assialsimmetrico non è più utilizzabile poiché con l'introduzione degli ulteriori due nanotubi, si è perso questo vantaggio di tipo geometrico. La simulazione viene pertanto realizzata in tre dimensioni e prevede, oltre al catodo costituito dai nanotubi connessi a massa, anche un anodo posto ad una distanza D dalla base dei nanotubi pari a quattro volte l'altezza del nanotubo centrale (presa come riferimento in quanto l'altezza di quelli laterali verrà variata nelle diverse prove). Questa distanza è stata scelta per evitare effetti legati al gap che diventano influenti quando il rapporto fra la distanza D con l'altezza del nanotubo h diventa inferiore a 1.25 [117-119]. Si è deciso quindi di fissare una certa distribuzione di carica sull'anodo per ottenere un campo elettrico di $1 \cdot 10^9$ V/m tra gli elettrodi. Ciò è stato fatto per evitare la modifica del potenziale necessaria ogniqualvolta il gap inter-elettrodo subisce delle variazioni. Il fattore β è stato calcolato nello stesso modo del paragrafo precedente.

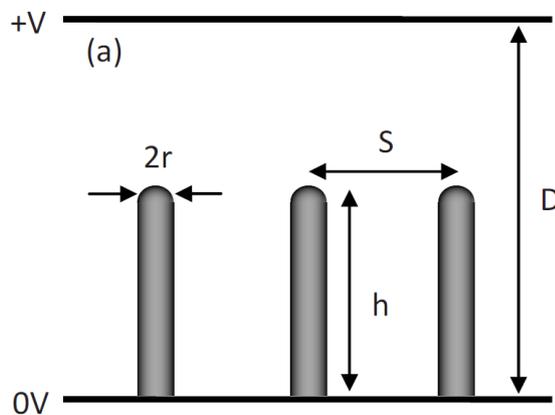


Figure 3-12. Schema della geometria usata per le simulazioni riguardanti una linea di tre nanotubi: S (*spacing*) indica la distanza fra i centri dei nanotubi in funzione dell'altezza h del corpo cilindrico del nanotubo centrale; r è il raggio della punta semisferica, D la distanza fra base dei nanotubi e l'anodo [117].

Le domande a cui si vuole dar risposta sono:

1. Fino a che distanza i nanotubi interagiscono?
2. Come cambia l'influenza tra nanotubi con altezze diverse?

Per rispondere al primo quesito si è deciso di: aumentare lo *spacing* S , fin quando il β del nanotubo centrale raggiunge un valore pari a quello che possiede quando si trova isolato (β_0).

Per la seconda domanda si procede analogamente ma, facendo variare l'altezza dei due nanotubi laterali. In particolare detta h_1 l'altezza del nanotubo centrale, quella dei nanotubi laterali è pari ad $h_2 = f \cdot h_1$ con $f = (0.25, 0.50, 0.75)$. Le immagini mostrate in fig. 3-13 mostrano il campo elettrico presente sulle punte ($r = 10$ nm) di nanotubi con pari altezza ($300 \mu\text{m}$) e allineati fra loro con $S = 0.25$ (distanza inter-tubo pari a $0.25h_1$). Tramite la scala in V/m a destra del primo grafico, si evidenziano delle aree in cui il campo elettrico risulta inferiore. Ciò è dovuto all'effetto di schermatura ed è particolarmente vero per il nanotubo centrale che risente maggiormente di questo effetto.

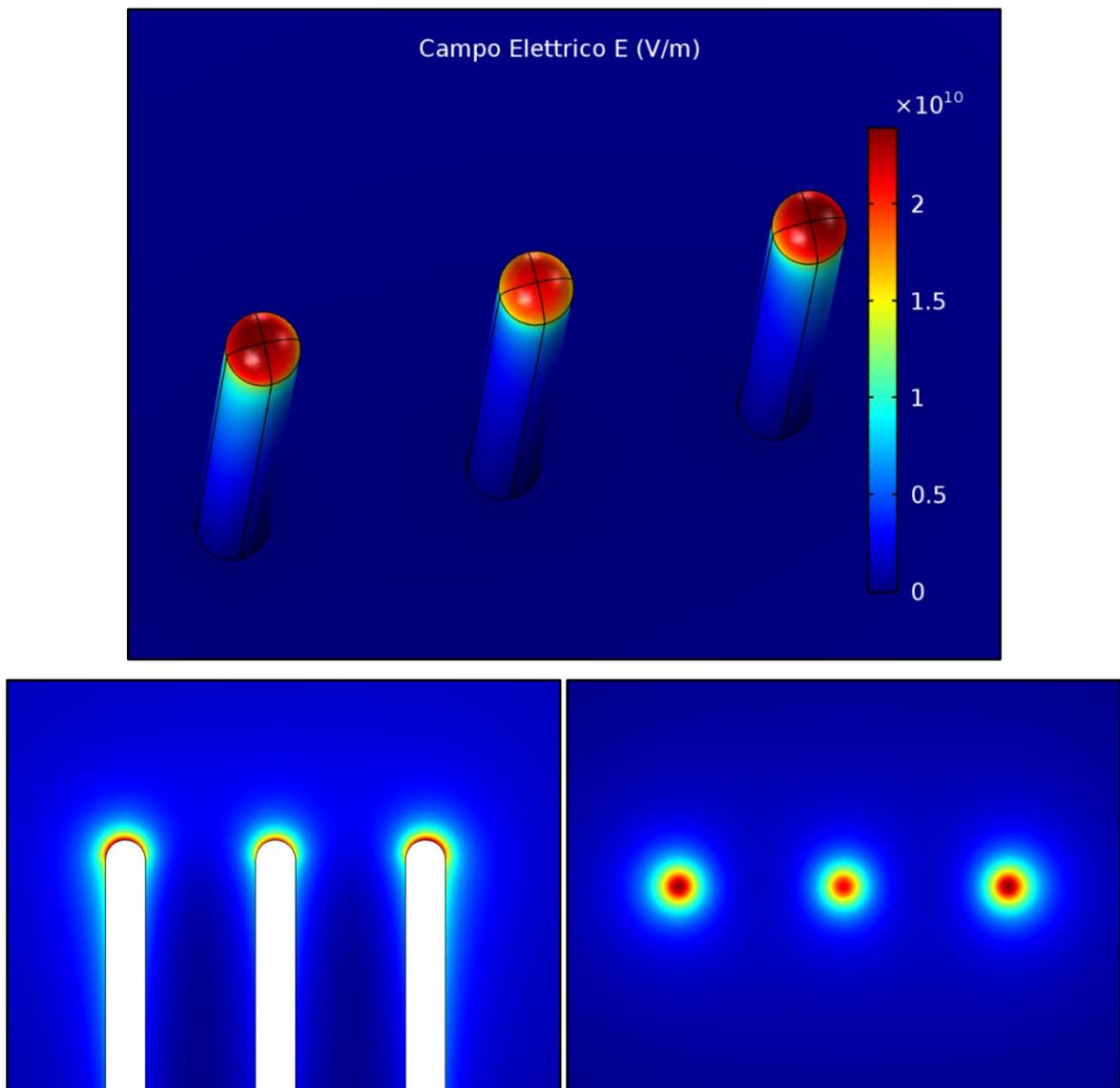


Figura 3-13. (Sopra) Grafico 3D del campo elettrico in (V/m) presente sulla superficie di tre nanotubi posti ad una distanza inter-tubo pari a 0.25 volte la loro altezza ($S = 0.25$). Si vede come sulla superficie di un nanotubo prossima a quelle di un altro nanotubo, si evidenzia un abbassamento del campo elettrico legato all'effetto di schermatura elettrostatica. (Sotto) Profilo 2D del campo elettrico in una vista laterale (sinistra) o dall'alto (destra).

Lo stesso discorso può essere replicato dal punto di vista delle linee del potenziale elettrico. In figura 3-14 si vede come la loro penetrazione ai lati dei nanotubi risulti sempre meno efficace, quanto minore è la distanza fra i nanotubi. Ciò produce dei gradienti e, quindi, dei campi elettrici minori, soprattutto in quelle aree dei nanotubi direttamente interfacciate fra loro.

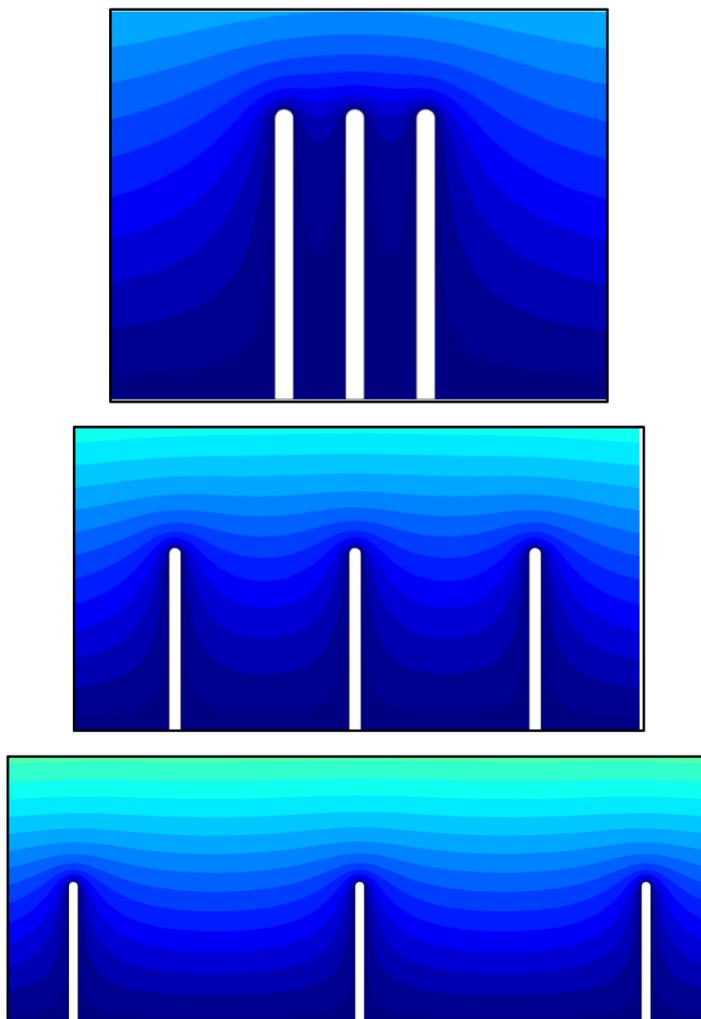


Figure 3-14. Fenomeno di *screening* dal punto di vista del potenziale elettrico. Si nota come all'aumentare della distanza tra i nanotubi, le linee del potenziale elettrico penetrino più efficacemente ai lati degli emettitori generando un campo elettrico maggiore.

La situazione è stata successivamente complicata aumentando il numero di nanotubi per ottenere una situazione più realistica. La nuova configurazione prevede come prima un anodo posto ad una distanza dalla base dei nanotubi pari a quattro volte l'altezza del nanotubo centrale, mentre quest'ultimo è circondato da quattro file di nanotubi disposti in una geometria a nido d'ape (fig. 3-15, 3-16). Lo scopo è: (1) capire se l'interazione fra nanotubi permane entro gli stessi limiti evidenziati nel caso di tre nanotubi (2) riguardare

l'entità dello *screening* in una situazione più realistica. Anche in questo caso l'altezza dei nanotubi è stata impostata sui 300 nm mentre il raggio è di 10 nm. Un certo numero di ulteriori file sarebbero opportune per rendere sempre più accurata la simulazione. Aumentare questo numero però, diventa problematico dal punto di vista del tempo computazionale. I limiti dettati dal numero ridotto di nanotubi verranno discussi e si capirà in che modo è possibile accettare i risultati ottenuti con questa geometria semplificata. In analogia al caso precedente, viene analizzata sia la situazione in cui ogni nanotubo ha la stessa altezza che quella in cui l'altezza h_2 dei nanotubi che circondano quello centrale è stata fatta variare ($h_2 = f \cdot h_1$ con $f = 0.25, 0.50, 0.75$).

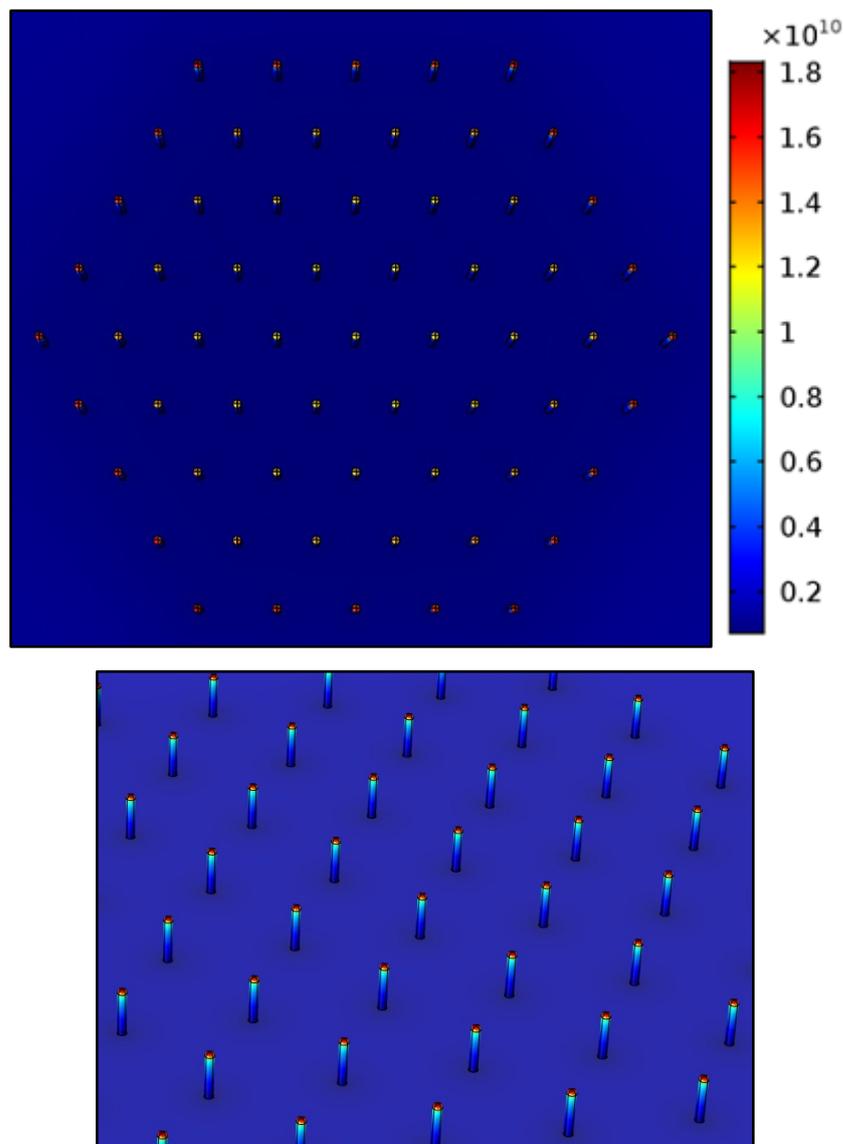


Figura 3-15. (Sopra) Campo elettrico presente sulla punta di nanotubi con altezza h di di 200 nm e raggio di 5 nm disposti in una geometria esagonale con una distanza inter-tubo pari a $0.5h$. Si vede come l'intensità dal campo elettrico sia minore per i nanotubi centrali che sono maggiormente schermati a causa della loro posizione più interna. (Sotto) Immagine illustrativa del campo elettrico sulla superficie di nanotubi disposti in una matrice con disposizione esagonale.

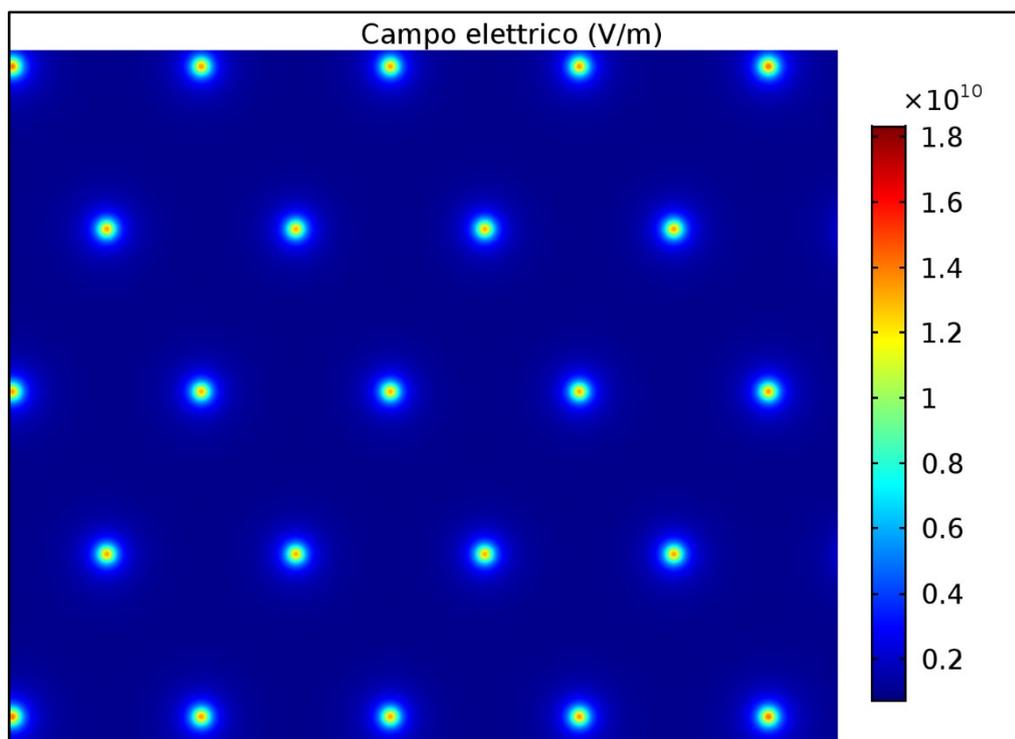


Figura 3-16. Vista dall'alto del campo elettrico presente sulla punta dei nanotubi con altezza h di di 200 nm, raggio di 5 nm e con una distanza inter-tubo pari a $0.5h$, situati nella parte centrale di una matrice con disposizione esagonale

3.3.1 Sistema di tre nanotubi

I risultati ottenuti sono riportati in tabella 3-3 e nelle figure 3-17 e 3-18. I valori di β sono stati normalizzati (β/β_0) rispetto al suo valore β_0 relativo al nanotubo isolato con altezza $h_1 = 300$ nm, $r = 10$ nm. A giudicare dai risultati relativi a tre nanotubi di pari altezza (tab 3-3, seconda colonna), è possibile evidenziare la presenza di una distanza inter-tubo, oltre la quale lo *screening* non ha più effetto. Si ricorda che quest'ultima viene espressa come *spacing* S in termini dell'altezza h_1 del nanotubo centrale (ad esempio $S = 2$ vuol dire distanza inter tubo pari a $2 \cdot h_1$). Sembra infatti, che con una distanza pari ad $S = 3 = S_{lim}$ la schermatura risulti già trascurabile, dove S_{lim} è definita proprio come la distanza limite al di sopra della quale l'interazione diventa poco significativa o nulla.

Per capire come cambia la situazione al variare dell'altezza dei nanotubi laterali si è deciso di fissare la loro altezza su $h_2 = f \cdot h_1$ con $f = (0.25, 0.50, 0.75)$. A questo punto bisogna considerare l'effetto di questa modifica sia dal punto di vista del nanotubo centrale più alto (fig. 3.17 e tab. 3-3 dalla terza colonna in poi) che dalla prospettiva di quelli laterali con un'altezza h_2 inferiore (fig 3.18).

Tabella 3-3. Valori di β/β_0 del nanotubo con altezza h_1 in funzione della distanza inter-tubo espressa in unità di h_1 (prima colonna) ed al variare dell'altezza del secondo nanotubo ($h_2 = f \cdot h_1$).

<i>Spacing</i> (in unità di h_1)	$f = 1$	$f = 0.8$	$f = 0.5$	$f = 0.25$
0.25	0.76	0.94	0.99	0.99
0.50	0.84	0.95	0.99	0.99
1	0.93	0.97	0.99	1.00
2	0.98	0.99	1.00	1.00
3	1.00	1.00	1.00	1.00
4	1.00	1.00	1.00	1.00
5	1.00	1.00	1.00	1.00
6	1.00	1.00	1.00	1.00

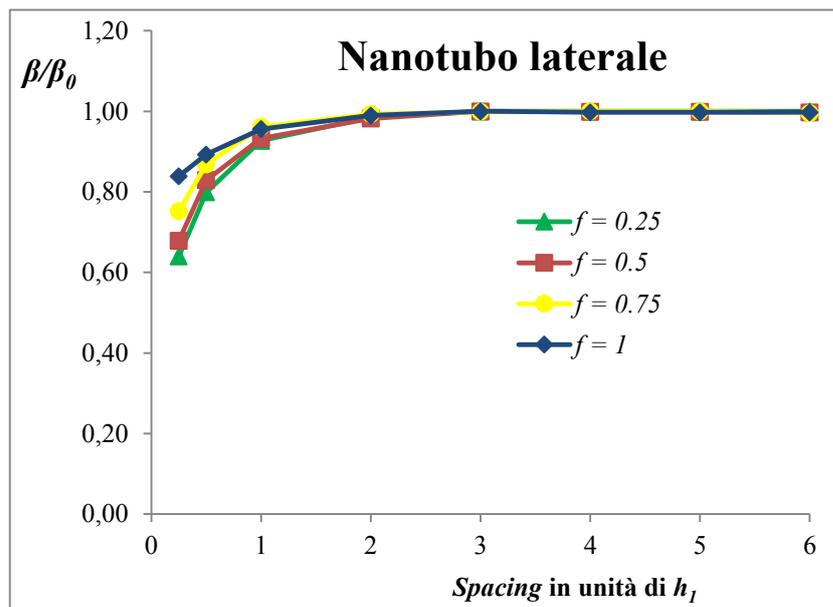


Figura 3-17. Valori di β/β_0 in funzione dello *spacing*, relativi al nanotubo con altezza h_1 e per diversi valori di h_2 .

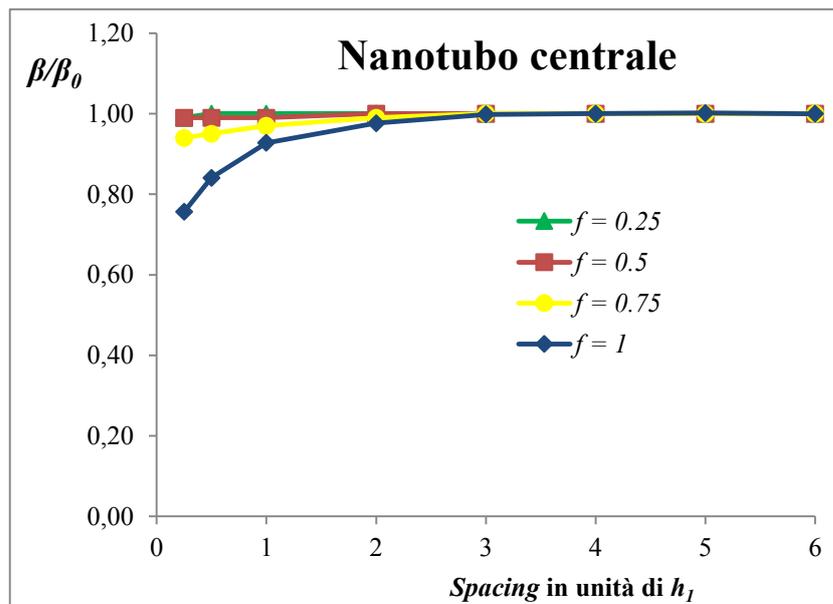


Figura 3-18. Valori di β/β_0 in funzione dello *spacing* relativi ai nanotubi laterale con altezza h_2 ($h_2 = f \cdot h_1$).

Dall'osservazione di queste due situazioni è possibile enunciare una riproposizione in termini più generali dei limiti già evidenziati dalla prova precedente: un nanotubo influenza i suoi vicini fino ad una distanza che è pari a circa tre volte la sua altezza. Graficamente si può già intuire questo discorso osservando il grafico di fig. 3.18, dove si vede che, a prescindere dalla propria altezza, i nanotubi recuperano il loro valore intrinseco β_0 dopo una distanza che è pari a circa 3 volte l'altezza del nanotubo più alto. Lo stesso discorso può essere fatto dal punto di vista del nanotubo centrale osservando la tabella 3-3. Infatti, i valori che vanno dalla terza colonna in poi rappresentano il rapporto β/β_0 del nanotubo centrale con altezza maggiore, quando quelli laterali hanno un'altezza h_2 inferiore. Questo valore diventa pari ad uno tanto più velocemente quanto minore è l'altezza h_2 , ed il tutto avviene secondo la proposizione enunciata prima. Si noti ad esempio la quarta colonna. Se h_2 è pari a $0.5h_1$ si avrebbe che $S_{lim} = 0.5 \cdot 3 = 1.5$. Di fatto β arriva al suo valore intrinseco β_0 per un valore di S compreso fra 1 e 2. Ancora, considerando $h_2 = 0.25h_1$ si ha $S_{lim} = 0.25 \cdot 3 = 0.75$. Si conclude quindi che per il nanotubo più alto il recupero verso il valore di β_0 è in accordo con $S_{lim} = 3h_2$, con h_2 pari all'altezza del nanotubo laterale che causa lo screening.

Questa analisi è valida per tre soli nanotubi. Riprodurre un insieme anche solo lontanamente simile a quelli riscontrati tipicamente nei campioni è al di fuori della portata computazionale. Per questa ragione nel prossimo paragrafo si cercherà un modello sufficientemente adeguato per estendere l'analisi ad un insieme più ampio di nanotubi. In questo modo sarà possibile discutere con maggior criterio quale sia la disposizione ottimale dei nanotubi per massimizzare la densità di corrente da loro emessa.

3.3.2 *La matrice di nanotubi*

Nel grafico di figura 3-19 viene riportata la situazione dell'effetto di *screening* dal punto di vista del nanotubo centrale. Definendo S_{lim} come nel paragrafo precedente, è possibile sancire fino a che distanza è presente un'influenza reciproca fra i nanotubi, osservando i valori di β/β_0 riportati in tabella 3-4. Nella seconda colonna relativa ad un *array* di nanotubi tutti di pari altezza $f=1$, si vede come in corrispondenza di un valore di *spacing* pari a $3 \div 4$, l'interazione possa già essere considerata trascurabile (inferiore al 5%). Sembra quindi che il limite trovato nel caso di un insieme di nanotubi rimanga simile a quello valido per soli tre nanotubi. Ovviamente però, l'intensità dello screening è maggiore in quanto più nanotubi sono artefici della schermatura su quello centrale preso in considerazione. Infatti per i valori di $S < 3 \div 4$ il valore di β/β_0 , è pari ad una percentuale inferiore di quelle

evidenziate nel caso di tre soli nanotubi. Passando al caso in cui i nanotubi laterali assumono un'altezza pari ad una certa frazione di quello centrale, si vede come S_{lim} diminuisca in accordo con l'ipotesi secondo cui i nanotubi estendono la loro influenza fino ad una distanza pari a circa tre, quattro volte la loro altezza.

Tabella 3-4. Valori di β/β_0 del nanotubo centrale con altezza h_1 in funzione della distanza inter-tubo espressa in unità di h_1 (prima colonna) ed al variare dell'altezza ($h_2 = f \cdot h_1$) dei rimanenti nanotubi presenti nella matrice.

<i>Spacing</i> (in unità di h_1)	$f = 1$	$f = 0.75$	$f = 0.50$	$f = 0.25$
0.25	0.19	0.46	0.69	0.85
0.50	0.36	0.58	0.79	0.94
1	0.63	0.78	0.91	0.98
2	0.88	0.94	0.99	1.00
3	0.97	0.98	1.00	1.00
4	0.99	1.00	1.00	1.00
5	1.00	1.00	1.00	1.00
6	1.00	1.00	1.00	1.00

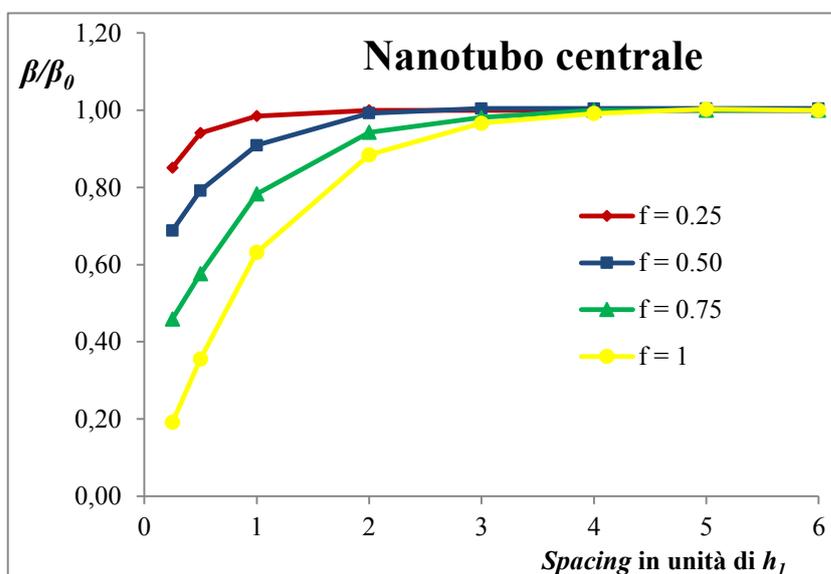


Figura 3-19 Valori di β/β_0 in funzione dello *spacing*, relativi al nanotubo con altezza h_1 e per diversi valori di h_2 ($h_2 = f \cdot h_1$).

In definitiva quindi, si può assumere che a partire da una distanza S pari a $3 \div 4$ i nanotubi interagiscono in modo trascurabile. Questo risultato permette anche di fare un calcolo per giudicare l'affidabilità dei risultati. Si è detto che un numero maggiore di file forniscono un valore più accurato dello *screening*, ma nel caso in esame quanto è sottostimato questo effetto? Si può dimostrare che questa sottostima dello *screening* (o sovrastima di β) per il nanotubo centrale perdura fino ad uno *spacing* pari a 1. Osservando la tabella 3-5 si capisce il motivo. Qui si riporta in corrispondenza dello *spacing* quante file sarebbero necessarie per considerare l'effetto di *screening* in modo completo e quelle che invece sono disponibili nel modello. I risultati ottenuti sono stati ricavati assumendo per

cautela un $S_{lim} = 4$ piuttosto che $S_{lim} = 3$. Quello che si nota è che per considerare a pieno il fenomeno di schermatura elettrostatica nel caso di una distanza inter-tubo pari a $0.25 \cdot h_1$, sarebbero necessarie sedici file di nanotubi. Ciò rappresenta sicuramente una richiesta computazionalmente “onerosa” per la modellizzazione da effettuare. Si vede anche, che in corrispondenza di $S = 0.75$ manca solamente una ipotetica fila ed è ragionevole pensare che il suo effetto possa ritenersi trascurabile rispetto alle quattro più vicine presenti nel modello. In definitiva si può dire che la situazione sembra adeguata per una buona stima dell’effetto di screening, soprattutto da $S = 1$ in poi.

Tabella 3-5. Numero di file presenti nel modello a fronte di quelle necessarie per considerare interamente l’effetto di screening.

<i>Spacing (in unità di h_1)</i>	file necessarie	file presenti
0.25	16	4
0.5	8	4
0.75	5	4
1	4	4
2	2	4
3	1	4

Si è voluto insistere su questo aspetto perché diventa importante anche nel prossimo paragrafo dove si studia la densità di corrente emessa dalla stessa disposizione di nanotubi. L’obiettivo è trovare la distanza fra nanotubi che ottimizza questa grandezza. Siccome l’emissione dipende da β e quindi anche dal fenomeno di screening, è bene conoscere i limiti del modello in modo da attribuire il giusto peso ai risultati ottenuti. Dal calcolo appena illustrato si può dire che fintanto che lo *spacing* è uguale ad 1, le densità di correnti calcolate risultano attendibili. Fortunatamente le distanze di ottimizzazione che ci si aspetta di ottenere ricadono in corrispondenza di valori maggiori o uguali di $S = 1$. In realtà la corrente emessa verrà considerata dall’insieme del nanotubo centrale e delle prime due file attorno ad esso. Quindi bisogna capire se anche per questi nanotubi, che occupano una posizione meno interna, l’effetto di schermatura calcolato risulta adeguato. Guardando il grafico di figura 3-20 e i dati per $f = 1$ (nanotubi tutti della stessa altezza) della relativa tabella 3.6, sembra proprio di sì. Da questi valori emerge che i nanotubi della prima fila subiscono uno *screening* che è pressappoco lo stesso rispetto a quello del nanotubo centrale. Risultati simili sono attesi anche per la seconda fila. Quindi in sostanza le prime due file compreso il nanotubo centrale, riproducono in modo attendibile l’effetto di *screening*. A partire da ciò, ci si aspetta una buona stima anche dei valori di corrente relativi alle stesse file di nanotubi.

Tabella 3-6. Valori di β/β_0 dei nanotubi della prima fila della matrice con altezza h_2 ($h_2 = f \cdot h_1$) e situati attorno a quello centrale) in funzione della distanza inter-tubo espressa in unità di h_1 (prima colonna).

Spacing (in unità di h_1)	$f = 1$	$f = 0.75$	$f = 0.50$	$f = 0.25$
0.25	0.19	0.20	0.23	0.31
0.50	0.36	0.42	0.50	0.66
1	0.63	0.73	0.81	0.91
2	0.89	0.94	0.97	0.99
3	0.97	0.99	1.00	1.00
4	0.99	1.00	1.00	1.00
5	1.00	1.00	1.00	1.00
6	1.00	1.00	1.00	1.00

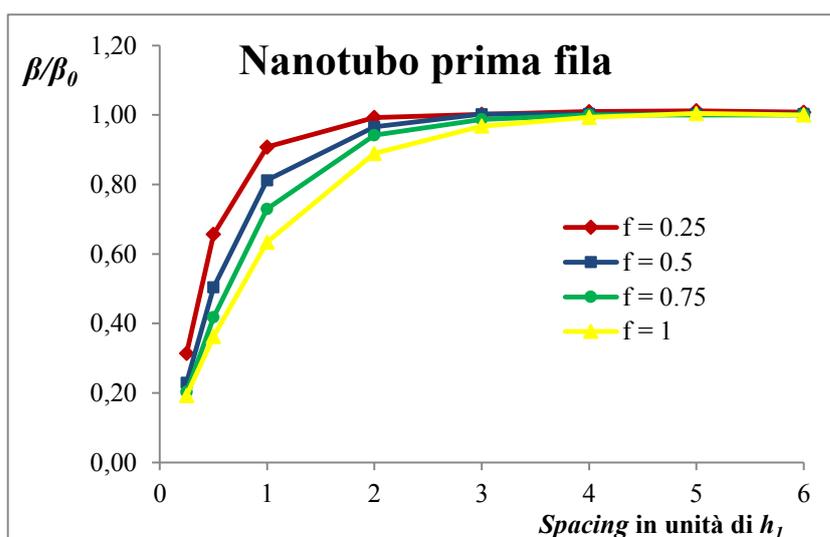


Figura 3-20. Valori di β/β_0 in funzione dello *spacing* dei nanotubi della prima fila della matrice con altezza h_2 ($h_2 = f \cdot h_1$) e situati attorno a quello centrale con altezza h_1

Oltre ai dati per $f = 1$, restano da commentare anche quelli relativi ai nanotubi della prima fila quando assumono un'altezza inferiore ($f < 1$). In questo caso i nanotubi risentono contemporaneamente della presenza sia del nanotubo più alto che degli altri di pari altezza $h_2 = f \cdot h_1$ (con $f = 0.75, 0.5, 0.25$). Se quest'ultima diminuisce allora diventa sempre più importante solo la presenza dell'elemento centrale. Per questo motivo nel grafico si vede come il recupero sia tanto più veloce quanto minore è h_2 . Si prefigura una situazione mista in cui si sovrappongono gli effetti di schermatura di due tipi di nanotubi.

3.4 Ottimizzazione della densità di corrente emessa

Dopo aver approfondito il fenomeno di schermatura elettrostatica, il passo successivo è trovare il suo legame con l'emissione di campo da parte di un insieme di nanotubi. Come osservato (capitolo 2) le performance di un dispositivo dipendono molto dal valore di β e quest'ultimo, all'interno di una matrice di nanotubi, è influenzato dal fattore di *screening*. Per questo motivo, se da un lato avere molti nanotubi significa disporre di più punti

potenzialmente emissivi, dall'altro una densità troppo alta può compromettere l'efficienza complessiva. Nel seguito si illustrano alcune simulazioni realizzate per rispondere al seguente quesito: qual è la distanza inter-tubo, ovvero la densità di nanotubi che ottimizza la densità di corrente emessa? Questa domanda è stata analizzata tenendo conto dell'influenza dell'*aspect-ratio*, anche qui definito come il rapporto fra altezza e raggio (h/r).

A questo punto occorre ricavare la densità di corrente relativa a diverse spaziature di nanotubi, integrando la formula di F-N sulla punta emisferica degli emettitori (nanotubo centrale più prime due file attorno ad esso). Per motivi di semplicità la legge utilizzata è una formulazione leggermente diversa da quella presentata nel capitolo 2 ed è stata fornita da Bonard [53]. Essa tiene sempre conto dell'effetto di carica immagine ma, invece di usare le funzioni ellittiche di Nordheim, usa dei valori costanti per approssimarle:

$$J(E) = \frac{AE^2}{\phi} \cdot e^{\frac{C}{\sqrt{\phi}}} \cdot e^{\left[\frac{-B\phi^{3/2}}{E}\right]} \quad (3.1)$$

dove le costanti $A = 1.54 \cdot 10^{-6} \text{ A eV V}^{-2}$, $B = 6.83 \cdot 10^7 \text{ eV}^{-3/2} \text{ V cm}^{-1}$, $C = 10.4 \text{ eV}^{1/2}$, mentre gli altri parametri sono gli stessi di quelli presenti nella formula (2.5) riportata nel capitolo 2. Una volta ottenuta la corrente, il suo valore è stato diviso per l'area del catodo relativa ai nanotubi emettitori. Per ogni *aspect-ratio*, i valori di densità di corrente ottenuti, sono stati normalizzati per quello massimo relativo ad un determinato *spacing*.

I valori di *spacing* ottimale, S_{opt} , ricadono fra $S = 1$ ed $S = 2.75$. In relazione ai risultati del precedente paragrafo, questo vuol dire che la distanza ottimale è stata ottenuta considerando in modo adeguato l'effetto di schermatura elettrostatica. Concentrandosi sui risultati (fig. 3-21), emerge un andamento abbastanza chiaro: all'aumentare dell'*aspect-ratio* la distanza ottimale diminuisce. Si noti anche che questa dipendenza prescinde dalla combinazione geometrica (raggio, altezza) da cui deriva il valore di *aspect-ratio*. Infatti, le curve con eguale *aspect-ratio*, combaciano entro un errore del 2% legato ad approssimazione numerica. Per approfondire questo legame fra *aspect-ratio* e distanza ottimale è utile capire se esiste una relazione fra questo rapporto geometrico e la schermatura elettrostatica. Detto in altri termini: il valore β per una popolazione di nanotubi recupera il valore intrinseco β_0 (relativo a nanotubi isolati) in modo differente a seconda dell'*aspect-ratio*? Se si considera il valore di β normalizzato per β_0 , emerge che non esistono differenze significative tra i diversi nanotubi. Ognuno recupera il proprio valore β_0 seguendo grossomodo lo stesso andamento a prescindere dall'*aspect-ratio* (fig. 3-22). La situazione potrebbe invece

dipendere dal valore di β assoluto che risulta maggiore per i nanotubi con *aspect-ratio* più alto (fig. 3-23).

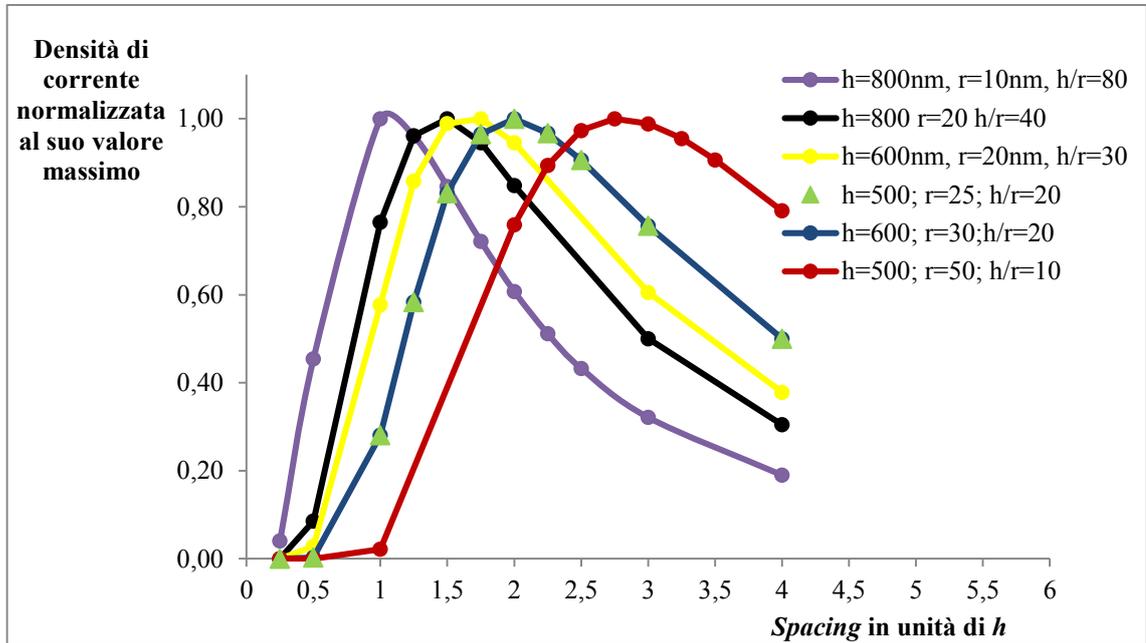


Figura 3-21. Densità di corrente relativa a diversi valori di *aspect-ratio*, normalizzata per il suo valore massimo ed in funzione dello *spacing*. Si nota come all'aumentare dell'*aspect-ratio* la distanza ottimale diminuisca.

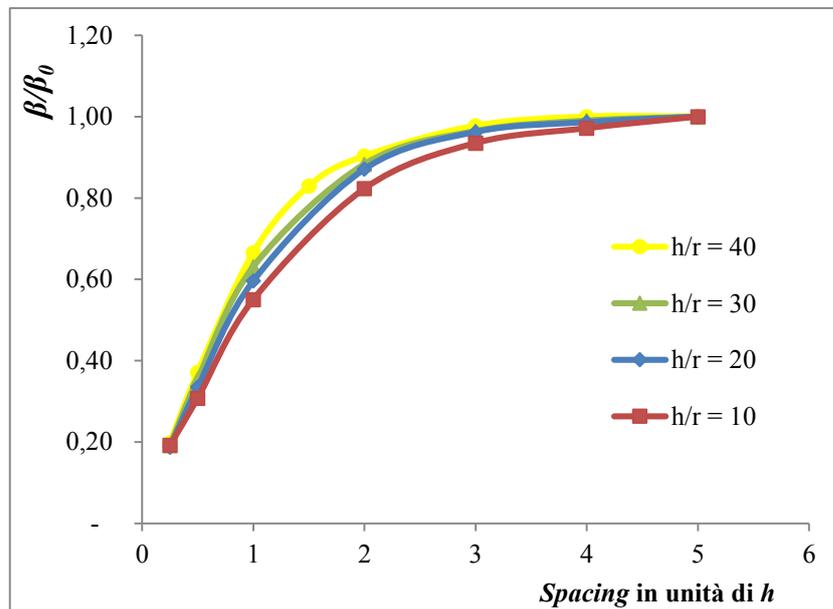


Figura 3-22. Andamento del fattore β normalizzato per il suo valore massimo β_0 (nanotubo isolato) in funzione dello *spacing*.

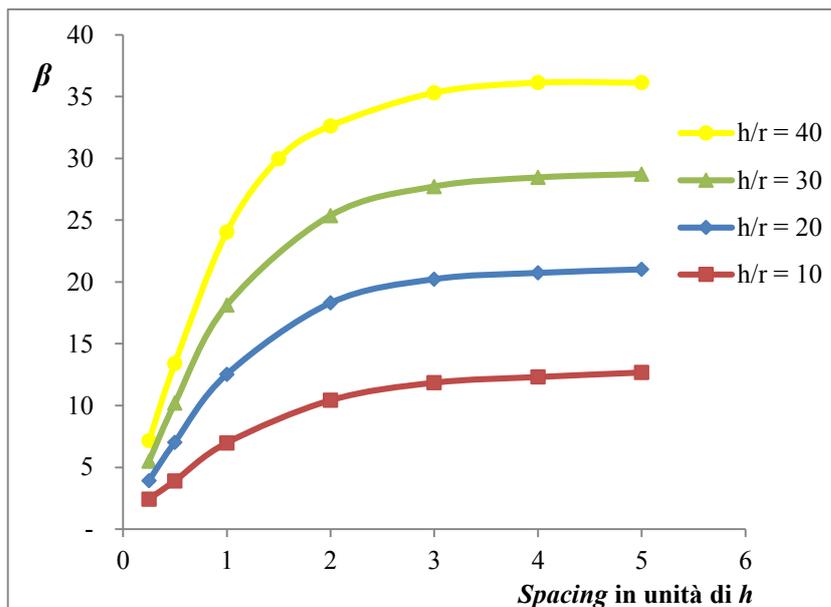


Figura 3-23. Andamento del fattore β in funzione dello *spacing*.

E' bene sottolineare che le simulazioni ricoprono un range di *aspect-ratio*. E' interessante osservare però, che graficando il valore di S_{opt} in funzione dell'*aspect-ratio* (fig. 3-24), si ottiene un andamento che suggerisce una diminuzione di S_{opt} sempre più graduale all'aumentare di questo rapporto geometrico. In particolare si osserva come da $h/r = 60$ ad 80 si passi da un S_{opt} di 1.15 ad uno pari ad 1.05. Considerando anche che l'incertezza presente sui punti sperimentali diminuisce all'aumentare dell'*aspect-ratio*, ciò sembra indicare la possibile convergenza verso un valore circa pari ad 1 per tutti gli *aspect-ratio* maggiori di 80.

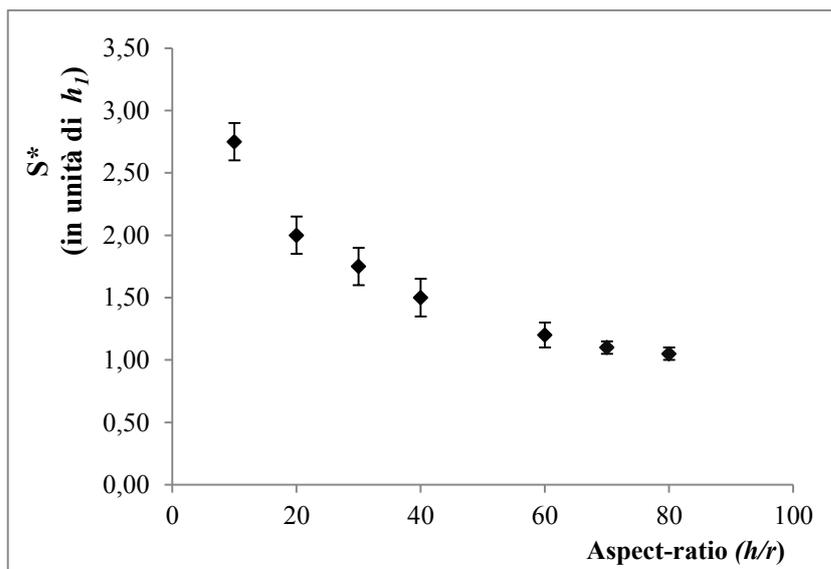


Figura 3-24. Andamento dello *spacing* S ottimale in funzione dell'*aspect-ratio*. Il valori relativi ad $h/r = 60, 70, 80$ sono stati ricavati infittendo i punti compresi tra $S = 1.25$ ed $S = 1$. Gli errori sono stati scelti in base al passo d'interpolazione sul parametro S .

Sulla base di quanto riportato in letterature [89, 90, 94, 99, 117-122] e dei risultati qui ottenuti, è ragionevole concludere che per *aspect-ratio* ancora maggiori, si raggiunga un valore limite intorno ad $S_{opt} = 1$. Questo risultato ricade nel range di quelli già ottenuti e validi per matrici quadrate [117-122] dove i valori di distanza ottimale trovati non sono tutti concordi e vanno da $S_{opt} = 1$ ad un massimo di $S_{opt} = 3$. A conclusione di questa analisi quindi si può dire che, almeno per i valori di *aspect-ratio* maggiori di 80, molto facili da riscontrare in una situazione reale, i nanotubi dovrebbero essere posti ad una distanza reciproca pari a circa la loro altezza, al fine di ottimizzare le prestazioni emissive del campione.

3.5 Effetto di carica spaziale: validazione della simulazione

L'effetto di carica spaziale già descritto nel capitolo 2, ovvero la riduzione del campo elettrico sulla superficie emissiva per via della schermatura delle cariche emesse, viene ora esaminato per rispondere ai seguenti interrogativi:

1. Esiste un limite per la densità di corrente emessa oltre il quale l'effetto diventa rilevante?
2. Come varia questo limite in funzione delle caratteristiche geometriche dell'emettitore?
3. Due nanotubi vicini con le stesse caratteristiche geometriche, possono influenzarsi mediante le rispettive nubi di carica spaziale?

Benché la priorità dello studio riguardi i nanotubi, si è voluto prima verificare la capacità del software di rappresentare adeguatamente l'effetto di carica spaziale. Per farlo quindi è stato esaminato inizialmente un caso semplice, relativo ad un catodo planare, con una sezione trasversale ed una distanza dall'anodo pari entrambe a 100 nm.

La piattaforma di simulazione impiegata è sempre Comsol Multiphysics. La versione 5.2 utilizzata in questo lavoro mette a disposizione un accoppiamento multifisico di simulazione (*The Particle Field Interaction, Non-relativistic Interface*) che combina le traiettorie di particelle cariche (*Charged Particle Tracing*) con l'elettrostatica (*Electrostatics*) per modellizzare un fascio di particelle cariche tale da creare una significativa distribuzione di densità di carica. La densità di carica spaziale, a sua volta, può esercitare una forza elettrica non trascurabile sulle particelle dando luogo ad un accoppiamento bidirezionale fra le traiettorie delle particelle ed il potenziale elettrico. Dopo aver scelto questo tipo di fisica, lo studio adeguato per analizzare l'effetto di carica spaziale, prende il nome di *Bidirectionally Coupled Particle Tracing* (BCPT). Questo consiste in un ciclo di risoluzione iterativo, che alterna sia un solutore tempo-dipendente, capace di

calcolare le traiettorie delle particelle, che un solutore stazionario di calcolo di tutte le variabili dipendenti necessarie per completare il primo studio (come ad esempio il campo elettrico presente nel dominio di simulazione). Più in particolare durante ogni suo ciclo, il BCPT esegue una sequenza di questo tipo:

1. Imposta nullo il contributo della densità di carica spaziale dovuta alle particelle;
2. Calcola il potenziale elettrico e le altre variabili dipendenti previste dal modulo *Eletrostatic*, usando un solutore stazionario;
3. Calcola le traiettorie delle particelle e la risultante densità di carica spaziale nel dominio del tempo, usando le variabili calcolate allo step precedente;
4. Ripete i passi 2 e 3 finché non viene raggiunto un numero di iterazioni definito;

Quindi, per modellizzare una situazione in cui il crescente numero di particelle giustifica un accoppiamento fra densità di carica e campo elettrico, Comsol alterna due tipi di soluzioni. La prima fornisce il campo elettrico stazionario nei punti del dominio. La seconda considera il modo in cui le particelle modificano il campo calcolato al primo step, e traccia le loro traiettorie in base a queste informazioni. In questo caso il fascio da modellizzare con il nodo multifisico e lo studio BCPT, rappresenta la corrente emessa dalla superficie emissiva e prevista dalla legge F-N.

In definitiva, il modo in cui si vuole procedere in questo capitolo, impiega sia uno studio statico (come quelli visti nei paragrafi precedenti) per calcolare la corrente di F-N emessa da una superficie (senza considerare l'effetto di carica spaziale), che uno studio dinamico BCPT come quello appena descritto per modellizzare l'effetto di carica spaziale. Con il secondo tipo di studio (BCPT) è possibile determinare la corrente di equilibrio. Su quest'ultimo punto è bene soffermarsi un attimo. Si è detto che il fenomeno di carica spaziale riguarda una sorta di auto-regolazione della corrente emessa che, se abbastanza elevata, può schermare il campo elettrico presente sull'area di emissione provocando a sua volta una diminuzione della corrente emessa. Quest'ultima sarà quindi inferiore a quella prevista dalla legge teorica di F-N ed assume un valore tale da risultare in equilibrio stazionario con il campo elettrico presente sul catodo.

Procedendo con ordine, bisogna in primo luogo determinare la densità di carica emessa escludendo l'effetto di carica spaziale. A tal proposito è sufficiente realizzare un modello elettrostatico come già visto per lo studio di ottimizzazione (paragrafo 3.3). Una volta fissate le condizioni al contorno quindi, bisogna per prima cosa integrare la legge di

F-N sulla superficie del catodo in modo da ottenere la corrente totale emessa. Nel caso del catodo planare e circolare è stata usata la stessa versione della legge di F-N presente nel lavoro di Lau et. al [107] con cui si vogliono confrontare i risultati:

$$J(E) = \frac{AE^2}{\phi t^2(y)} \exp\left[\frac{-B\phi^{3/2}}{E}v(y)\right] \quad (3.11)$$

$$y = 3.79 \times 10^{-4} E^{1/2} / \phi \quad (3.12)$$

Dove y è un'espressione che considera l'effetto della carica immagine, le funzioni $t(y)$ e $v(y)$ sono approssimate da $t^2(y)=1.1$ e $v(y) = 0.95 - y^2$ e le altre grandezze sono le stesse già descritte introducendo l'equazione 2.5. Ottenuta la corrente, è sufficiente dividere questo valore per la superficie del catodo per ottenere la relativa densità di corrente. Questo calcolo viene ripetuto in corrispondenza di diversi valori del potenziali applicato che, una volta fissato il gap tra anodo e catodo, generano un determinato campo elettrico fra gli elettrodi.

A questo punto lo scopo è capire in che modo i valori di corrente appena determinati, possano influenzare il campo elettrico in prossimità del catodo. Per farlo si risolve il nodo multifisico di accoppiamento bidirezionale *The Particle Field Interaction* tramite lo studio *BCPT* descritti in precedenza. In questa fase viene determinata la sorgente di emissione (*inlet*) e la corrente emessa. Dopodiché in modo iterativo il software calcola la densità di carica spaziale che si crea nei vari punti del dominio durante l'emissione e corrispondente ad uno specifico valore della corrente. Se tale valore non è trascurabile, il campo elettrico sul catodo risulta inferiore rispetto a quello che si ha in assenza di carica spaziale elevata. Ricalcolando quindi la corrente tramite una nuova integrazione della F-N sulla superficie emissiva, si trova un valore più basso rispetto a quello precedente immesso. A questo punto è necessario cercare la corrente di equilibrio. Per farlo si è seguito questo schema:

1. Si inserisce un valore di corrente I (al primo step si comincia con quella prevista dalla F-N in corrispondenza di un determinato campo applicato, senza considerare l'effetto di carica spaziale);
2. Viene eseguito lo studio BCPT;
3. Al termine della simulazione è possibile ricalcolare la corrente emessa dal catodo utilizzando la formula di F-N:

- Se la corrente ricalcolata è inferiore o maggiore a quella precedente I , allora si inserisce un valore I' rispettivamente inferiore o maggiore rispetto a quello precedente I .
- Se la corrente I' è la stessa della corrente I entro una discrepanza del 5%, allora si è trovato il valore di equilibrio.

Partendo da valori bassi di densità di corrente (o di corrente) emessa, la densità di carica spaziale rimane bassa ed insufficiente a schermare il campo elettrico (fig. 3.25). Aumentando il valore però, inizia a notarsi l'addensarsi di cariche in prossimità del catodo (fig. 3-26), area dove le particelle cominciano a rallentare ed incrementare la loro densità. Per rendersene conto basta guardare le immagini di fig. 3-26, relative al primo caso studiato del catodo planare. Le immagini si riferiscono alla densità di carica spaziale che si crea in corrispondenza dei valori della densità di corrente di equilibrio relativa a tre potenziali diversi. Si noti la scala a fianco delle figure: al variare del potenziale e quindi della corrente emessa, la densità di carica negativa nei pressi del catodo aumenta di diversi ordini di grandezza. Si osserva inoltre una differenza nella traiettoria delle particelle che diventa sempre più focalizzata quanto maggiore è il valore del potenziale applicato. Ciò è legato alla forza elettrica, sempre più intensa, esercitata sugli elettroni.

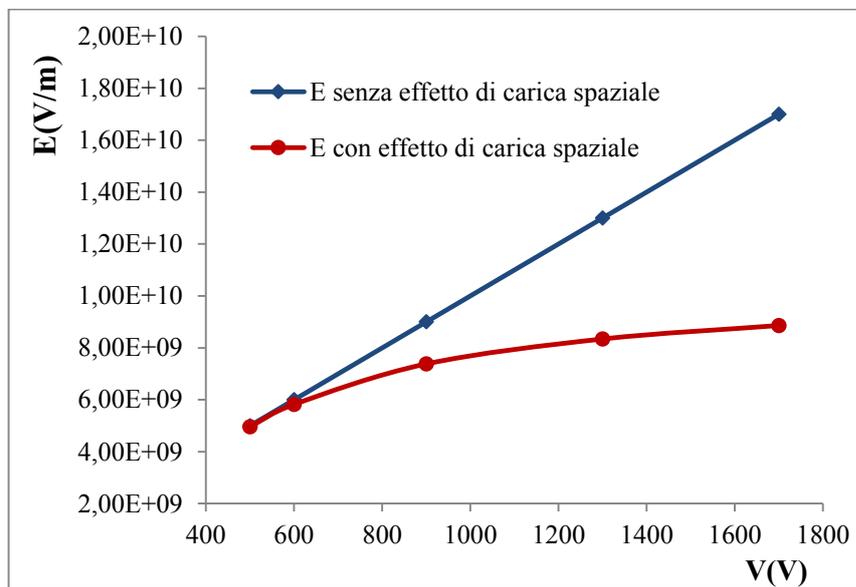


Figura 3-25. Andamento del campo elettrico presente sul catodo planare con (linea rossa) e senza (tratto blu) l'effetto di carica spaziale.

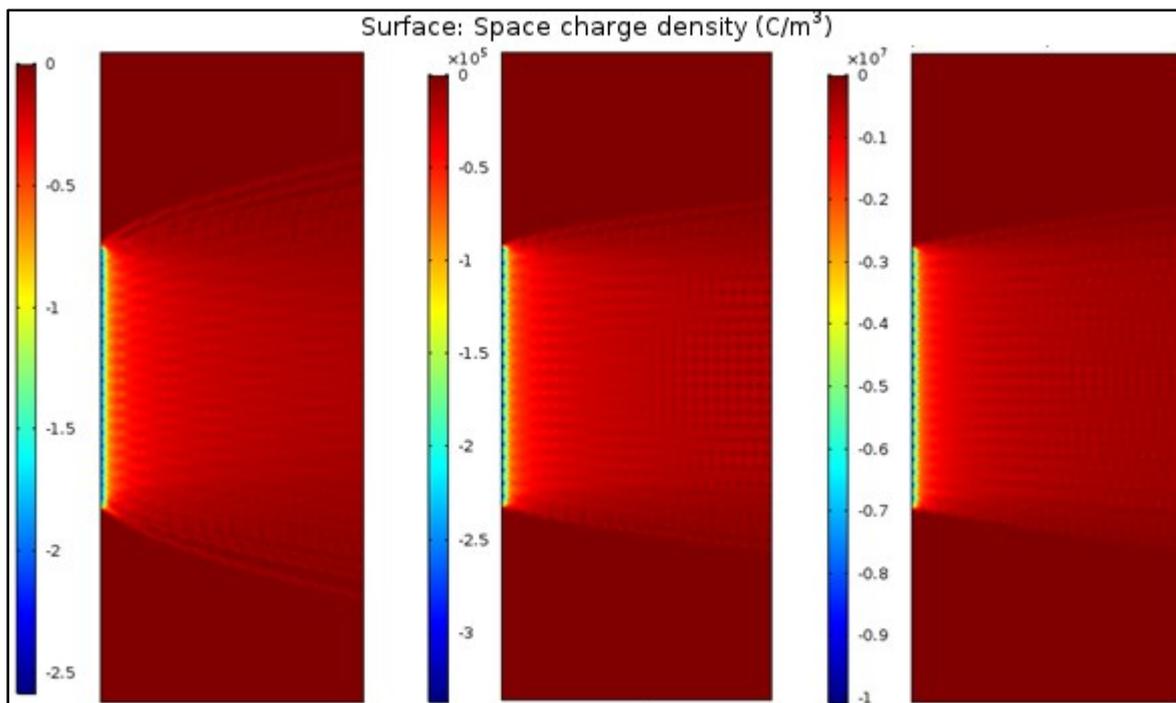


Figura 3-26. Densità di carica spaziale nei pressi del catodo planare. A partire da sinistra verso destra, il potenziale applicato aumenta (200, 600, 1300) V e con esso anche la densità di corrente di equilibrio e la carica spaziale.

Una precisazione riguarda l'incertezza attribuita ai valori di corrente di equilibrio calcolati col procedimento descritto. Con l'ovvia premessa che i risultati ottenuti sono affetti da errori di approssimazione, bisogna considerare anche altre fonti di incertezza. Una di queste è la *mesh*, che determina la dimensione e la forma dei sottodomini in cui vengono risolte numericamente le equazioni. Altri fattori riguardano il *time step* che discretizza il tempo di simulazione e la frequenza con cui vengono analizzate le traiettorie delle particelle. Minore è il *time step* e più accurata diventa la modellizzazione della corrente, in quanto a distanze più brevi viene ricalcolato l'insieme di fattori che determina il tragitto di una particella. Anche il numero di particelle usate per simulare l'emissione ha una sua influenza. In tutto ciò bisogna anche considerare che i tempi di simulazione tendono a divergere quanto più si cerca di aumentare l'accuratezza del calcolo. Fortunatamente il risultato non sembra particolarmente affetto da alcuni parametri come il numero di particelle, mentre il *time step* risulta più critico. La bontà della sua scelta è facilmente verificabile visivamente. Il trasporto di particelle assume un aspetto visivo "continuo" se il *time step* è sufficientemente basso, mentre evidenzia delle irregolarità se troppo elevato. Infatti in quest'ultimo caso la modellizzazione delle particelle viene aggiornata su distanze maggiori ed assume un andamento "spigoloso". La *mesh* questa volta deve essere sufficientemente fine in tutto il dominio di simulazione poiché le particelle lo attraversano interamente. Provando diversi

settaggi dei parametri appena esposti e considerando anche l'imprecisione intrinseca del metodo d'individuazione della corrente di equilibrio, si è visto che il valore di corrente determinato non varia oltre un 10% del suo valore. Tale incertezza quindi è stata attribuita a tutti i punti calcolati. Per questo motivo si è deciso di interpretare l'inizio dell'effetto di carica spaziale quando i valori calcolati risultano inferiori di oltre il 10% rispetto a quelli previsti dalla F-N.

I modelli utilizzati in questo capitolo sono tutti 2D o 2D assialsimmetrici (ad eccezione del modello riguardante due nanotubi). L'equivalenza in termini di risultati fra i modelli impiegati e quelli 3D è stata verificata riscontrando una totale accordo una volta che le *mesh* e tutte le condizioni al contorno sono definite alla stessa maniera. Il vantaggio dei modelli in due dimensioni è un consistente risparmio di tempo che ha permesso di rendere più celere la simulazione pur mantenendo la stessa accuratezza. Infatti il tempo medio di una singola simulazione nello spazio tridimensionale è di circa 5 ore. Per trovare un singolo punto sperimentale in genere le simulazioni vengono ripetute per una decina di valori di corrente possibili. Il modello 2D assialsimmetrico impiega tra i 3 ai 15 minuti per ogni singola simulazione. In questo modo è stato possibile approfittare di uno dei vantaggi principali delle simulazioni che consiste nel poter estendere le verifiche su qualsiasi tipo di geometria. Finora infatti i modelli predittivi riguardanti l'effetto che la carica spaziale può avere sulla densità di carica emessa, si basano su alcune geometrie semplificate come quella planare. D'altra parte gli studi sperimentali considerano emettitori con caratteristiche specifiche. Con le simulazioni si può verificare, con gli ovvi limiti dettati da questo tipo di approccio, un'ampia gamma di situazioni differenti per vedere se sono presenti dipendenze particolari dell'effetto da alcuni parametri (raggio, altezza, gap inter-elettrodo).

3.5.1 *Catodo planare*

Il modello impiegato è 2D e riguarda quindi solo la sezione trasversale del catodo la cui estensione, così come la distanza dall'anodo è di 100 nm. Su quest'ultimo è applicato un certo potenziale mentre il catodo è posto a massa. In fig. 3-27 viene riportata un'immagine della simulazione degli elettroni emessi, dove la scala a destra indica la loro velocità in m/s.

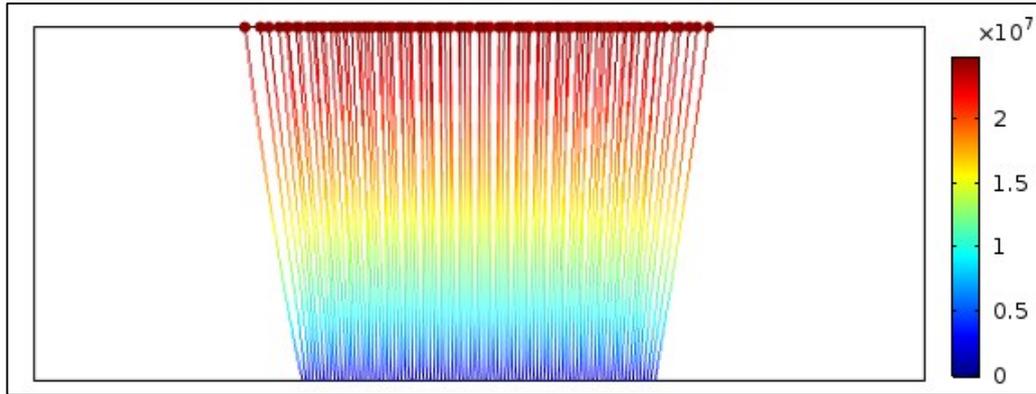


Figura 3-27. Simulazione dell'emissione di corrente da parte di un catodo planare. La scala (m/s) in falsi colori indica la velocità degli elettroni che aumenta sotto la forza esercitata dal campo elettrico.

Seguendo lo schema delineato nel paragrafo precedente, è stato ottenuto il grafico mostrato in figura 3-28 e messo a confronto con del lavoro di Lau et. al [107] (fig. 3.29). Seppur valutato solo visivamente l'accordo può essere definito consistente. E' evidente l'effetto di limitazione della densità di corrente emessa e la sua convergenza verso la curva di Child-Langmuir (C-L) calcolata usando la rispettiva legge. In realtà per la geometria usata in questa simulazione sono necessarie correzioni a questa formula. In effetti il catodo ha più una forma di *strip* (fig. 3-30) avendo una sezione trasversale di 100 nm ed una dimensione longitudinale di 1 m. Le correzioni usate sono quelle previste sempre dallo stesso autore Lau e pubblicate in un altro lavoro [123] (valida finché $W/D > 0.1$, dove W è la larghezza della strip e D è il gap tra gli elettrodi) (fig. 3-30).

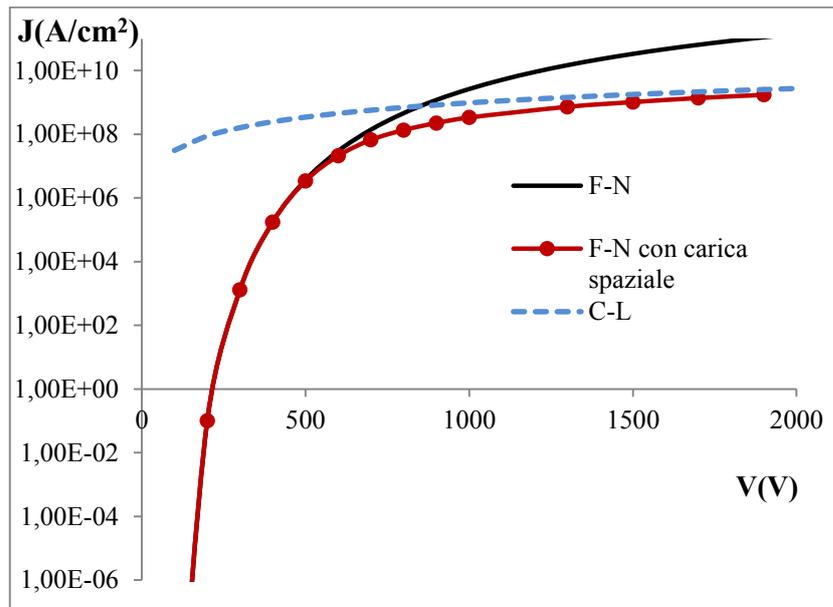


Figura 3-28. Densità di corrente in funzione del potenziale applicato per un catodo planare con una sezione trasversale di 100 nm ed una distanza di 100 nm dall'anodo. Oltre al valore previsto dalla *F-N* viene riportata anche la densità di corrente calcolata considerando l'effetto di carica spaziale e la legge di *Child-Langmuir* (*C-L*) per confronto

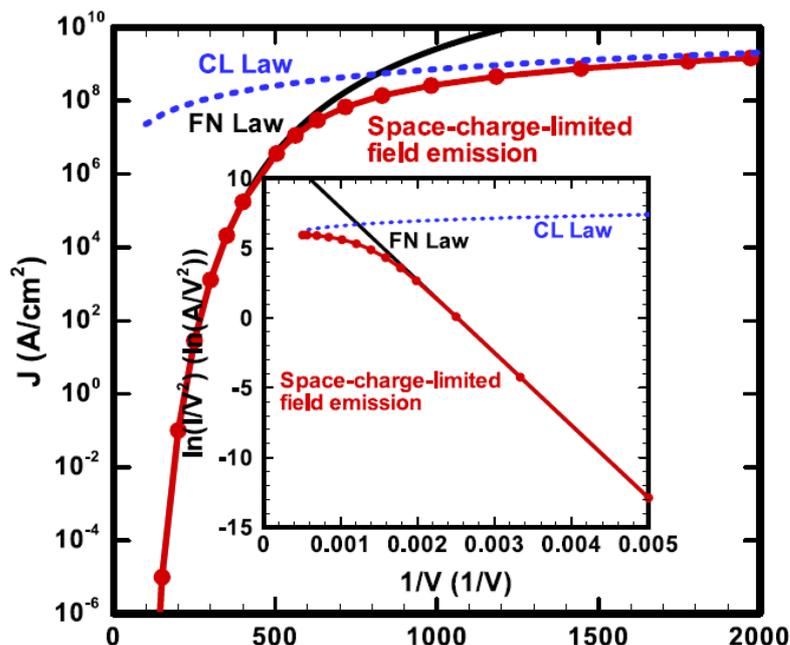


Figura 3-29. Densità di corrente in funzione del potenziale applicato per un catodo planare con una sezione trasversale di 100 nm ed una distanza di 100 nm dall'anodo ottenuta dal lavoro di Lau [107]. Oltre al valore previsto dalla *F-N* viene riportata anche la densità di corrente calcolata considerando l'effetto di carica spaziale e la legge di *Child-Langmuir* (*C-L*) per confronto.

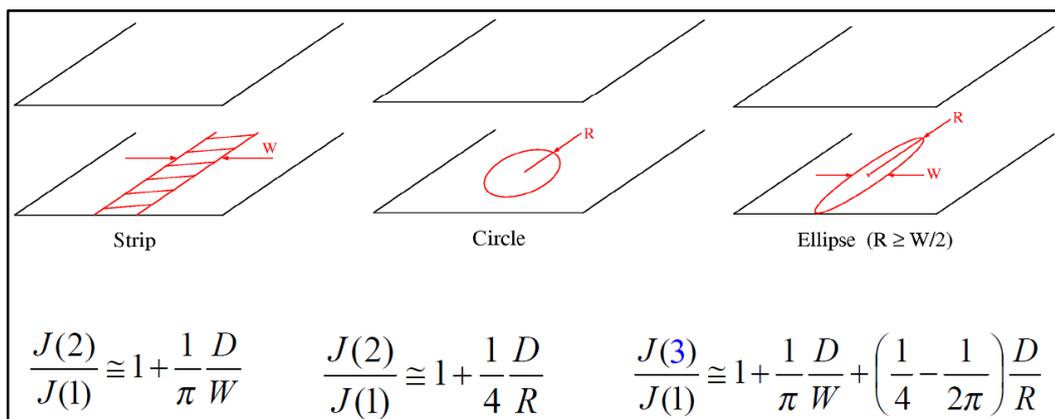


Figura 3-30. Correzione alla legge di *C-L* indicata come *J(1)* per ottenere la densità di corrente per effetto termoionico in regime di carica spaziale con catodi di diverse geometrie [123].

Tornando alla discussione del grafico, si può dire che la densità di carica inizia a diventare rilevante per valori al di sopra di 10^6 A/cm². Si è deciso considerare “apprezzabile” l’effetto di carica spaziale quando i valori di emissione calcolati cominciano a diminuire oltre il 10% rispetto a quelli previsti dalla *F-N*. Questo valore minimo è stato scelto anche a seguito della valutazione descritta nell’introduzione, circa l’incertezza del 10% da attribuire ai diversi punti calcolati. Di conseguenza, osservando i valori riportati in tabella 3.7, l’effetto si può considerare apprezzabile per $J > 5 \cdot 10^6$ A/cm². In questa tabella infatti, oltre alla densità prevista dalla legge di *F-N*, viene riportata anche la densità di corrente ottenuta considerando l’effetto di carica spaziale e la differenza tra queste due.

Potenziale elettrico (V)	Densità di corrente <i>FN</i> (A/cm ²)	Densità di corrente con carica spaziale (A/cm ²)	Δ(%)
500	3.7·10 ⁶	3.4·10 ⁶	8
600	2.9·10 ⁷	2.1·10 ⁷	28
700	1.4·10 ⁷	6.6·10 ⁷	53
800	4.6·10 ⁸	1.3·10 ⁸	72
900	1.2·10 ⁹	2.2·10 ⁸	82
1000	2.6·10 ⁹	3.3·10 ⁸	87
1300	1.5·10 ⁹	7.2·10 ⁸	95
1500	3.3·10 ¹⁰	1.0·10 ⁹	97
1700	6.4·10 ¹⁰	1.4·10 ⁹	98
1900	1.1·10 ¹¹	1.7·10 ⁹	98

Tabella 3-7. Valori della densità di corrente prevista dalla F-N e calcolati considerando l'effetto di carica spaziale, in funzione della tensione applicata. L'ultima colonna riporta la discrepanza fra i due valori.

3.5.2 *Catodo circolare*

Un ulteriore esempio di verifica riguarda il caso di un catodo circolare. Questa ulteriore prova è utile per almeno due motivi:

1. Verificare la convergenza alla legge di Child-Langmuir per una configurazione diversa;
2. Validare il modello 2D assialsimmetrico nel caso di uno studio tempo-dipendente;

Il secondo punto merita una spiegazione. Quando si passa a trattare i nanotubi, un modello 3D risulta estremamente dispendioso dal punto di vista computazionale. Un modello 2D risulta però inefficace perché la sezione di un nanotubo non può essere trattata come un profilo di una geometria che si estende in egual modo lungo la direzione perpendicolare al profilo stesso (ciò invece è possibile per un catodo planare il cui profilo rimane uguale anche nella direzione perpendicolare). In aiuto però interviene un altro tipo di modello: quello assialsimmetrico già impiegato per il calcolo di β . Sfruttando la geometria del nanotubo, simmetrica attorno ad un asse, è possibile costruire un modello equivalente al modello 3D ma con un risparmio in termini computazionali davvero significativo.

Il procedimento è lo stesso di quello applicato nel paragrafo precedente. L'unica differenza è appunto la forma circolare del catodo. Quella mostrata in fig. 3-31 è la sua realizzazione nel modello 2D assialsimmetrico. E' necessario disegnare un segmento pari al raggio del catodo. Dalla sua rotazione si ottiene la geometria 3D desiderata. Il raggio è stato fissato su un valore di 1 μm ed il gap a 10 μm per analizzare un caso consistentemente diverso da quello del paragrafo precedente e rendere in questo modo il test più significativo.

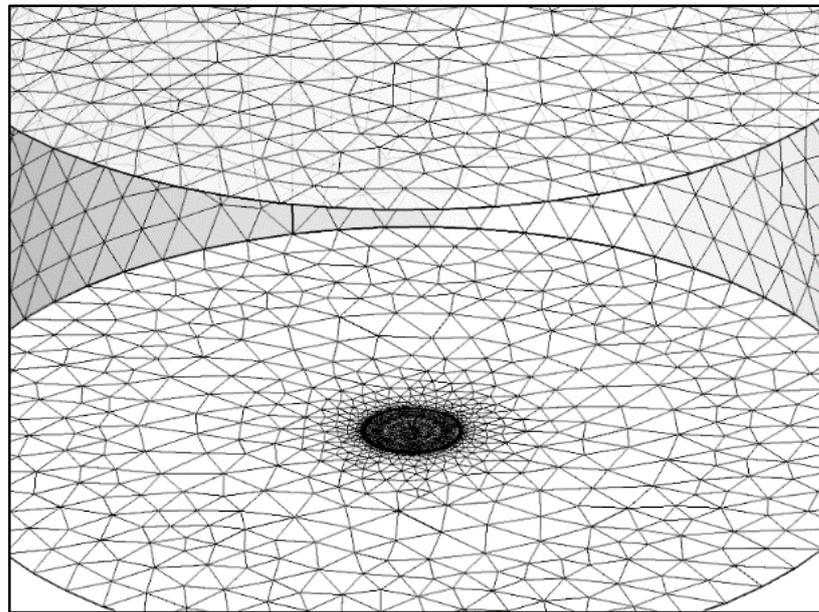
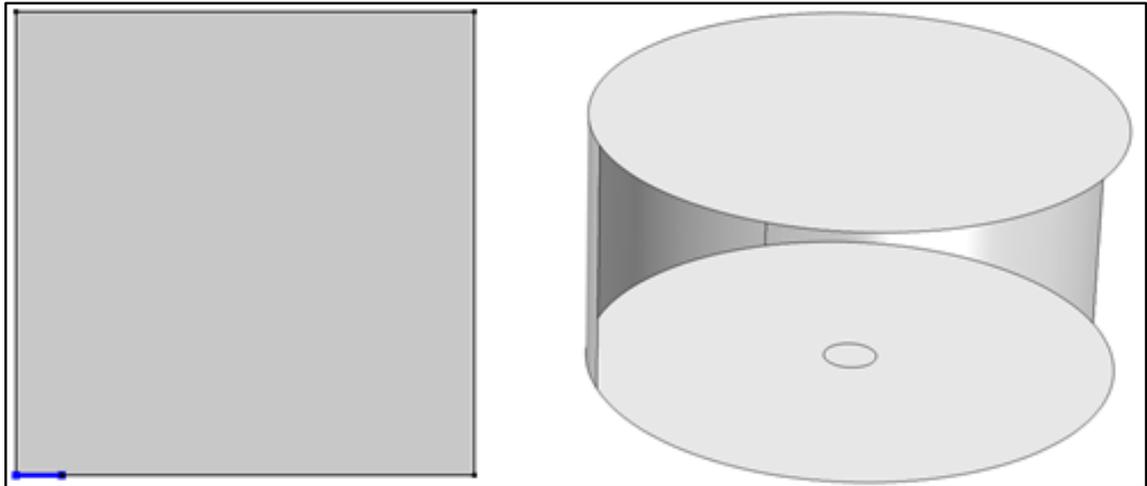


Figura 3-31. Realizzazione del modello con il catodo circolare. (Sopra) realizzazione geometrica del modello 2D assialsimmetrico. (Sotto) *Mesh* del modello: si noti l'infittimento in corrispondenza del catodo.

I risultati ottenuti sono riportati in figura 3-32. Ancora una volta il comportamento dimostra una convergenza verso la legge C-L calcolata considerando le correzioni fornite da Lau et al. [123]. Infatti, la curva relativa alla densità di carica emessa considerando l'effetto di carica spaziale (*F-N con effetto di carica spaziale*) inizia a deviare in modo significativo (più del 10%) per densità di circa $5 \cdot 10^6$ A/cm². La convergenza sembra completarsi per valori attorno a 10^9 A/cm². Oltre alla formula corretta viene riportata anche quella standard i cui valori risultano più bassi. Dopo quest'ultimo esempio si può finalmente passare al caso d'interesse principale: i nanotubi.

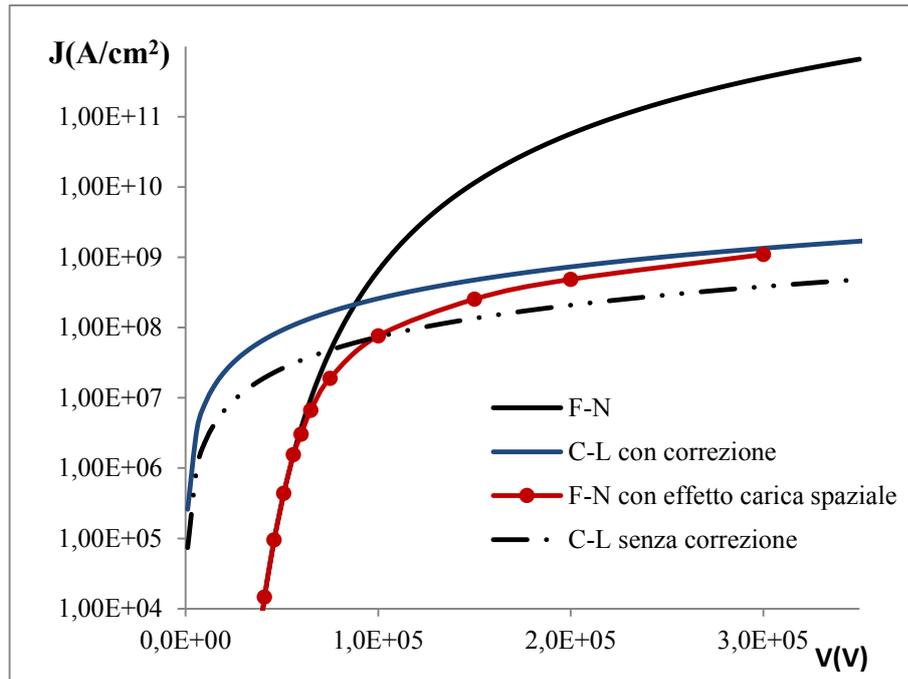


Figura 3-32. Densità di corrente in funzione del potenziale applicato per un catodo circolare con un raggio di $1 \mu\text{m}$ ad una distanza di $10 \mu\text{m}$ dall'anodo. E' riportata sia la curva prevista dalla F-N che quella ottenuta considerando l'effetto di carica spaziale, in più la curva di *Child-Langmuir* con (*C-L con correzione*) e senza correzione (*C-L senza correzione*) viene mostrata per confronto.

3.6 Effetto di carica spaziale: nanotubi di carbonio

I nanotubi possono differire per forma (superficie emissiva) e caratteristiche geometriche (altezza-raggio). Quello che si vuole studiare in questo paragrafo riguarda la dipendenza dell'effetto di carica spaziale da questi parametri. Detto in altri termini: nanotubi con caratteristiche geometriche differenti subiscono l'effetto di carica spaziale entro gli stessi limiti di densità di corrente emessa? Il primo esempio trattato riguarda nanotubi con punta emisferica. Una volta fissato il valore del raggio, si vedrà cosa cambia modificando l'altezza. Nel paragrafo successivo invece in corrispondenza di una stessa altezza, il raggio viene fissato su diversi valori e che vanno da 30 a 200 nm. Successivamente si vedrà se il gap può rientrare fra i parametri che influenzano la carica spaziale. Dopo questa fase si analizzerà il caso di un nanotubo con estremità toroidale. Infine, vengono posti due nanotubi ad una certa distanza per capire se esiste un'interazione tra i flussi di corrente in grado di alterare l'effetto di carica spaziale. Una precisazione riguarda la legge di F-N utilizzata che corrisponde nuovamente a quella fornita da Bonard (v. equazione 3.1) [53]. Il valore della funzione lavoro usato è $\phi = 4.5 \text{ eV}$. Un tipico valore di questo parametro per i nanotubi di carbonio, oscilla fra un minimo di 4 eV ed un massimo di 5 eV [1, 3, 20, 63, 64, 72]. Anche se la corrente emessa può variare di molto a seguito di piccole variazioni di questo parametro,

è anche vero che non si ci aspetta lo stesso comportamento per l'effetto di carica spaziale. Si è deciso per questo motivo di utilizzare il valore medio (4.5 eV) senza preoccuparsi troppo dell'influenza di questa scelta. In ogni caso è bene almeno capire in che modo il valore della funzione lavoro possa modificare la comparsa del fenomeno. In particolare, un valore più alto di ϕ comporterebbe un inizio dell'effetto di carica spaziale su densità di corrente maggiori. Infatti in quest'ultimo caso, uno stesso valore di corrente viene ottenuto con un campo elettrico maggiore che ostacola il formarsi della carica spaziale. In ogni caso le differenze attese sono piccole ed alcune prove effettuate impostando la funzione lavoro sui valori di 5 e 4 eV, confermano che la differenza rimane contenuta entro un 10-15%. Un altro parametro da fissare è l'energia degli elettroni emessi che, su considerazioni di base teorica, è stata fissata a 4 eV. Si ritiene infatti che essi vengano emessi da livelli energetici vicini a quelli di Fermi, localizzato attorno al suddetto valore. Dalla figura 3-33, si può apprezzare la fase iniziale dell'emissione quando, cioè, gli elettroni sono stati appena emessi e sono diretti verso l'anodo sotto la forza del campo elettrico. Le traiettorie degli elettroni in blu scuro e blu chiaro indicano la velocità degli elettroni, che aumenta sotto la forza esercitata dal campo elettrico.

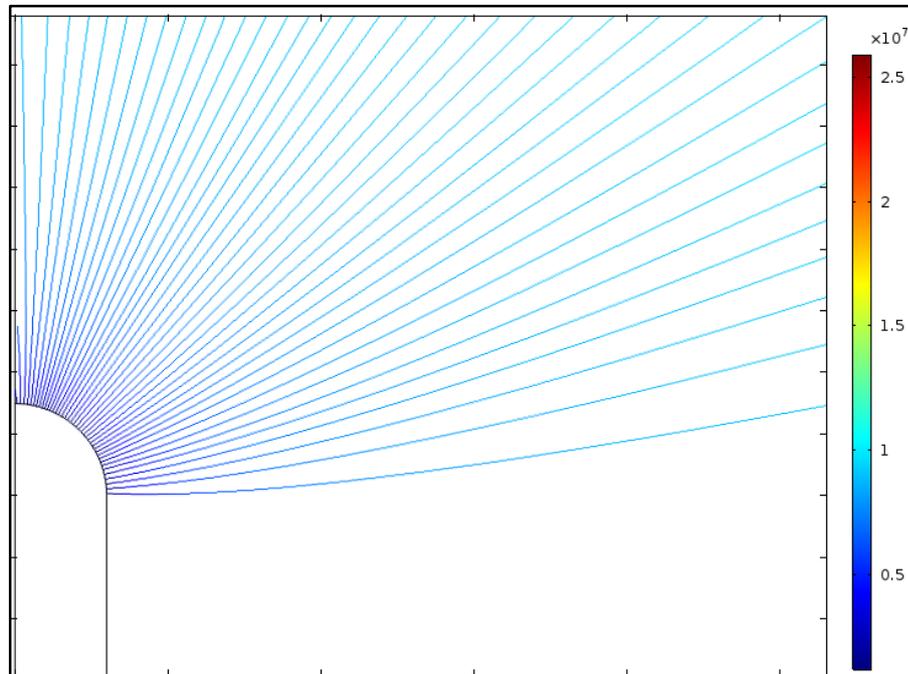


Figura 3-33. Simulazione dell'emissione di corrente da parte di un nanotubo con estremità semisferica durante la fase iniziale. I colori indicano la velocità degli elettroni secondo la scala presente a destra dell'immagine (in m/s). Si vede come la velocità aumenti a causa della forza esercitata dal campo elettrico.

Per realizzare un modello più realistico, si è deciso di rendere la distribuzione della densità di corrente emessa, dipendente dal valore del campo elettrico. Laddove il campo è maggiore più elettroni vengono emessi e maggiore sarà quindi la densità di carica emessa nelle sue immediate vicinanze. Quest'ultima, come si vede dalla figura 3-34, si estende maggiormente per decine di nanometri a partire dalla punta del nanotubo. Ciò è in accordo con quanto ipotizzato da Barbour et. al. [105].

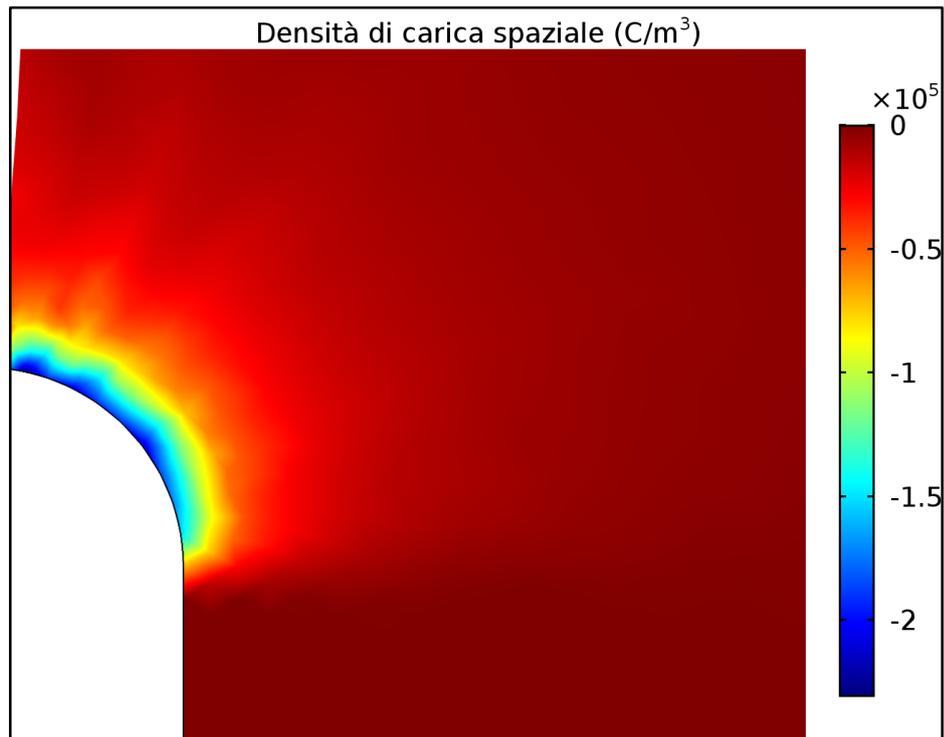


Figura 3-34. Carica spaziale nei pressi dell'estremità del nanotubo in corrispondenza della densità di corrente di equilibrio $J = 9 \cdot 10^7$ A/cm².

Estremità semisferica:

Altezza variabile

Tipicamente la caratterizzazione elettrica di un singolo nanotubo viene eseguita ponendo l'anodo ad una distanza che va dai pochi μm fino a qualche centinaio. In questo caso è fissata a 50 μm . Le prime simulazioni riguardano lo studio dell'effetto di carica spaziale su un nanotubo al variare del suo *aspect-ratio*. In particolare: fissato il raggio sui 30 nm la sua altezza viene cambiata per vedere se i limiti entro cui emerge l'effetto, risultano modificati in qualche modo.

A questo punto si riportano le curve ottenute (fig. 3-35). Esse rappresentano sia l'andamento della densità di corrente F-N ottenuta senza considerare l'effetto di carica spaziale (*FN*), sia le curve ricavate tenendo conto di questo effetto (*space charge limited*

field emission, SCLFE). Il valore critico (J_c) per l'inizio dell'effetto di carica spaziale è circa $5 \cdot 10^6$ A/cm² ed è valido per ogni nanotubo. In corrispondenza di questo valore infatti, la discrepanza con la F-N è appena superiore o pari al 10%. Ciò è visibile dai valori riportati in tabella 3-8, dove sono riportati i risultati (relativi a due dei tre nanotubi) che mostrano la densità di corrente prevista dalla legge di F-N e la discrepanza osservata (espressa in percentuale) considerando l'effetto di carica spaziale. Si può concludere quindi che l'effetto di carica spaziale, quando il raggio è fissato e l'altezza viene fatta variare, è indipendente dall'*aspect-ratio*. Il valore trovato di J_c corrispondente a $5 \cdot 10^6$ A/cm² è in accordo con quelli riportati da altri autori [105, 106].

Tabella 3-8. Densità di corrente prevista dalla F-N e relativa discrepanza legata all'effetto di carica spaziale.

Densità di corrente (A/cm ²) <i>h</i> = 5 μm	Δ(%)	Densità di corrente (A/cm ²) <i>h</i> = 20 μm	Δ(%)
$5.0 \cdot 10^6$	12	$5.0 \cdot 10^6$	10
$1.1 \cdot 10^7$	22	$1.4 \cdot 10^7$	23
$8.4 \cdot 10^7$	52	$8.0 \cdot 10^7$	50
$6.0 \cdot 10^8$	78	$6.1 \cdot 10^8$	79
$2.3 \cdot 10^9$	88	$2.0 \cdot 10^9$	89

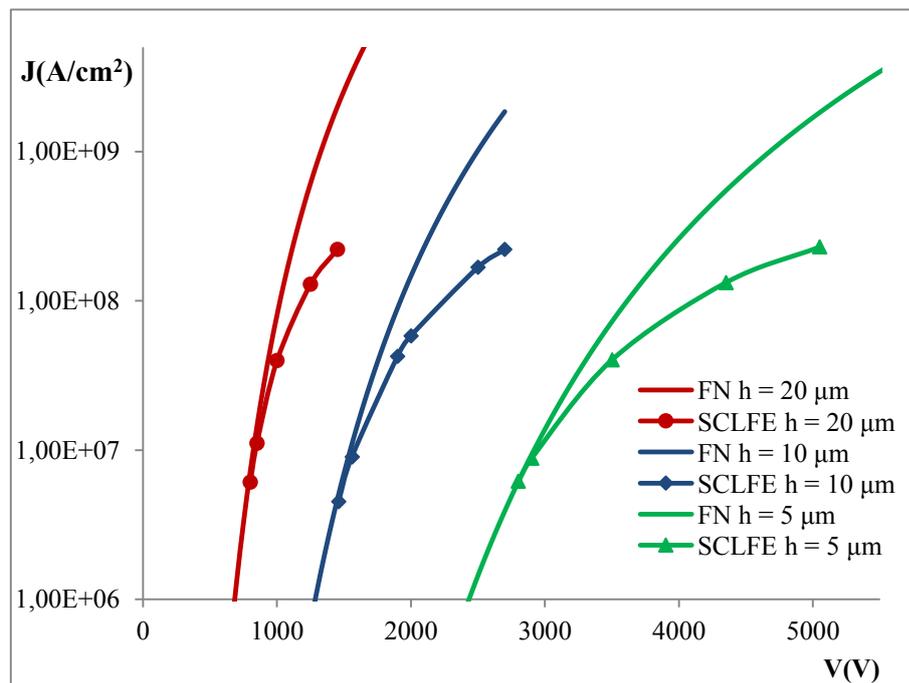


Figura 3-35. Densità di corrente in funzione del potenziale al variare dell'altezza dei nanotubi. Sono riportate le curve calcolate con la legge di FN (FN) e quelle ottenute dalle simulazioni considerando l'effetto di carica spaziale (SCLFE).

Raggio variabile

Contrariamente al caso precedente, ciò che viene modificato di volta in volta ora è il raggio del nanotubo mentre l'altezza rimane fissa su un valore di 10 μm . Non è necessario fare ulteriori precisazioni, la configurazione è la stessa della precedente ed anche il metodo per ricavare le densità di corrente di equilibrio. Dal grafico di figura 3-36, si può apprezzare un certo andamento. Infatti, al diminuire del raggio aumenta la densità di corrente alla quale emerge l'effetto. Questo risultato del resto non è inaspettato se si considerano ad esempio le formule di correzione di Lau. Infatti da queste si vede come al diminuire del raggio della superficie circolare (in 2 D), il fattore di correzione da applicare alla legge di C-L (a cui le curve *SCLFE* tendono) aumenti. Dato il legame geometrico tra la superficie emissiva emisferica di un nanotubo e quella di un catodo circolare, è sensato pensare che anche per i nanotubi valga lo stesso andamento. Fisicamente quanto osservato sembra potersi attribuire alle traiettorie degli elettroni. Quanto più vengono emessi da superfici ridotte, tanto maggiormente si allargano verso l'esterno diminuendo l'effetto di *pile-up* che porta ad un più rapido accumularsi delle cariche nello spazio. In ogni caso per il raggio maggiore testato (200 nm) il fenomeno si manifesta per una densità di corrente che è inferiore del 15/20% rispetto al raggio più piccolo (30 nm) non evidenziando quindi drastici cambiamenti.

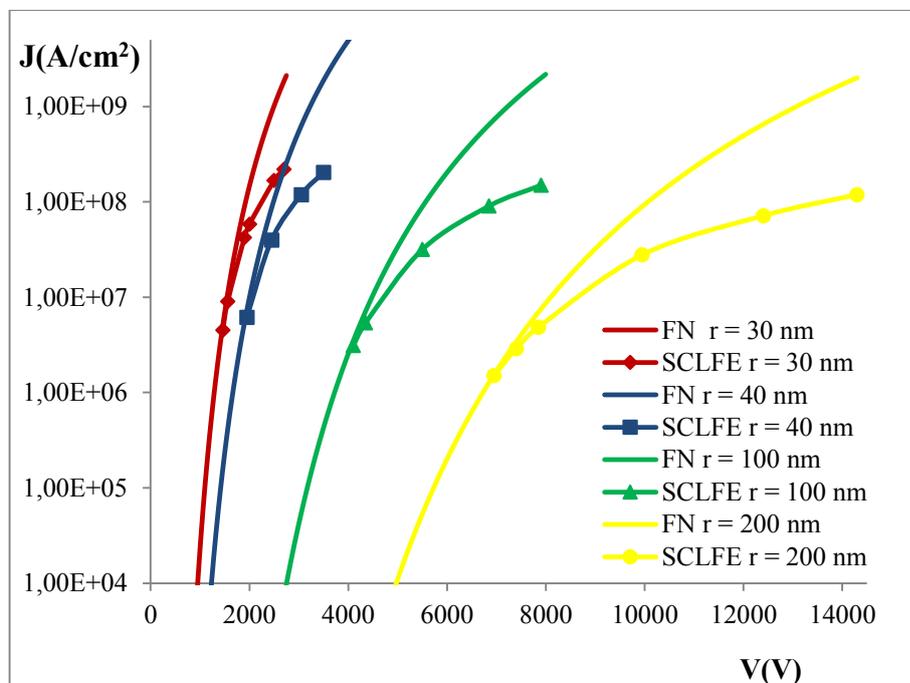


Figura 3-36. Densità di corrente in funzione del potenziale al variare del raggio dei nanotubi. Sono riportate le curve calcolate con la legge di *F-N* (*FN*) e quelle ottenute dalle simulazioni considerando l'effetto di carica spaziale (*SCLFE*).

Variazione Gap

Con quest'ultimo set di simulazioni si conclude lo studio riguardante un singolo nanotubo con punta emisferica. Per completezza si è deciso di indagare l'eventuale dipendenza dell'effetto dal gap inter-elettrodo anche se, dai risultati già acquisiti non si ci aspetta una differenza sensibile. Per questo motivo vengono riportati solo due casi differenti e relativi rispettivamente ad un gap D pari a 50 e 100 μm . Il nanotubo ha sempre un'altezza di 10 μm mentre il raggio è fissato su un valore di 30 nm. Dai risultati ottenuti e mostrati in figura 3-37, non si osserva nessuna variazione significativa. Si conclude che per i valori studiati non c'è alcun effetto rilevante. Non si esclude che la situazione possa variare nel caso in cui il gap venga ridotto drasticamente arrivando nell'ordine di distanze nanometriche. Un'ultima precisazione è doverosa. Queste simulazioni considerano un tipo di carica spaziale legata alla corrente emessa. Un altro tipo di carica spaziale invece dipende dalla ionizzazione delle specie gassose presente nell'ambiente dove avviene l'emissione. In quest'ultimo caso le particelle, ionizzandosi, migrano verso le punte dei nanotubi ed inducono un ulteriore campo elettrico che si traduce in un aumento della corrente. Si può parlare di un aumento apparente di β . In questo caso il gap avrebbe un ruolo determinante in quanto maggiore diventa e maggiore è la quantità di molecole che possono essere ionizzate. A livello probabilistico aumenta l'influenza del fenomeno di carica spaziale "dinamico". Ma ciò non riguarda il tipo di fenomeno che si vuole studiare invece in questo capitolo.

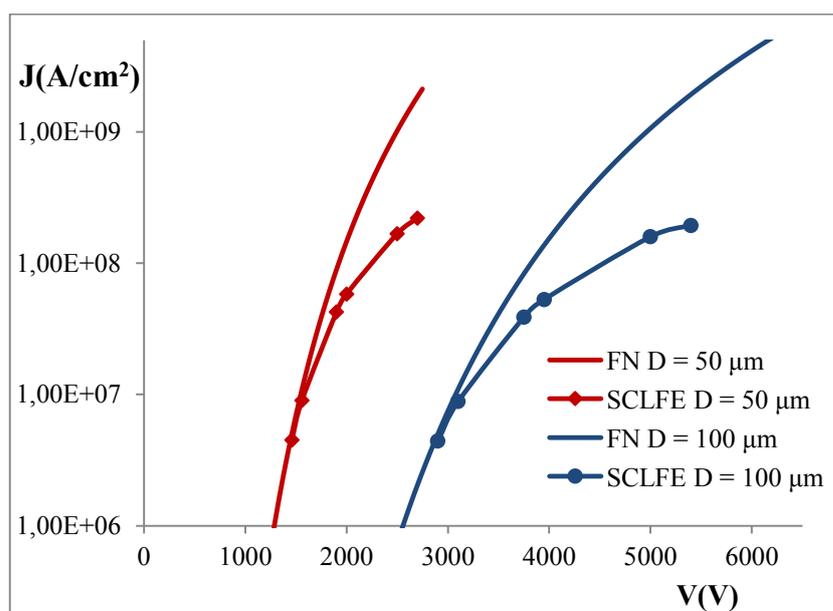


Figura 3-37. Densità di corrente in funzione del potenziale al variare del gap inter-elettrodo D . Sono riportate le curve calcolate con la legge di $F-N$ (FN) e quelle ottenute dalle simulazioni considerando l'effetto di carica spaziale ($SCLFE$).

Estremità toroidale

Non sempre i nanotubi, come quelli prodotti da CVD assistita da catalizzatore, hanno un'estremità chiusa. Un'eccezione a questa situazione è rappresentata per esempio da nanotubi con estremità toroidale. Per modellarli è necessario scegliere il valore dei due raggi (interno ed esterno) che determinano automaticamente lo spessore del nanotubo. In questo caso, data la criticità della forma del nanotubo aperto, che presenta un raggio di curvatura inferiore ed una superficie più impegnativa dal punto di vista computazionale, si è deciso di analizzare solo un tipo di nanotubo per avere un confronto con uno dei nanotubi con estremità chiusa. L'intento è quello di capire se, anche questo tipo di emettitore, si allinea al comportamento già visto nei paragrafi precedenti. In effetti, da come si vede in figura 3-38, le variazioni del 4-5% riscontrate tra nanotubo con punta semisferica e toroidale circa l'effetto di carica spaziale, rientrano tra gli errori di simulazione previsti. L'unica differenza è nella densità di corrente emessa che, per un nanotubo toroidale con un raggio esterno di 30 nm ed una spessore di 10 nm, è maggiore rispetto a quella di un nanotubo con punta semisferica a causa del suo β più elevato. In realtà una superficie emissiva aperta come quella di un nanotubo toroidale può presentare delle condizioni sfavorevoli all'emissione come ad esempio una funzione lavoro maggiore.

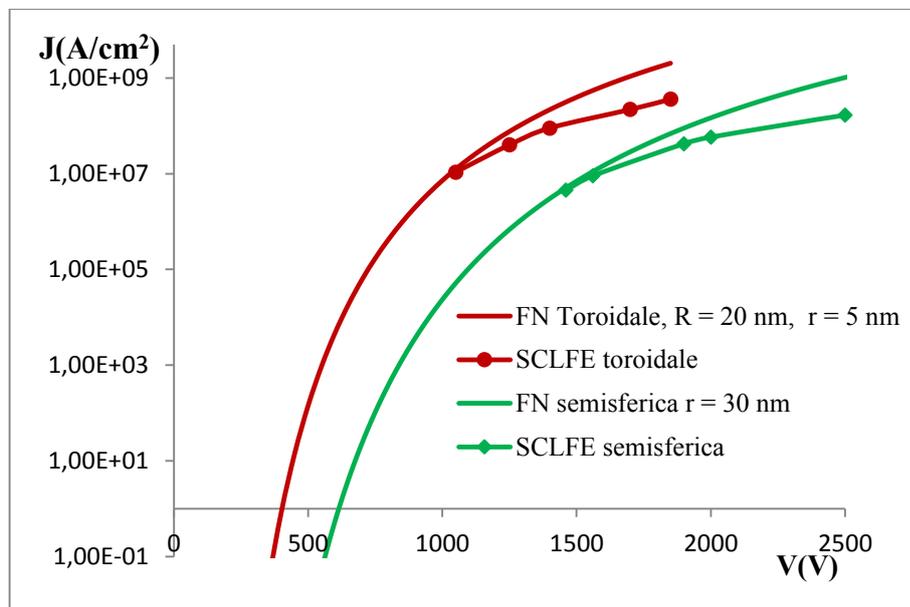


Figura 3-38. Densità di corrente in funzione del potenziale. Sono riportate le curve calcolate con la legge di F-N e quelle ottenute dalle simulazioni considerando l'effetto di carica spaziale (SCLFE) sia per un nanotubo con estremità toroidale che per uno con estremità semisferica

Per concludere, si mostra l'area (fig. 3-39) dove prevalentemente si addensa la carica spaziale quando la densità di corrente di equilibrio è $J = 2.0 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$. Ricordando la distribuzione del campo elettrico sulla sua punta (fig. 3-10), si capisce perché essa sia maggiore sulla parte esterna del toroide.

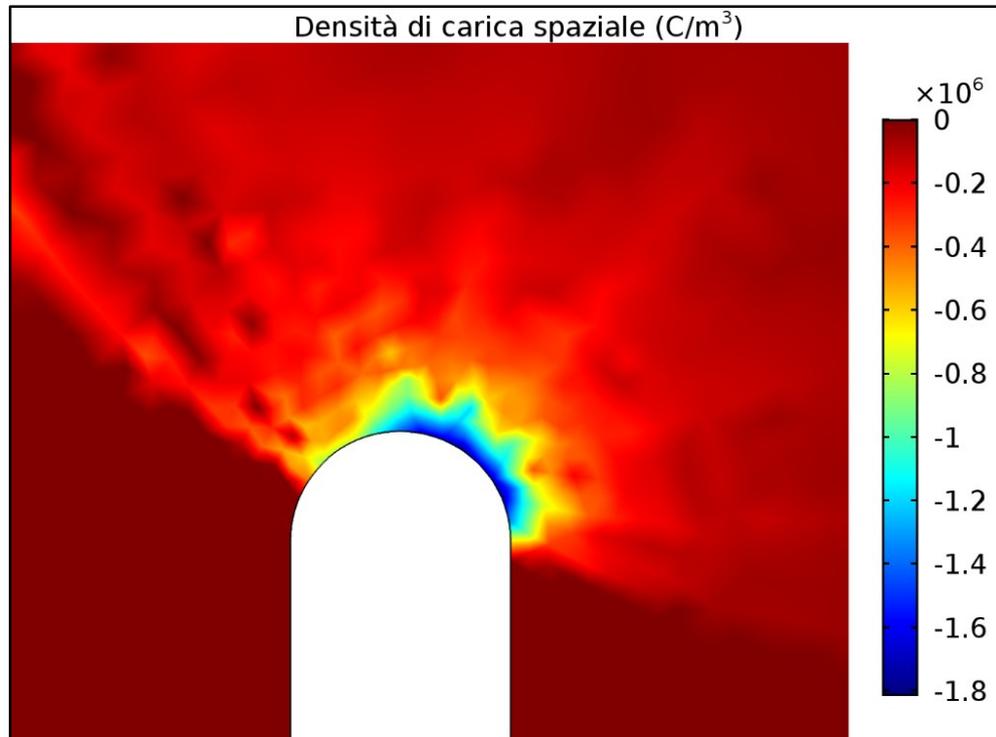


Figura 3-39. Immagine illustrativa della formazione di carica spaziale su metà del profilo di una superficie toroidale quando la densità di corrente di equilibrio è $J = 2.0 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$.

Due nanotubi

In questa ultima parte, si è cercato di capire se è possibile un'interazione fra le cariche spaziali di due nanotubi vicini tra loro. Sfortunatamente in queste circostanze non è possibile utilizzare un modello 2D assialsimmetrico in quanto si perde questo vantaggio di tipo geometrico. Infatti aggiungere un secondo nanotubo a lato di quello centrale produrrebbe in una geometria 3D un nanotubo centrale con intorno un toroide. E' necessario realizzare un modello 3D. Data la complessità computazionale del problema, è stato analizzato un singolo caso che riguarda la presenza di due nanotubi con uguali caratteristiche. Data l'indipendenza dell'effetto di carica spaziale dall'altezza dei nanotubi, questo parametro è stato fissato sui $5 \mu\text{m}$ per ridurre il peso computazionale senza però allontanarsi troppo da una situazione realistica; il raggio è stato fissato invece sui 30 nm . Il gap è stato impostato su un valore di $20 \mu\text{m}$. La distanza tra i centri dei nanotubi è di 100 nm e rappresenta una situazione molto verosimile riscontrata anche nella tipologia di campioni analizzati nel capitolo 4.

I due nanotubi devono essere di pari altezza per la ragione spiegata di seguito. Lo studio infatti, lascia all'utente decidere i valori di corrente iniziale emessa dai due nanotubi per poi verificare, se il valore scelto soddisfa la condizione di equilibrio. Se i due nanotubi sono nelle stesse condizioni (stesso β , stesse condizioni al contorno), la densità di corrente di equilibrio presumibilmente è la stessa per entrambi. Se così non fosse però, bisognerebbe trovare dei valori di corrente diversi per i due nanotubi e tali da instaurare una situazione di equilibrio. In questo caso le coppie di valori tali da soddisfare questa richiesta potrebbero essere molteplici; si perde l'univocità e la soluzione diventa arbitraria. In ogni caso questa limitazione non è particolarmente grave perché se i nanotubi avessero altezza diversa, è molto probabile che quello dei due più basso (anche di poco) avendo un β minore emetta correnti anche sensibilmente inferiori. In questo modo non avrebbe modo di contribuire all'effetto di carica spaziale del nanotubo più alto. Alcune fasi della simulazione sono riportate in figura 3-40 e 3-41. L'emissione di elettroni da parte di entrambi i nanotubi, viene mostrata prima da un'angolazione dall'alto (fig. 3-40) e successivamente in un ingrandimento sulla zona delle due punte (fig. 3-41). L'ultima immagine (fig. 3-42) rappresenta invece l'addensarsi di cariche in prossimità delle punte per un valore specifico della densità di corrente di equilibrio emessa e pari a $J = 1.2 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$.

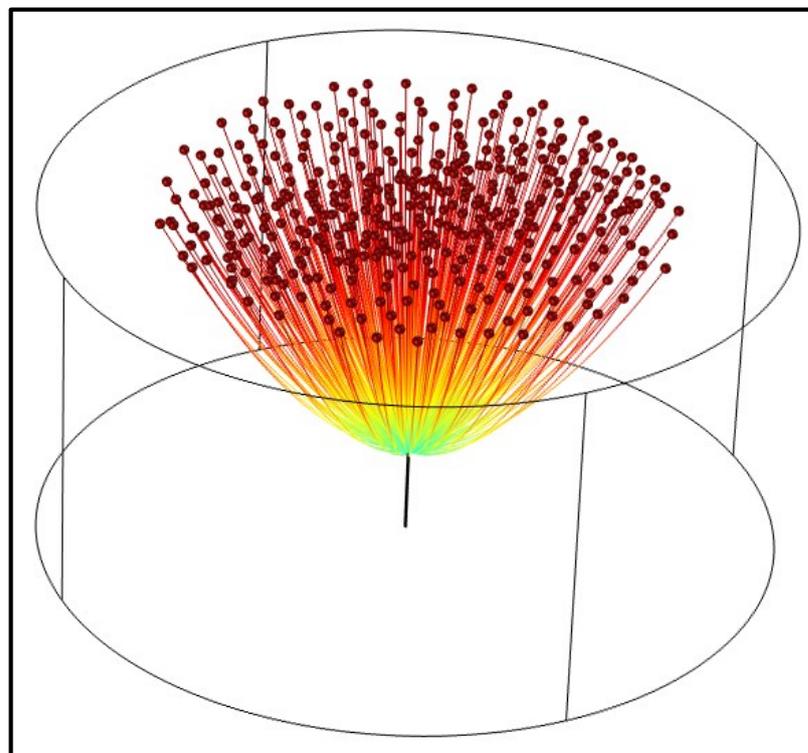


Figura 3-40. vista da una certa angolazione del dominio di simulazione e delle traiettorie delle particelle.

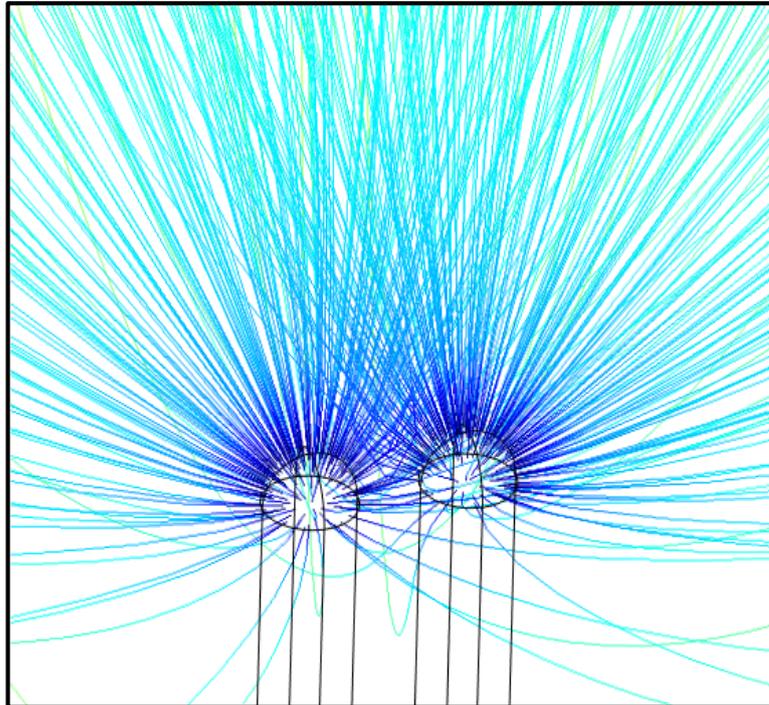


Figura 3-41. Simulazione dell'emissione vista da un ingrandimento nell'area delle punte dei due nanotubi

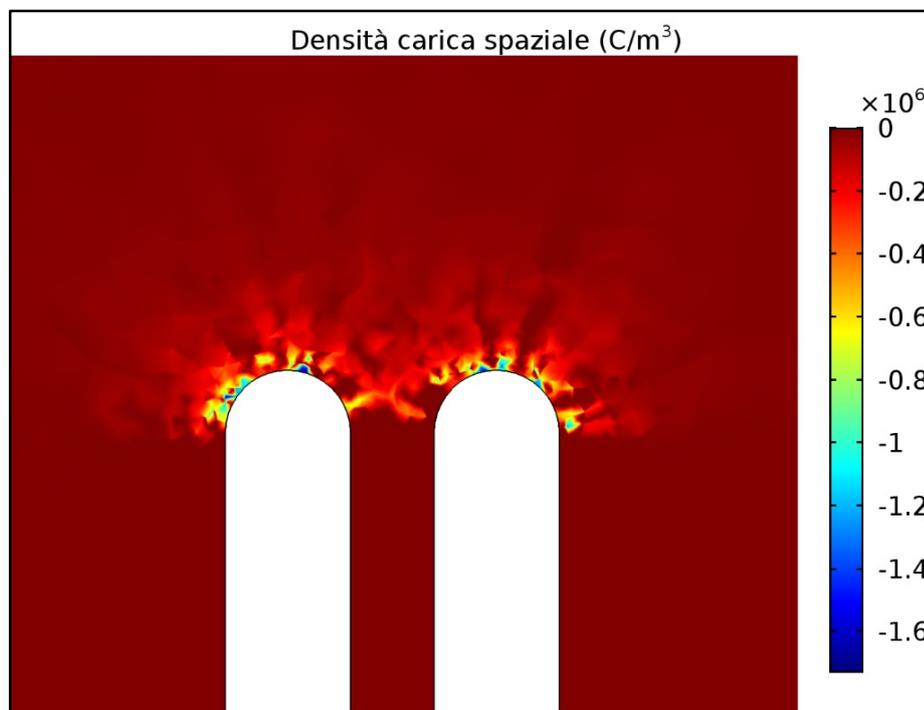


Figura 3-42. Grafico della sezione trasversale dei due nanotubi e relativo alla densità di carica spaziale corrispondente ad un valore di equilibrio della densità di corrente $J = 1.2 \cdot 10^8 \text{ A/cm}^2$.

Dato l'ingente tempo necessario per una singola simulazione (circa 8 ore) sono stati ricavati solo due punti per individuare l'andamento dell'effetto della carica spaziale. I risultati in tabella 3-9 rappresentano la discrepanza (seconda e quarta colonna) rispetto alla

densità prevista dalla F-N (prima e terza colonna), sia nel caso di un unico nanotubo che quello in cui ne sono presenti due vicini. Questi valori evidenziano che le nubi elettroniche, anche se i nanotubi sono molto vicini tra loro (100 nm distanza centro-centro), non hanno una relazione tale da modificare sensibilmente la situazione rispetto al nanotubo isolato. Ciò è evidente anche dalla figura 3-42, dove si vede come le cariche spaziali non si estendono abbastanza da potersi influenzare.

Tabella 3-9. Valori di densità di corrente prevista dalla F-N e relativa discrepanza osservata considerando l'effetto di carica spaziale nel caso di 1 (seconda colonna) e di 2 nanotubi vicini (quarta colonna).

1 CNT (A/cm²)	Δ(%)	2 CNT*(A/cm²)	Δ(%)
1.7 · 10 ⁷	22	1.7 · 10 ⁷	26
6.0 · 10 ⁸	78	6.2 · 10 ⁸	81

**la densità di carica è da intendersi per ogni nanotubo*

4 Analisi del campione sperimentale

In questo capitolo vengono presentate le curve sperimentali relative ad una tipologia di campione realizzato in collaborazione tra INFN e CNR di Bologna nell'ambito del progetto RADIOPORT_LAB. Lo scopo della ricerca è sondare il possibile impiego di un dispositivo a base di nanotubi di carbonio come sorgente di elettroni per un tubo a raggi-X. Dalle curve sperimentali relative ad un campione è possibile condurre un'analisi dati per ricavare alcuni parametri caratterizzanti come, ad esempio, il fattore di intensificazione β . L'intento è ottenere, mediante lo strumento simulativo, ulteriori informazioni sui nanotubi di carbonio e sul processo di emissione per effetto di campo che li vede coinvolti. Dopo questa fase è stato possibile indagare anche su alcune delle possibili cause dell'effetto di saturazione evidenziato nelle curve I-V relative al campione in esame.

4.1 Caratteristiche morfologiche

La tipologia di campione analizzato in questo capitolo viene sintetizzato mediante la tecnica della *chemical-vapour-deposition* (CVD). Si tratta di nanotubi di carbonio cresciuti su un substrato di silicio (12 mm^2) con drogaggio tipo-n mediante arsenico, e altamente conduttivo ($\rho < 0.005 \Omega\cdot\text{cm}$), in un *template* di allumina alto $2\text{-}3 \mu\text{m}$ (fig. 4-1, sopra). I pori di questa matrice sono approssimativamente disposti in una geometria a nido d'ape ed hanno un diametro che va dai 50 ai 60 nm con un passo di separazione di circa 100 nm . Sul fondo di questi pori sono state depositate per via elettrochimica particelle di catalizzatore (cobalto) per consentire la crescita di nanotubi secondo il processo CVD descritto nel capitolo 1. I nanotubi *multi-wall* così prodotti hanno un diametro vicino a quello dei pori di allumina. L'aspetto del campione ad un'indagine SEM è riportato in figura 4-1. Grazie a questa immagine è possibile intravedere la struttura del film e notare come sia caratterizzato da una certa disomogeneità: le altezze dei nanotubi sono molto variabili e ad una stima morfologica si direbbe compresa fra 5 ed i $20 \mu\text{m}$. Una situazione del genere è piuttosto usuale su film estesi di questo tipo che possono arrivare alla densità limite di 10^{10} CNT/cm^2 , pari alla densità dei pori dell'allumina. Sulla base di queste osservazioni, si ci aspetta che solo una piccola frazione di CNT sia maggiormente coinvolta nel processo di emissione. In particolare, solo quelli con un *aspect-ratio* più elevato relativo ai nanotubi con altezze maggiori e/o raggi ridotti. In effetti, è stato più volte osservato, che a fronte di una densità di nanotubi così elevata, la densità di emettitori si riduce intorno ai $10^3\text{-}10^4 \text{ CNT/cm}^2$

[95]. Uno degli obiettivi di questo capitolo è stimare il numero di nanotubi emettitori, tramite cui è possibile calcolare anche la densità di corrente sostenuta da ognuno di essi. Sulla base dello studio effettuato nel capitolo precedente, è quindi possibile capire se, la densità di corrente così stimata, risulta sufficiente per giustificare la presenza del fenomeno di carica spaziale. Le altre possibili cause (resistenza di contatto, degrado termico) imputabili alla limitazione di corrente, sono indagate mediante un'analisi computazionale.

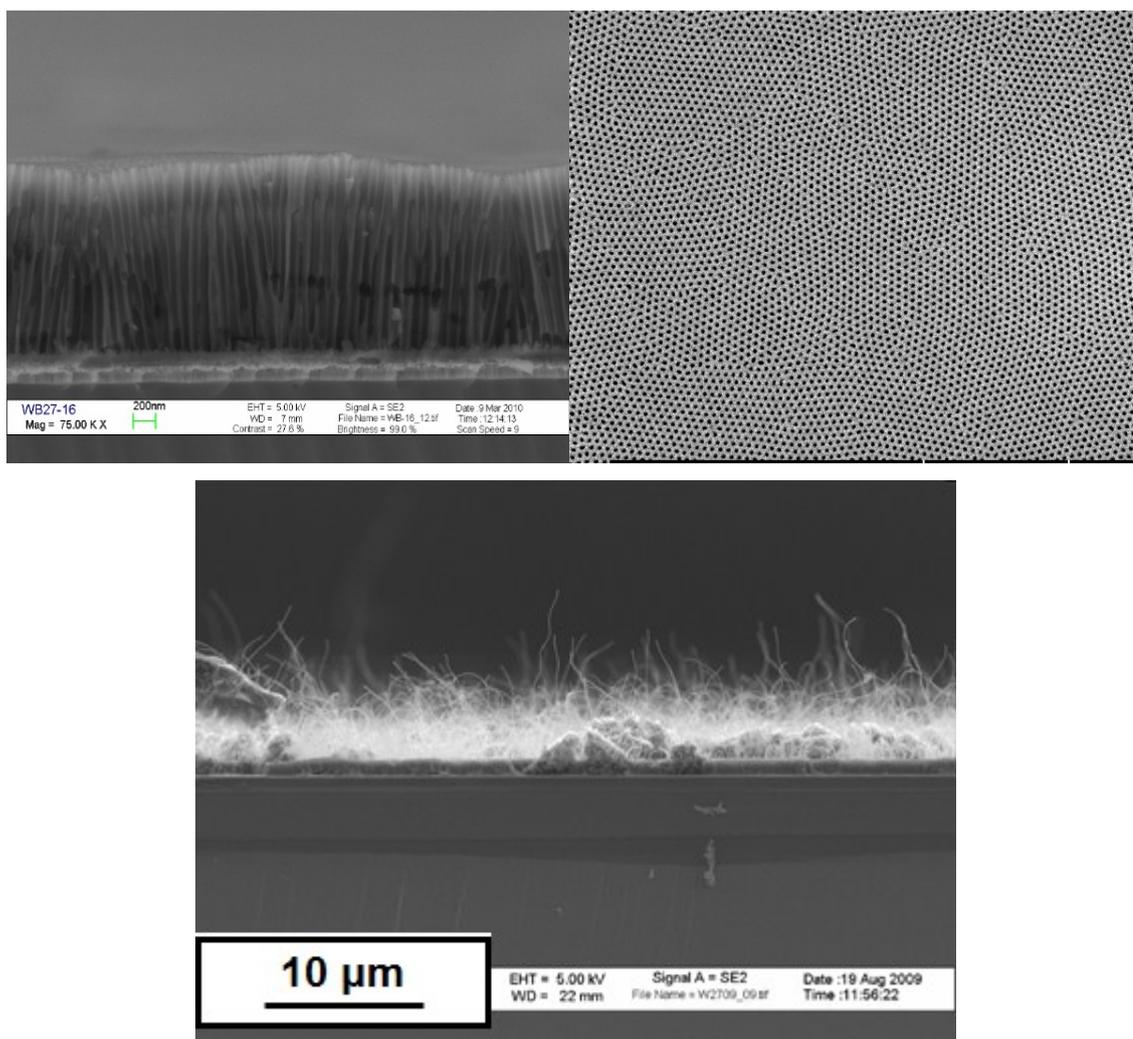


Figura 4-1. Campione di nanotubi di carbonio cresciuti in una matrice di allumina. (Sopra) Sezione trasversale (sinistra) e vista dall'alto (destra) della matrice di allumina; (sotto) Vista laterale del campione: i nanotubi hanno altezze molto disomogenee ed arrivano fino a 20 µm di lunghezza.

4.2 Analisi dati ed approccio computazionale-simulativo

Il set-up sperimentale per l'estrazione delle correnti dal campione prevede l'utilizzo di un anodo planare posizionato a 150 µm dal campione mediante dei distanziatori isolanti. Questa configurazione permette di misurare le caratteristiche emissive globali dei campioni in esame, in quanto ne sonda aree estese (~3 mm²). Il primo passo da effettuare consiste in

un'analisi dati delle curve I-V ottenute (fig. 4-2), ognuna delle quali si riferisce a quattro aree diverse del campione (A₁₈-A₁₉-A₂₀-A₂₁). Prima di descrivere come sia stata condotta l'analisi, è doveroso commentare il loro andamento. Nel capitolo 2 si è detto che uno dei fattori di merito che meglio esprime le proprietà di un dispositivo di questo tipo, è il campo elettrico di *turn on* (E_{on}). Si ricorda che questo parametro indica il campo elettrico da applicare per ottenere una densità di corrente pari a $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. Dal grafico si vede che, per il campione in esame, questo valore è compreso fra 2.6 e $3 \text{ V}/\mu\text{m}$; un valore che rientra negli standard per il tipo di dispositivo considerato. Un altro commento che interessa da vicino lo scopo di questo capitolo è l'evidente limitazione di corrente riscontrata nella parte alta delle curve. Più precisamente, l'effetto sembra emergere intorno a campi di $4 \text{ V}/\mu\text{m}$.

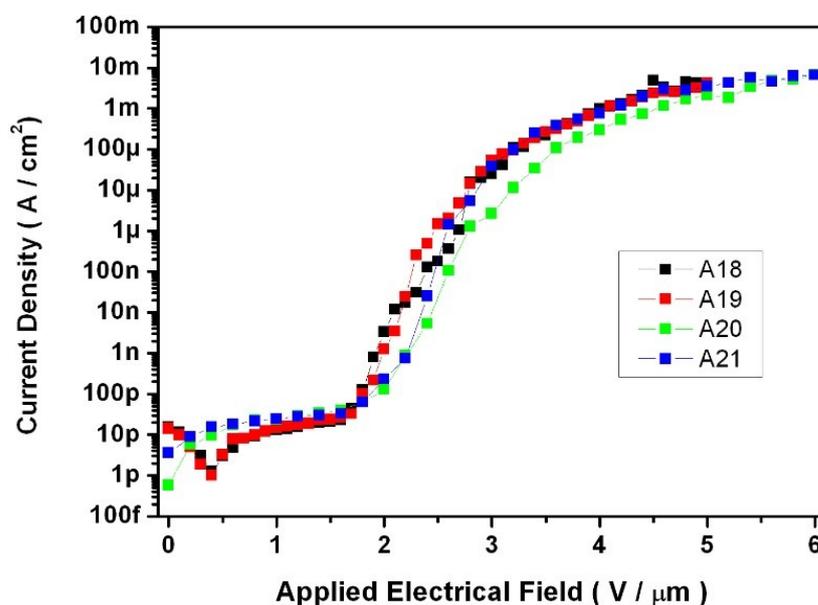


Figura 4-2. Densità di corrente in funzione del campo elettrico applicato. Sono riportate le curve corrispondenti a quattro aree (ciascuna di 3 mm^2) diverse del campione.

Ciò che si vuole fare in questo capitolo e con quale approccio s'intende affrontare il problema, può essere riassunto in questo modo:

1. Calcolo di β (analisi dati-simulativo);
2. Stima delle proprietà geometriche, del numero dei nanotubi emettitori e valutazione dell'effetto di carica spaziale (simulativa);
3. Stima della resistenza equivalente di contatto (computazionale);
4. Analisi termica (computazionale);

Calcolo di β ed effetto di carica spaziale

Durante l'analisi dati, si è deciso di considerare la curva sperimentale ricavata dalla media delle quattro curve riportate in fig. 4-2. Da questa, è utile stimare il parametro β che caratterizza le proprietà elettriche dei nanotubi emettitori. Lo scopo successivo è trovare il nanotubo corrispondente a questo β tramite una serie di simulazioni. Alla base di questa operazione sussiste un'ipotesi ben precisa: gli emettitori si trovano a distanze reciproche molto elevate e superiori a 3-4 volte la loro altezza. L'interazione elettrostatica diventa quindi trascurabile se non del tutto nulla. In questo modo il valore di β ricavato dalle simulazioni è direttamente confrontabile con quello estrapolato dal fit sui dati sperimentali, senza dover considerare alcun fenomeno di schermatura elettrostatica. Questa ipotesi, giustificata a conclusione dell'analisi, è ragionevole in quanto si ci aspetta che solo una densità molto bassa (10^3 - 10^4 su circa 10^9 - 10^{10} CNT/cm²) di nanotubi estremamente più alti dei loro vicini, sia primariamente coinvolta nel processo di emissione.

Come spiegato nel secondo capitolo, un metodo utilizzato per estrapolare β , consiste nel graficare il plot Fowler–Nordheim ($\ln(I/E^2)Vs(1/E)$). Da questo grafico, ricavando la pendenza, è possibile stimare sia il fattore β che un parametro connesso all'area del catodo effettivamente coinvolta nell'emissione e qui definito come A_{emiss} . Tra le diverse espressioni della legge di F-N utilizzabili per effettuare il fit, si è deciso di impiegare nuovamente quella fornita da Bonard (eq. 3.1) [53] riportata di seguito per comodità:

$$J(E) = \frac{AE^2}{\phi} \cdot e^{\frac{C}{\sqrt{\phi}}} \cdot e^{\left[\frac{-B\phi^{3/2}}{E}\right]} \quad (4.1)$$

Prima però è necessario stabilire l'entità della funzione lavoro, da cui dipende la stima di β e quindi, anche delle caratteristiche geometriche dei nanotubi coinvolti nell'emissione. In genere il suo valore è compreso tra un valore che va da 4 fino a 5 eV. Inizialmente si è optato per il punto medio di questo intervallo pari a 4.5 eV. Dopo le prime simulazioni, si è deciso di abbassare il suo valore a 4 eV per migliorare l'accordo con la situazione sperimentale. Infatti, il nanotubo relativo al valore di β stimato inserendo $\phi = 4.5$ eV nella 4.1, possedeva caratteristiche geometriche piuttosto dissimili da quelle attese, presentando un raggio particolarmente ridotto e/o un'altezza troppo elevata. Riducendo il valore della funzione lavoro, il β stimato dal fit risulta inferiore, ed il nanotubo corrispondente diventa più simile a quelli osservati sul campione. Esso rappresenta tutti i CNT che grazie al loro elevato *aspect-ratio*, emettono una corrente per effetto di campo significativamente

maggiore rispetto a quella dei rimanenti nanotubi. Dividendo la corrente emessa dall'intero film di nanotubi (I_{tot}) per quella del singolo nanotubo (I_{CNT}) individuato al passo precedente, si ottiene una stima del numero totale di emettitori. Dividendo invece la corrente del singolo nanotubo per la superficie della sua punta emisferica, si ricava la densità di corrente sostenuta da ogni CNT. Al termine di questa prima analisi si è in possesso delle informazioni necessarie per discutere circa la presenza di un effetto di carica spaziale.

Resistenza equivalente di contatto

Viene ora descritto un approccio computazionale indirizzato alla stima del valore della resistenza equivalente di contatto (R_{eq}) presente in serie agli emettitori. Il suo valore equivalente deriva dalla serie di più interfacce caratterizzate da elementi resistivi differenti che sono: resistenza substrato-catalizzatore, resistenza catalizzatore-nanotubo e resistenza intrinseca del nanotubo. A sua volta il substrato contiene una interfaccia costituita da un film di niobio evaporato su silicio. Tra queste, l'interfaccia più influente è probabilmente quella presente tra catalizzatore e substrato. Per considerare questo effetto di resistenza equivalente è necessario risolvere il seguente sistema di equazioni:

$$\begin{cases} U = R_{eq} I_{FN} \\ I_{FN}(V_{eff}) = I_{FN}(V - U) \end{cases} \quad (4.2)$$

che comprende oltre alla legge di F-N (seconda equazione), anche la caduta di potenziale legata alla resistenza (prima equazione). Impiegando un algoritmo di risoluzione numerica basato sul metodo di Newton, è stata ricavata una stima della resistenza equivalente R_{eq} che produce l'accordo migliore con le curve I-V sperimentali.

Analisi termica

Si passa ora all'analisi termica per verificare la presenza di un riscaldamento critico del nanotubo in corrispondenza di elevati valori di corrente emessa. Una situazione del genere può portare all'evaporazione del nanotubo (a partire dalla sua punta) che, a sua volta, implica una riduzione dell'*aspect-ratio* e quindi di β . Come conseguenza è possibile osservare una limitazione della corrente emessa.

Per studiare il suo comportamento termico, il nanotubo viene trattato come un semplice resistore mono-dimensionale (ragionevole in quanto i nanotubi *multi-wall*, sintetizzati mediante CVD, presentano un certo grado di difetti reticolari che impediscono

l'emissione balistica) di lunghezza h , in contatto alla sua base con un elemento in grado di mantenere la temperatura costante e pari a quella ambiente (*sink*). L'equazione che descrive il campo di temperatura (coordinata x), indipendente dal tempo, in regime stazionario, appropriata per questo studio, è la seguente [53, 124]:

$$kA \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} dx - 2\pi r dx \sigma (T^4 - T_0^4) + dRI^2 = 0 \quad (4.3)$$

dove k è la conduttività termica, A è la sezione, r il raggio esterno del nanotubo, σ è la costante di Stefan-Boltzmann (assumendo l'emissività pari ad 1), T_0 è la temperatura ambiente, dR è la resistenza d'elemento infinitesimo dx , ed I è la corrente emessa dal nanotubo. I primi due termini dell'espressione 4.3 costituiscono rispettivamente la perdita di calore per conduzione con il substrato e quella per irraggiamento; il terzo termine rappresenta invece la sorgente di calore. Come si vede, i primi due termini dipendono sia dalle dimensioni geometriche che dalle proprietà termiche del nanotubo da modellizzare. A tal proposito c'è da dire che nella realtà sia k che R dipenderanno dalla temperatura. Nel caso della resistenza intrinseca dei nanotubi, solo uno studio sperimentale mirato sarebbe in grado di fornire i parametri necessari (α_t , β_t) per caratterizzare il suo andamento in funzione della temperatura [20]:

$$R(T) = R_0(1 - \alpha_t T + \beta_t T^{3/2}) \quad (4.4)$$

A complicare ulteriormente questa situazione ci sarebbe una dipendenza di questi parametri anche dalla posizione del nanotubo, giacché durante l'emissione è presente un certo gradiente termico. Escludendo questo tipo di dipendenze i valori più attendibili per queste grandezze fisiche sono stati ricavati da studi di letteratura validi per nanotubi *multi-wall*, sintetizzati con CVD. L'equazione precedente (4.3) ha una soluzione analitica molto utile:

$$T(x) = T_0 \frac{RI^2}{kA} x - \frac{RI^2}{2kAL} x^2 \quad (4.5)$$

Dove L è la lunghezza del nanotubo, da cui:

$$T(L) - T_0 \equiv \Delta T_A = \frac{RL}{2kA} I^2 = \frac{\rho}{2k} \left(\frac{LI}{A}\right)^2 = \frac{\rho}{2k} \frac{L^2 I^2}{\pi^2 r^4} \quad (4.6)$$

Quest'ultima formula (4.6), pone l'accento sulle proprietà intrinseche del nanotubo e si ricava sostituendo $R = \rho L/A$, dove ρ è la resistività. E' bene puntualizzare che si può ricorrere a questa equazione per una stima semi-quantitativa delle temperature in gioco, ma come si è

visto un'analisi più realistica risulta molto più complessa. Al termine di questa analisi, può essere discussa anche l'eventuale rilascio di adsorbati dalla superficie emissiva dei nanotubi.

4.2.1 Risultati

Stima di β

Oltre alla curva sperimentale ottenuta dalla media delle quattro mostrate nella fig. 4-2, viene riportato anche il plot F-N (fig. 4-3). In questa fase è importante decidere quali punti utilizzare per ricavare β e l'area di emissione del catodo (A_{emiss}). Infatti guardando il secondo grafico (fig. 4-3, sotto) si nota esplicitamente una doppia pendenza, la seconda legata all'esistenza del fenomeno di saturazione. Per minimizzare la sua influenza, è stata considerata solo la prima parte delle caratteristiche. Ricordando la legge di Fowler-Nordheim (4.1), è possibile stimare sia β che A_{emiss} , dai parametri estrapolati tramite un fit lineare (formule 4.7 - 4.8). I risultati sono riportati in tabella 4-1 con i relativi errori.

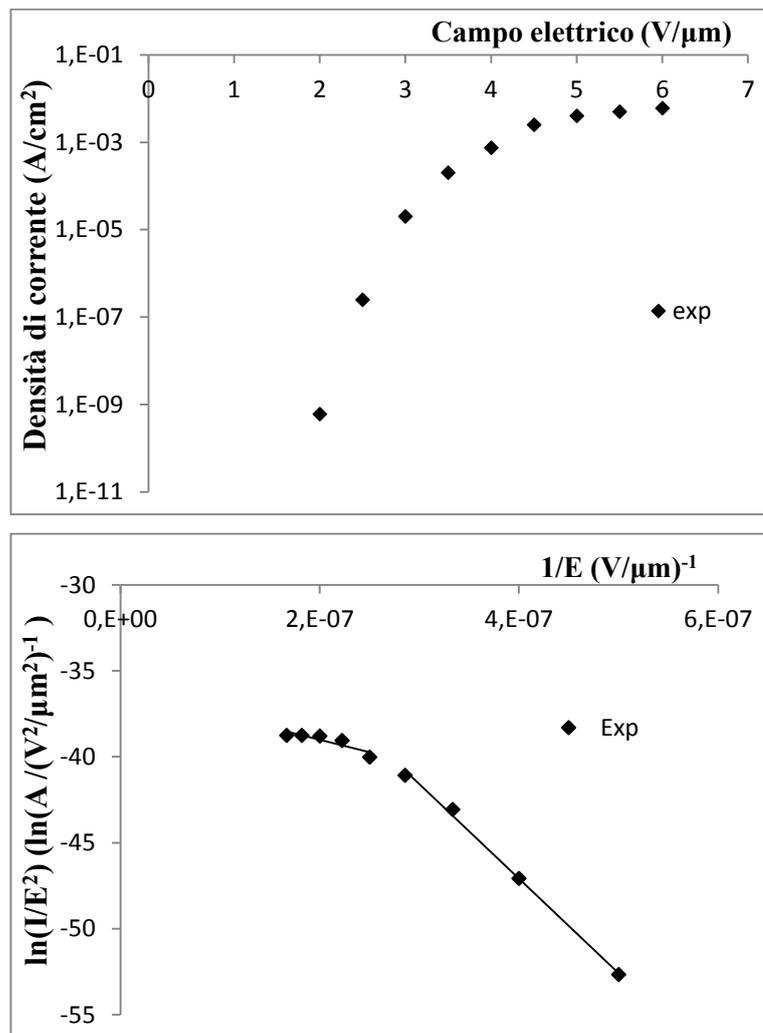


Figura 4-3. (Sopra). Densità di corrente in funzione del campo elettrico applicato. (Sotto) Plot di F-N e relativo fit. Si riportano entrambi i fit sulla parte superiore ed inferiore delle caratteristiche per evidenziare la doppia pendenza.

$$\beta = -\frac{B\phi^{3/2}}{P} \quad (4.7)$$

$$A_{emiss} = \frac{\phi e^{\left(1 - \frac{c}{\sqrt{\phi}}\right)}}{(A\beta^2)} \quad (4.8)$$

<i>Intercetta (I) (A V⁻² m²)</i>	<i>Pendenza (P) (V m⁻¹)</i>	<i>β</i>	<i>$A_{emiss} (m^2)$</i>
-25±1	5.5·10 ⁷ ±0.2·10 ⁷	936±30	(2.2 ± 1.7)·10 ⁻¹³

Tabella 4-1. Parametri estratti dal fit sulla parte inferiore delle caratteristiche riportate in fig. 4.3 e 4-4.

Le incertezze sono state attribuite utilizzando la formula di propagazione degli errori statistici. Da notare che sull'area emissiva stimata è presente un errore relativo pari all'80%.

Geometria dell'emettitore tipico

Dato il valore di β di 936 ± 30 , in prima approssimazione si potrebbe dire che il rapporto h/r si aggira attorno ad un valore di 1000 che corrisponde, fissando l'altezza sui 25 μm , ad un nanotubo con un raggio di circa 25 nm. Valori che si accordano bene con un'analisi morfologica del campione. Una stima più quantitativa delle caratteristiche geometriche, può essere effettuata cercando, tramite simulazione, l'emettitore tipico del campione. Supponendo che i nanotubi abbiano un'estremità approssimabile ad una superficie semisferica, è infatti possibile cercare quelli corrispondenti al valore di β trovato. Poiché i parametri variabili sono due (altezza e raggio) risulta conveniente fissarne uno. Si è deciso quindi di attribuire un'altezza pari a 25 μm a tutti i nanotubi emettitori anche se da una prima indagine visiva sembrerebbe che essi non eccedano altezze di 20 μm (fig. 4-1). Bisogna però fare alcune precisazioni:

1. L'area sondata con il microscopio è parziale e quindi potrebbero esserci nanotubi con un'altezza maggiore di 25 μm ;
2. I nanotubi sono spesso incurvati e si distendono sotto l'effetto del campo elettrico (fig. 4-4);
3. La presenza di ulteriori rugosità sulla superficie aumenta il fattore β . Quindi nanotubi più bassi possono assumere valori di β maggiori, come se di fatto corrispondessero a nanotubi più alti;

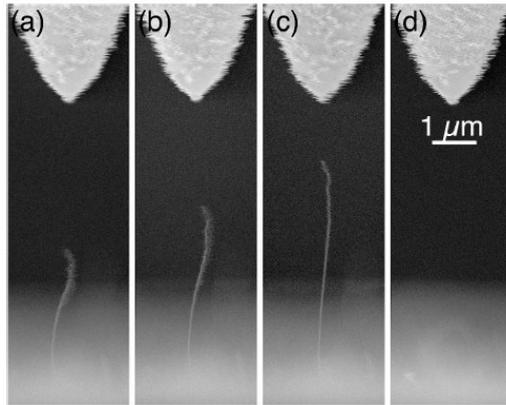
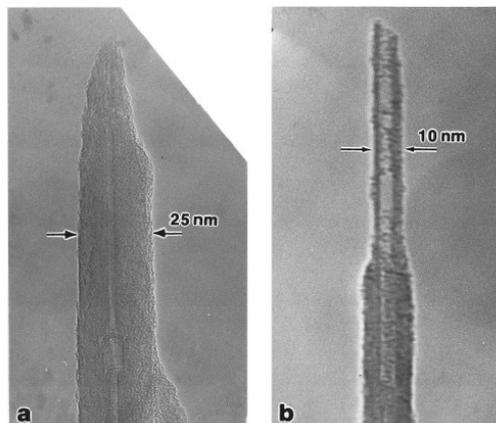


Figure 4-4. Esempio di come un nanotubo possa distendersi sotto l'azione di un campo elettrico [53].

Dopo questa scelta si è quindi deciso di simulare di volta in volta il raggio del nanotubo fino a trovare la geometria dell'emettitore tipico che meglio rappresenta il β misurato. Il raggio del nanotubo così ricavato è pari a 16 nm, un valore inferiore ma non lontano dalle previsioni, che sarebbero di circa 25 nm, ovvero pari al raggio dei pori di allumina. Anche qui però, esistono diversi motivi per giustificare un raggio inferiore a quello atteso:

1. Assottigliamento della punta: spesso la superficie emissiva presenta un raggio ridotto rispetto a quello della base del corpo cilindrico (fig. 4-5, sopra)
2. Riempimento parziale del poro: il nanotubo può essere effettivamente più stretto del poro di allumina entro cui è contenuto (fig. 4-5, sotto);
3. Presenza di protrusioni sulla superficie: l'emissione avviene preferenzialmente dalla superficie della protrusione che ha sicuramente un raggio inferiore rispetto a quello dell'estremità del nanotubo;
4. Presenza di nanotubi con estremità aperta: è sempre possibile che l'emissione avvenga da parte di nanotubi toroidali o con un estremità aperta, in questo caso il raggio di curvatura è inferiore rispetto a quello di una superficie emisferica;



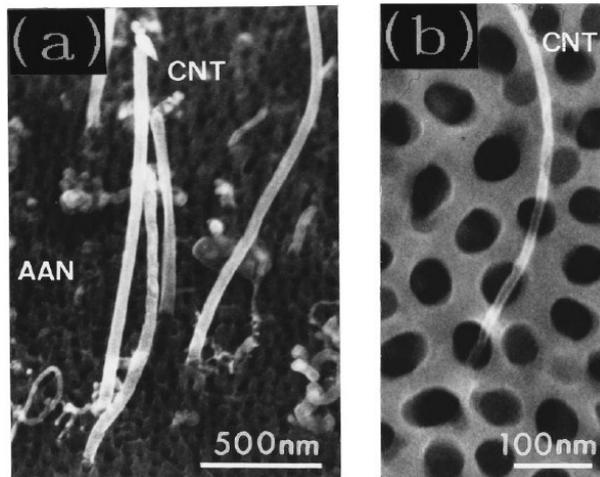


Figure 4-5. (Sopra) Immagini SEM che illustrano l'assottigliarsi di un nanotubo verso l'estremità superiore (a) con punta chiusa e (b) con estremità toroidale [125]. (Sotto) Possibili situazioni riguardanti la crescita del nanotubo che può rispettivamente: (a) occupare tutto lo spazio del poro; (b) riempire solo una sua parte più interna.

Alla luce di questi motivi, un'altezza maggiore o un raggio minore del previsto risultano giustificati entro certi limiti. In definitiva si è giunti ad un valore pari a $25 \mu\text{m}$ per l'altezza e di 16 nm per il raggio. Considerando che β da cui dipende la stima di r , ha errore relativo del 4%, cautelativamente si può attribuire un errore del 10% alla stima finale del raggio che quindi assume un valore di $(16 \pm 2) \text{ nm}$, laddove i pori di allumina hanno invece un raggio di $25\text{-}30 \text{ nm}$.

Calcolo della corrente e del numero di nanotubi

Integrando la F-N (4.1) sulla superficie di emissione del nanotubo individuato nel paragrafo precedente, in corrispondenza di un determinato punto sperimentale ($E = 2 \text{ V}/\mu\text{m}$), si ottiene il valore di corrente equivalente ad un singolo emettitore pari ad $I_{CNT} = 2.3 \cdot 10^{-13} \text{ A}$. Dividendo la corrente totale I_{tot} relativa allo stesso punto sperimentale ($5.4 \cdot 10^{-11} \text{ A}$) per il valore appena trovato, si ottiene il numero di nanotubi emettitori (N_{cnt}). Lo stesso calcolo è stato effettuato su altri due punti sperimentali per arrivare ad una stima media di N_{cnt} (tabella 4.2). Eseguendo una controprova però, ci si è resi conto di una possibile alternativa al procedimento finora illustrato. Dopo aver calcolato la corrente dello stesso nanotubo su tutto il range dei punti sperimentali (da $2 \text{ V}/\mu\text{m}$ fino a $6 \text{ V}/\mu\text{m}$), è stato graficato il plot F-N. Il β ricavato dal fit lineare, è pari a 891, che è inferiore a quello già calcolato (v. tabella 4-1) di 936 ± 30 . In realtà è facile capirne il motivo. Per come è stato calcolato β durante le simulazioni, questo parametro rappresenta l'intensificazione massima sulla punta del

nanotubo. In realtà il valore di intensificazione diminuisce con una certa rapidità spostandosi da questo punto verso l'esterno (fig. 3-5, capitolo 3). Il fattore d'intensificazione effettivo β_{eff} del campo, risulta quindi sicuramente inferiore al β come finora calcolato, in quanto mediato con campi elettrici meno intensi rispetto a quello presente sul punto più alto del nanotubo. A titolo di confronto è utile trovare anche quel nanotubo che abbia un β_{eff} pari a quello stimato dal fit sperimentale. Fissando sempre l'altezza a 25 μm , il raggio di quest'ultimo è ovviamente inferiore a quello precedente ed è pari a 15 ± 1 nm. Per un β_{eff} pari a 936, il corrispondente β massimo è di circa 994. La corrente ricavata nel primo modo sembra quindi una sottostima in quanto relativa ad un nanotubo con un β_{eff} inferiore rispetto a quello ricavato dal fit. Lo stesso non si può dire della corrente relativa al secondo nanotubo, che sembra invece essere una stima più corretta. In ogni caso, si è deciso di considerare entrambi i valori ottenuti per fissare un intervallo di variabilità. La corrente relativa al primo e al secondo metodo sono state considerate rispettivamente l'estremo inferiore I_{inf} (ricavata con β) e quello superiore I_{sup} (ricavata con β_{eff}) del suddetto intervallo. Anche con questo nuovo valore di corrente è stato calcolato la densità di CNT emettitori per unità di superficie (tabella 4-2).

A questo punto si può procedere alla stima della densità di corrente emessa dai singoli nanotubi sia in corrispondenza dell'inizio della saturazione ($E = 4$ V/ μm) che dell'ultimo punto sperimentale ricavato ($E = 6$ V/ μm). Moltiplicando la densità di corrente emessa dal campione in corrispondenza di questi due punti sperimentali per l'area del catodo, è stata ricavata la corrente totale emessa I_{tot} . Dividendo questa corrente per il numero di emettitori si ricava la corrente sostenuta da ogni nanotubo (rispettivamente I_{Sat} ed I_{Max}). Dividendo a sua volta questo valore per la superficie della punta dei singoli nanotubi si ottiene la densità di corrente relativa a ciascun nanotubo (rispettivamente J_{Sat} ed J_{Max}). Tutti i risultati ottenuti sono riportati in tabella 4-2.

Tabella 4 2. Risultati relativi alle caratteristiche dei nanotubi e del campione ottenute tramite simulazione.

	<i>Inf</i>	<i>Sup</i>
<i>Altezza</i> (μm)	25	25
<i>Raggio</i> (nm)	16	15
<i>I_{Sat}</i> (A)	$7.5 \cdot 10^{-8}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$
<i>I_{Max}</i> (A)	$6 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-6}$
<i>N_{CNT}</i> (3mm^2) ⁻¹	900	310
<i>N_{CNT}</i> (cm^2) ⁻¹	$1 \cdot 10^4$	$3.4 \cdot 10^3$
<i>J_{Sat}</i> (A/ cm^2)	$4.8 \cdot 10^3$	$1.6 \cdot 10^4$
<i>J_{Max}</i> (A/ cm^2)	$3.9 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^5$

In primo luogo si può escludere che il campione in esame risenta di un effetto di carica spaziale. In entrambi i casi (*inf* e *sup*) la densità di carica emessa in corrispondenza dell'inizio della saturazione J_{max} , è al di sotto di almeno due ordini di grandezza rispetto al valore critico $J_c = 5 \cdot 10^6$ (A/cm²) trovato nel capitolo precedente. Il margine rimarrebbe ampio pur considerando una superficie di emissione inferiore a quella geometrica (usata in questo caso per semplicità) della punta emisferica. Anche riferendosi alla densità di carica massima emessa J_{Max} in corrispondenza dell'ultimo punto sperimentale acquisito, la densità di corrente è insufficiente per giustificare un inizio dell'effetto di carica spaziale. Un altro risultato da commentare riguarda la densità di emettitori che maggiormente contribuiscono alla corrente integrale misurata. Entrambe le stime (*inf* e *sup*) estrapolate risultano verosimili in quanto i valori di $1 \cdot 10^4$ e di $3.4 \cdot 10^3$ CNT/cm² sono in accordo con quelli attesi per questo tipo di campione e compresi fra 10^3 - 10^4 [20, 95].

A questo punto si possono trarre ulteriori conclusioni. Dopo aver fissato la funzione lavoro su un valore di 4 eV, dal fit dei dati sperimentali è stato ricavato β . Si è quindi cercato il nanotubo tipico, ovvero con geometria corrispondente a questo valore attraverso due metodi differenti. Col primo si mirava ad una corrispondenza fra β stimato dal fit (936 ± 30) ed il β misurato all'apice del nanotubo, con il secondo l'accordo era da ricercarsi a partire da un valore diverso e definito come β effettivo (β_{eff}). Le stime di corrente emessa dal singolo nanotubo (I_{CNT}) che seguono da questi procedimenti diversi sono state messe a confronto. Col primo metodo si ritiene di aver sottostimato questa corrente, pertanto il suo valore è stato considerato come l'estremo inferiore di un intervallo di valori di corrente attribuibili ai CNT. Il valore derivante dal secondo procedimento è stato considerato invece come l'estremo superiore, benché non ci siano motivi per giudicarlo come una sovrastima. Dovendo decidere quale metodo risulta più accurato, la scelta ricade sul secondo. Ad ogni modo, rapportando il valore di corrente totale dell'intero campione a quello dei singoli nanotubi, è stata stimata la densità di possibili emettitori (N_{cnt}) ed è stata ricavata la densità massima di corrente sostenuta dai singoli emettitori.

Un'ultima riflessione riguarda le distanze presenti tra gli emettitori. La distanza intertubo si ricava dalla densità superficiale di emettitori stimata. In questo modo si ottengono distanze pari, rispettivamente per *inf* e *sup*, a circa 200 e 100 μm . Si vede che in entrambi i casi si è lontani dalla condizione di distanza ottimale ($S = h = 25\mu\text{m}$) trovato in questo lavoro o altrove ($1 \leq S \leq 3$) [114-122]. Dagli stessi valori si può giudicare ragionevole l'ipotesi di isolamento: i nanotubi emettitori sono talmente lontani che non esercitano interazioni

elettrostatiche fra di loro. Si può infine osservare che la densità di emettitori dovrebbe aumentare per massimizzare le proprietà emissive del catodo.

Analisi della resistenza equivalente di contatto

Tramite Matlab[®] è stato implementato l'algoritmo di Newton per la risoluzione del sistema di equazioni 4.2 presentato nell'introduzione di questo capitolo. Nella prima equazione è necessario inserire i valori della funzione lavoro, di β e dell'area di emissione A_{emiss} . Al primo parametro è stato attribuito un valore di 4 eV come in precedenza, gli ultimi due sono stati ricavati tramite l'analisi dati. Provando diversi valori della resistenza, è stato trovato un buon accordo in corrispondenza di R_{eq} pari a (400 ± 100) k Ω . In figura 4-6 viene riportata la curva relativa all'andamento teorico, quella sperimentalmente osservata ed il fit ottenuto considerando l'effetto di una resistenza con questo valore.

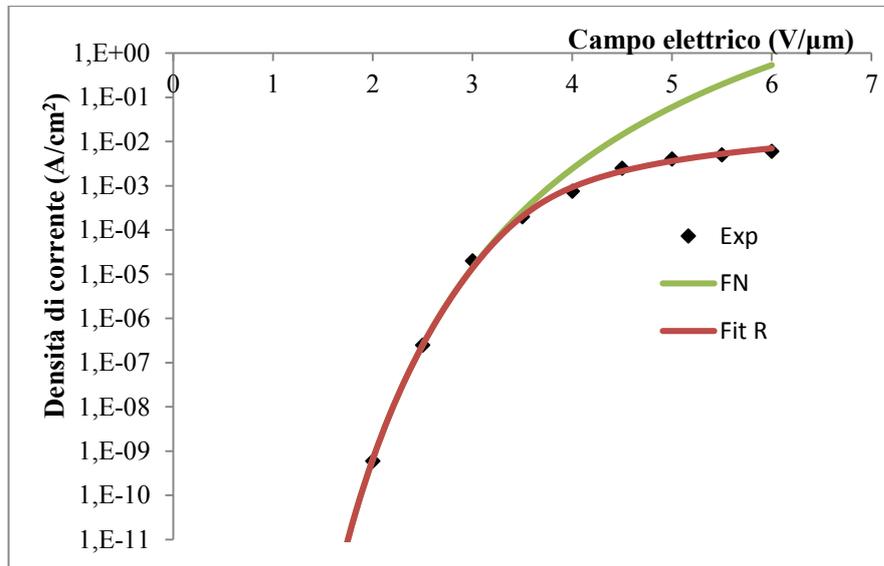


Figura 4-6. Densità di corrente emessa in funzione del campo elettrico applicato. Vengono riportate le curve relative alla densità teorica prevista dalla *F-N* (curva verde), l'andamento sperimentale (scatter) ed il fit ottenuto considerando l'effetto della resistenza in serie *Fit R* (curva rossa).

Il best fit è stato ottenuto minimizzando il polinomio di grado n che interpola la distribuzione di χ^2 relativa a diversi valori della resistenza (fig. 4-7). Più precisamente i passi effettuati sono i seguenti:

1. Calcolo del χ^2 in corrispondenza di diversi valori di R_{eq} ;
2. Fit polinomiale della distribuzione di χ^2 ;
3. Ricerca del minimo del polinomio di best fit;

L'espressione del χ^2 a cui si fa riferimento al punto 1 è la seguente:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{y_i - f(x_i)}{\sigma_i} \right)^2 \quad (4.9)$$

dove y_i ed $f(x_i)$ sono rispettivamente i valori di corrente sperimentalmente misurati e quelli calcolati tramite l'algoritmo di risoluzione numerica, σ_i sono le incertezze relative ai punti y_i . Ipotizzando incertezze uguali tra loro e pari ad 1 su tutti i punti sperimentali, la 4.9 diventa:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N (y_i - f(x_i))^2 \quad (4.10)$$

Calcolando quest'ultima espressione per diversi valori di resistenza si ottiene il grafico riportato in figura 4-7. Tramite il best fit di questa curva, si ottiene il polinomio di quarto grado che meglio interpola la distribuzione di χ^2 . Minimizzando lo stesso polinomio è stato trovato il valore della resistenza che produce l'andamento riportato in figura 4-6.

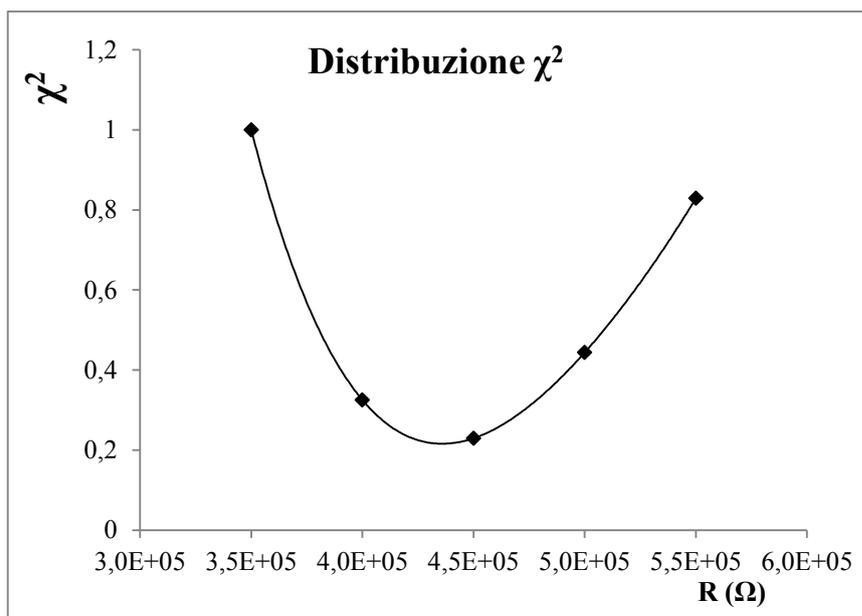


Figura 4-7. Valori di χ^2 calcolati in corrispondenza di diversi valori di R_{eq} e normalizzati rispetto al valore massimo ottenuto.

La stima trovata è quindi di (400 ± 90) kΩ. L'errore attribuito è stato calcolato sommando sia alla stima di β che a quella dell'area emissiva A_{emiss} , le rispettive deviazioni standard. Infatti il valore di R_{eq} dipende dai suddetti parametri, ed in questo modo si intende trovare l'estremo superiore R_{eq}^{max} dell'intervallo di valori possibili associati ad R_{eq} . Ipotizzando una certa simmetria dello stesso intervallo, è quindi possibile ricavare l'incertezza su R_{eq} nel seguente modo:

$$\Delta R_{eq} = R_{eq}^{max} - R_{eq} \quad (4.11)$$

Dopo aver trovato un valore di R_{eq}^{max} pari a circa 526 k Ω ed una stima iniziale della resistenza equivalente R'_{eq} pari a 436 k Ω , è stato ricavato l'errore di 90 k Ω associato al valore finale di R_{eq} pari a (400 \pm 90) k Ω .

A partire dal valore di R_{eq} trovato, per ricavare la resistenza di contatto R_{cont} è necessaria un'ulteriore elaborazione. La resistenza equivalente infatti è data dalla somma in serie fra due resistenze diverse (R' ed R''). La prima (R') corrisponde a sua volta al parallelo delle resistenze date dalla somma in serie delle resistenze intrinseche R_i dei nanotubi e delle resistenze di contatto R_{cont} presente fra i nanotubi e le particelle di catalizzatore. La seconda resistenza (R'') in serie ad R' , coincide invece con l'elemento resistivo R_{s-c} relativo al contatto substrato-catalizzatore (formula 4.12 – 4.13).

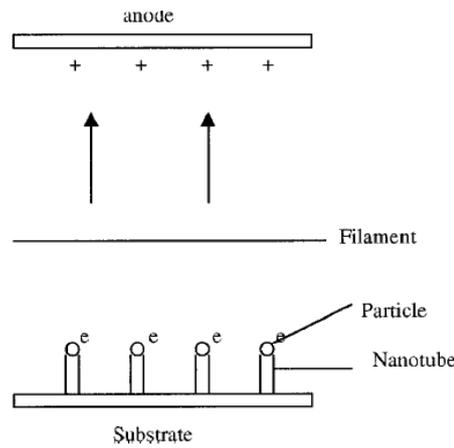


Figure 4-8. Schema illustrativo della disposizione dei nanotubi sul campione. Si vede come possano essere considerati emettitori in parallelo.

$$R_{eq} = R' + R'' \quad (4.12)$$

$$R_{eq} = \left(\frac{R_{cont} + R_i}{N_{CNT}} \right) + R_{s-c} \quad (4.13)$$

Notare che N_{CNT} per la superficie del catodo (3 mm²) preso in esame, è dato in tab. 4-2. In definitiva, ammettendo che si possa trascurare il secondo termine nella parentesi ed il secondo termine del secondo membro si ha: $R_{contact} = (N_{CNT}) \cdot R_{eq} = (120 \pm 30)$ M Ω o (360 \pm 90) M Ω a seconda che si usi il numero di CNT *inf* e *sup* e dove *Area* corrisponde a 3 mm². I valori ottenuti sono consistenti con quelli citati in letteratura, che ricadono in range che va dalle centinaia di k Ω alle centinaia M Ω .

Prima di passare alla prossima analisi è bene rimarcare alcuni risultati di questo paragrafo. La resistenza di contatto limita la corrente e di per sé questa azione sembra costituire un ostacolo per le prestazioni del dispositivo. Da un altro punto di vista lo stesso effetto rappresenta invece un vantaggio. Mantenendo la corrente al di sotto di un certo valore di danneggiamento infatti, è possibile preservare il campione dai possibili danni legati ad esempio ad una scarica elettrica, innescata quando le correnti superano un certo limite. La resistenza di contatto sostituisce quella che in elettronica si chiama resistenza di autoregolazione *ballast resistor*. Nel prossimo paragrafo si vedrà che questo stesso discorso vale anche per i danni derivanti da un riscaldamento resistivo di contatto, che diventano rilevanti sempre al di sopra di determinati valori di corrente. Alla luce di ciò l'elemento resistivo di contatto, entro determinati valori ha sicuramente un ruolo utile e può essere adatto ad un controllo delle prestazioni elettriche del dispositivo.

Analisi termica

In quest'ultima parte viene discussa la possibilità di danni strutturali provocati da effetti termici. A tal scopo, è stata usata l'equazione 4.6 già vista nell'introduzione, avendo cura di inserire i corretti parametri. Una volta determinata la corrente che circola all'interno del nanotubo (ottenuta dalle analisi precedenti), è possibile calcolare la differenza di temperatura tra la base ed un qualsiasi punto del nanotubo al di sopra di essa. In dettaglio, quello che interessa sapere, è se per alcuni valori della corrente emessa, in corrispondenza dell'estremità emissiva, si arriva a temperature tali (T_{apex}) da far fondere la grafite (3500° C). I parametri che caratterizzano i CNT (*multi-wall*, sintetizzati con la tecnica CVD) presenti sul campione sono stati ricavati dalla letteratura [49, 124, 126, 127]. Non esistono valori univoci per questo tipo di nanotubi e pertanto in tabella 4-3 vengono riportati i risultati ottenuti in corrispondenza di diverse combinazioni dei parametri selezionati. Tra questi, sono stati scelti i valori minimi e massimi validi sia per la resistenza intrinseca dei nanotubi R_i che per la conducibilità termica w . Oltre a questi, viene riportato anche un'analisi relativa ad un valore medio della resistenza. Quindi, una volta fissata l'altezza ed il raggio rispettivamente sui valori di 25 μm e 15 nm, la temperatura è stata calcolata in corrispondenza della corrente emessa (considerando quella ricavata dividendo la corrente totale sperimentale per il numero di emettitori ricavati utilizzando valore di β_{eff}), in corrispondenza di alcuni punti sperimentali. I risultati, a partire dal valore di campo elettrico corrispondente all'inizio della saturazione (4 V/ μm), sono riportati nella tabella 4.3.

Tabella 4-3. Temperatura calcolata all'apice dei nanotubi (T_{apex}) per diverse combinazioni della resistenza e della conducibilità termica dei CNT.

E (V/ μm)	R_i (k Ω / μm)	w_{max} (W/Km)	w_{min} (W/Km)	T_{apex} ($^{\circ}\text{K}$)
4	10	100	25	301-307
	60	100	25	311-344
	110	100	25	320-381
4.5	10	100	25	323-390
	60	100	25	435-841
	110	100	25	548-1290
5	10	100	25	366-565
	60	100	25	697-1890
	110	100	25	1030-3200
5.5	10	100	25	403-714
	60	100	25	921-2790
	110	100	25	1440-4860
6	10	100	25	433-832
	60	100	25	1100-3500
	110	100	25	1760-6160

E' utile commentare dapprima i valori di temperature T_{apex} relativi al valore di resistenza intrinseca R_i pari a 60 k Ω / μm , in quanto giudicati i piú attendibili. Come si vede i relativi intervalli di T_{apex} (ottenuti impiegando sia un valore massimo che uno minimo della conducibilità termica), mostrano che le temperature si mantengono al di sotto di quelle ritenute critiche. Questo è vero fino all'ultimo punto sperimentale quando invece, l'estremo superiore arriva ad un valore imputabile ad un possibile degrado termico. Sicuramente però si può escludere che questi effetti termici siano la causa principale dell'effetto di limitazione della corrente, che invece comincia già per $E = 4$ V/ μm . Allo stesso tempo però, non si può escludere che nella parte finale dell'emissione i nanotubi possano cominciare a raggiungere temperature rischiose per la loro integrità. In piú bisogna sottolineare che la dipendenza termica dalla corrente è di tipo quadratico e che quindi, anche una piccola variazione percentuale della corrente, può indurre effetti termici significativamente piú importanti.

Considerando i valori di T_{apex} relativi ad una resistenza R_i di 10 k Ω / μm , non c'è da sottolineare alcuna situazione problematica poiché i valori rimangono in ogni caso ben al di sotto delle temperature critiche. Con una resistenza di 110 k Ω / μm invece la situazione cambia sensibilmente. Già a partire da $E = 5$ V/ μm esiste una combinazione con $w = 25$ (W/Km) per cui si arriva a temperature di 3200° K. I risultati relativi a questa combinazione ($R = 110$ k Ω / μm , $w = 25$ W/Km) però, si dimostrato del tutto inverosimili poiché in corrispondenza di alcuni valori del campo elettrico, si arriva a temperature talmente elevate da danneggiare definitivamente tutti gli emettitori. Anche se quest'ultima combinazione non risulta

realistica, a suo modo, dimostra che anche in questo caso si può escludere un effetto termico come causa della saturazione. Infatti, questa limitazione comincia per valori di campo elettrico inferiori (4 V/m), ed anche per questa combinazione di parametri, non si avrebbero le temperature necessarie per un danneggiamento di tipo termico.

Al termine del capitolo 2, si è visto che un'altra causa imputabile all'effetto di saturazione, consiste nell'emissione di adsorbati da parte dei nanotubi. Quest'ultimi possono aderire su siti specifici presenti sulla punta dei nanotubi, ed aumentare l'emissione di campo anche di diversi ordini di grandezza. La loro rimozione avviene riscaldando i nanotubi. Ciò può avvenire durante il processo di emissione dove, come appena visto, le correnti inducono un aumento della temperatura. La rimozione di queste specie gassose è stata riportata sempre per temperature non inferiori ai (700-900)° K [53, 76, 128]. Osservando la tabella 4-3 in corrispondenza del campo elettrico (4 V/m) che rappresenta l'inizio della saturazione, si può ragionevolmente escludere la presenza di una condizione tale da poter rimuovere gli adsorbati. Di fatto, anche in corrispondenza di 4.5 V/m queste temperature rimangono, in quasi tutte le ipotesi (eccetto quella relativa ad $R = 110 \text{ k}\Omega/\mu\text{m}$ e $w = 25 \text{ W/Km}$), al di sotto di quelle necessarie alla rimozione delle molecole. Da questa breve analisi si evince che anche il rilascio di adsorbati può essere escluso come causa dell'effetto di saturazione.

Conclusioni

Mediante questa tesi sono stati studiati alcuni aspetti fondamentali riguardanti l'emissione per effetto di campo di una matrice di nanotubi di carbonio *multi-wall*, utilizzata come catodo freddo per l'emissione di elettroni. Tale tipologia di emettitore, realizzata in collaborazione tra INFN e CNR di Bologna, si basa su nanotubi cresciuti mediante CVD in allumina nanoporosa, su substrato di silicio altamente conduttivo. Su tali sistemi di nanotubi, questa tesi ha cercato di indagare le ragioni delle significative discrepanze osservate tra la teoria di Fowler-Nordheim (e le sue varianti) e l'andamento I-V sperimentale.

Nella prima parte del lavoro sono stati studiati gli aspetti che maggiormente influenzano l'emissione per effetto di campo, tra i quali: il fattore β di intensificazione del campo elettrico, l'effetto di schermatura elettrostatica e l'effetto di carica spaziale. Partendo dal fattore β , dopo un confronto con dati di letteratura, lo studio è stato condotto sia su nanopunte semisferiche che toroidali, di diversi raggi e spessori. Successivamente è stato studiato il fenomeno di schermatura elettrostatica, che riduce il campo elettrico presente sulle estremità dei nanotubi: partendo prima da una situazione semplice di tre nanotubi allineati, si è passati in seguito, ad un caso più complesso di un insieme di nanotubi disposti a nido d'ape (come per i campioni sperimentali in esame). In quest'ultimo caso, l'influenza esercitata tra i nanotubi si estende fino ad una distanza compresa fra 3 e 4 volte la loro altezza. Inoltre, è stato possibile determinare la distanza inter-tubo che ottimizza la densità di corrente emessa dal campione: la distanza ottimale tende asintoticamente, all'aumentare dell'*aspect-ratio* (rapporto tra altezza e diametro), ad un valore pari alla loro altezza. A tal proposito, i campioni sperimentali rivelano una densità di siti emissivi che è almeno quattro volte più bassa di quella ottimale.

Per quanto riguarda l'effetto di carica spaziale, la simulazione ha consentito di valutare per quali valori di densità di corrente tale effetto diventa importante. Le nanopunte esaminate riguardano sia geometrie toroidali che semisferiche. In entrambi i casi, per nanotubi isolati, l'effetto inizia a manifestarsi per densità di correnti di circa $5 \cdot 10^6$ A/cm² quando il diametro del nanotubo è compreso tra 60 e 200 nm. Nel caso di due nanotubi, quando avvicinati sino a 100 nm, l'effetto di carica spaziale continua a manifestarsi per le densità di correnti sopra citate. A tal proposito, per i campioni sperimentali in esame, costituiti da una matrice a passo di 100 nm, con densità di corrente che raggiunge un valore massimo di 10^5 A/cm², si può quindi escludere il contributo di un effetto di carica spaziale.

Successivamente, sempre con il supporto dello strumento computazionale, è stato stimato il contributo alla saturazione della curva I-V per effetto di una resistenza equivalente, in serie agli emettitori, che in pratica ha origine nelle diverse interfacce resistive che costituiscono il dispositivo. Il valore ricavato, di circa (400 ± 90) k Ω , rientra un range di valori attendibili e sembra corrispondere alla causa dell'effetto di saturazione della corrente osservato. Questa conclusione deriva anche dai risultati ottenuti da una successiva analisi termica che, entro certi limiti, può rendere conto delle temperature raggiunte sugli apici dei nanotubi. Queste ultime sono legate ad un effetto Joule, ma non sembrano giustificare un degrado termico tale da indurre un effetto di saturazione. Sempre alla luce di questi risultati, anche l'ipotesi di un'emissione di adsorbati da parte dei nanotubi è risultata poco attendibile. Infine, si è potuto considerare il ruolo positivo che una resistenza in serie può avere sulle prestazioni elettriche di un dispositivo. Tale elemento infatti ricopre un ruolo simile a quello di una resistenza di autoregolazione (*ballast resistor*), proteggendo gli emettitori dai possibili danni termici o elettrici, legati ad un'emissione di corrente troppo elevata.

In conclusione, dagli studi eseguiti si ricavano importanti indicazioni per i catodi a base di nanotubi in esame: è possibile migliorare le prestazioni emissive della matrice di nanotubi di carbonio *multi-wall*, aumentando la densità di siti emissivi, sino ad una distanza inter-tubo pari a 25 μm (cioè l'altezza media dei nanotubi) e/o riducendo (moderatamente, per non perdere la funzione di *ballast*) la resistenza di contatto tra nanotubi e substrato.

Ringraziamenti

Innanzitutto ringrazio il mio correlatore Fabrizio Odorici, per essere stato sempre disponibile e per l'aiuto fondamentale che mi ha dato per questo lavoro di tesi. Ringrazio il Professor Cuffiani, per i suoi suggerimenti puntuali e per avermi dato questa opportunità. La Dottoressa Malferrari per i consigli sempre molto utili. Raffaele Berti per avermi reso sempre accessibile il laboratorio.

Ringrazio quindi la mia famiglia, so di essere una persona a volte un pò difficile da sopportare, vi ringrazierò a dovere da vicino.

Grazie a tutti i nuovi compagni di corso e tutti gli amici che da lontano mi hanno sostenuto.

Bibliografia

- [1] A. V. Eletski; *Carbon nanotubes and their emission properties*; IOPScience 45: 369-402; (2002).
- [2] Y. Saito , S. Uemura; *Field emission from carbon nanotubes and its application to electron sources*; Carbon 38: 169-182; (2000).
- [3] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Ph. Avouris; *Carbon Nanotubes. Synthesis, Structure, Properties and Applications*, Springer-Verlag: pp. 448; (2001).
- [4] A V Eletskii, B M Smirnov; *Fullerenes and carbon structures*; IOPScience 39: 935-964; (1995).
- [5] D. M. Guldi, N. Martin; *Carbon Nanotubes and Related Structures*; Wiley-Vch: pp. 564; (2010).
- [6] K. Tanaka, T. Yamabe, K. Fukui; *The Science and Technology of Carbon Nanotubes*; Elsevier: pp. 203; (1999).
- [7] L. C Venema, V. Meunier, Ph Lambin, C. Dekker; *Atomic structure of carbon nanotubes from scanning tunneling microscopy*; The American Physical Society 61: 2991-2996; (2000).
- [8] Teri Wang Odom, Jin-Lin Huang, Philip Kim, Charles M. Lieber; *Atomic structure and electronic properties of singlewalled carbon nanotubes*; Nature 391: 62-64; (1998).
- [9] Jeroen W. G. Wildöer, Liesbeth C. Venema, Andrew G. Rinzler, Richard E. Smalley, Cees Dekker; *Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes*; Nature 391: 59-62; (1998).
- [10] M. Terrones; *Science and technology of the Twenty-First Century*; Annu. Rev. Mater: Res: pp. 419; (2003);
- [11] D. Bernaerts et. al., *In Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives*, Singapore: World Scientific: pp. 551; (1995).
- [12] T. W Ebbesen, H. J. Lezec, H. Hiura, J. W. Bennett, H. F Ghaemi, T. Thio, *Electrical conductivity of individual carbon nanotubes*; Nature 382: 54-56; (1996).
- [13] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J. P. Heremans, C. H. Olk, L. Stockman, C. Van Haesendonck, Y. Bruynseraede; *Quantum Transport in a Multiwalled Carbon Nanotube*; Physical Review Letters 76: 479-482; (1996).
- [14] C.Y. Cheng, M. Nakashima, K. Teii; *Low threshold field emission from nanocrystalline diamond/carbon nanowall composite films*; Diamond & Related Materials 27/28: 40-44; (2012).
- [15] H. Dai, W. E, Wong, C. M. Lieber; *Probing electrical transport in nanomaterials: Conductivity of individual carbon nanotubes*; Science 271: (523-526); (1996).
- [16] A. Bachtold, M. Henny, C. Terrier, C. Strunk, C. Schönenberger et al.; *Contacting carbon nanotubes selectively with low-ohmic contacts for four probe electric measurements*; Applied Physics Letters 73: 274-276; (1998).
- [17] J. Tersoff; *Contact resistance of carbon nanotubes*; Applied Physics Letters 74: 2122-2124; (1999).
- [18] K. Kaneto, M. Tsuruta, G. Sakai, W.Y. Cho and Y. Ando; *Electrical conductivities of multi-wall carbon nano tubes*; Synthetic Metals 103: 2543-2546; (1999).

- [19] T. W. Odom, J-L. Huang, P. Kim, C. M. Lieber; *Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes*, Nature 391: 62-64; (1998).
- [20] N.S. Xua, S. E. Huqb, *Novel cold cathode materials and applications*, Material Science and Engineering 48: 47-189; (2002).
- [21] P.G. Collins, Ph. Avouris; *Multishell conduction in multiwalled carbon nanotubes*; Applied Physics Letters 74: 329-332; (2002).
- [22] S. Iijima; *Helical microtubules of graphitic carbon*; Nature 354: 56; (1991).
- [23] M. Paradise, T. Goswami; *Carbon nanotubes – Production and industrial applications*, Material and Desing 28: 1477-1489; (2007).
- [24] Y. Ando, X. Zhao, T. Sugai, M. Kumar; *Growing carbon nanotubes*; Materials today 7: 22-29; (2004).
- [25] A-C. Dupuis, *The catalyst in the CCVD of carbon nanotubes*; Progress in Materials Science 50: 929-961; (2005).
- [26] E. F. Kukovitsky, S.G. L'vov, N.A. Sainov, V.A. Shustov; *CVD growth of carbon nanotube films on nickel substrates*; Applied Surface Science 215: 201-208; (2003).
- [27] C. J. Lee, J. Park, J. A. Yu; *Catalyst effect on carbon nanotubes synthesized by thermal chemical vapor deposition*; Chemical Physics Letters 360: 250-255; (2002).
- [28] Y. Li, W. Kim, Y. Zhang, M. Rolandi, D. Wang, H. Dai; *Growth of single-walled carbon nanotubes from discrete catalytic nanoparticles of various sizes*; The Journal of Physical Chemistry B 105: 11424-11431; (2001)
- [29] C. J. Lee, S.C. Lyu, Y..R Cho, J.H. Lee, K.I. Cho; *Diameter-controlled growth of carbon nanotubes using thermal chemical vapor deposition*. Chemical physics letters 341: 245-249; (2001).
- [30] J. Li, C. Papadopoulos, J.M. Xu, M. Moskovits; *Highly-ordered carbon nanotube arrays for electronics applications*; Applied physics letters 75: 367-369; (1999).
- [31] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, H. Dai; *Self-Oriented Regular Arrays of Carbon Nanotubes and Their Field Emission Properties*, Science 283: 512-514; (1999).
- [32] A. Pandey, A. Prasad, J. P. Moscatello, Y. K. Yap; *Stable Electron Field Emission from PMMA-CNT Matrices*; ACS Nano 4: 6760-6767; (2010).
- [33] R. Angelucci, I. Boscolo, A. Ciorba, M. Cuffiani, L. Malferrari, A. Montanari, F. Odorici, S. Orlanducci, R. Rizzoli, M. Rossi, V. Sessa, M. L. Terranova, G. P. Veronese. *Honeycomb arrays of carbon nanotubes in alumina templates for field emission based devices and electron sources*; Physica E 42: 1469–1476; (2010)
- [34] A. Angelucci, A. Ciorba, L. Malferrari, F. Odorici, R. Rizzoli, M. Rossi, V. Sessa, M. L. Terranova, G. P. Veronese; *Field emission properties of carbon nanotube arrays grown in porous anodic alumina*. Phys. Status Solidi C: 1–6 (2009).

- [35] H. Masuda, F Hasegawa, S. Ono; *Self-Ordering of Cell Arrangement of Anodic Porous Alumina Formed in Sulfuric Acid Solution*; J. Electrochem. 144: L127-L129; (1997). IMAGINE
- [36] V. P Parkhutik, V. I. Shershulsky. *Theoretical modelling of porous oxide growth on aluminium*; Applied Physics 25: 1258-1263; (1992).
- [37] J.P. O'Sullivan; *The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium*; Proc. Roy. Soc. Lond. A 317: 511-543; (1970).
- [38] N. de Jonge, J-M. Bonard; *Carbon nanotube electron sources and applications*; The Royal Society 362: 2239-2266; (2004).
- [39] W.P. Dyke, W.W. Dolan; *Field Emission* 8: 89-185; (1956).
- [40] R. W. Wood; Phys. Rev. 5; (1897).
- [41] R. H. Fowler, L. Nordheim; *Electron Emission in Intense Electric Fields*; The Royal Society 119: 173-181; (1928).
- [42] W. Z. Schottky; Physik 14; (1923).
- [43] L. W. Nordheim; *The Effect of the Image Force on the Emission and Reflexion of Electrons by Metals*; The Royal Society 121: 626-639; (1928).
- [44] N. H. Frank, L. A. Young; Phys. Rev. 38; (1941).
- [45] S. C. Jr. Miller., R. H. Jr. Good.; Phys. Rev. 91; (1953).
- [46] A. Sommerfeld, H. Bethe; *Handbuch der Physik*; Springer: 441; (1933).
- [47] R. E. Burgess, H. Kroemer, J. M. Houston; Phys. Rev. 90; (1953).
- [48] Y. Wei, C. Xie, K.h A. Dean, B. F. Coll; *Stability of carbon nanotubes under electric field studied by scanning electron microscopy*; App. Phys. Lett. 79: 4527-4529; (2001).
- [49] S. T. Purcell, P. Vincent, C. Journet, Vu Thien Binh; *Hot Nanotubes: Stable Heating of Individual Multiwall Carbon Nanotubes to 2000 K Induced by the Field-Emission Current*; Physical Review 88: 1-3; (2002).
- [50] K. A. Dean, T. P. Burgin, B.R. Chalamala; *Evaporation of carbon nanotubes during electron field emission*; Appl. Phys. Lett 79: 1873-1875 ; (2001).
- [51] L. Nilsson, O. Groening, P. Groening, L. Schlapbach; *Collective emission degradation behavior of carbon nanotube thin-film electron emitters*; Applied Physics Letters 79: 1036-1039; (2001).
- [52] J. H. Lee, S. H. Lee, W. S. Kim, H. J. Lee, J. N. Heo, T. W. Jeong, C. W. Baik, S. H. Park, and SeGi Yu, J. B. Park, Y. W. Jin and J. M. Kim, H. J. Lee, J. W. Moon, M. A. Yoo, J. W. Nam, S. H. Cho, J. S. Ha, T. I. Yoon, J. H. Park, and D. H. Choe; *Current degradation mechanism of single wall carbon nanotube emitters during field emission*; Appl. Phys. Lett 89: 1-3; (2006).
- [53] J-M. Bonard, C. Klinke; *Degradation and failure of carbon nanotube field emitters*; Physical Review 67: 115406-1- 115406-10; (2003).
- [54] W. W. Dolan ; Phys. Rev. 91; (1953).
- [55] W. V. Houston; Phys. Rev. 361; (1929).

- [56] E.L. Murphy, R.H. Good Jr.; *Thermionic emission, field emission, and the transition region*; Phys. Rev. 102: 1464-1472 (1956).
- [57] J. E. Henderson, R. K. Dahlstrom; Phys. Rev. 473; (1939).
- [58] E. W. Muller; Physik 120; (1943).
- [59] R. J. Gomer; Chem. Phys. 1772; (1952).
- [60] G. Richter; Physik 119; (1942).
- [61] M.J. Fransen, Th.L. van Rooy, P. Kruit; *Field emission energy distributions from individual multiwalled carbon nanotubes*; Applied Surface Science 146: 312-327; (1999).
- [62] G. Zhou, W. Duan, B. Gu; *Electronic Structure and Field-Emission Characteristics of Open-Ended Single-Walled Carbon Nanotubes*; Physical Review Letters 87: 095504-1 - 095504-4; (2001).
- [63] J-M. Bonard, H. Kind, T. Stöckli, L-O. Nilsson; *Field emission from carbon nanotubes: the first five years*; Solid State Electronics 45: 839-914; (2001)
- [64] J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stöckli, L. Forró, A. Châtelain; *Field emission from carbon nanotubes: perspectives for applications and clues to the emission mechanism*; Applied Physics 69: 245-254; (1999).
- [65] O. Groening, O. M. Kuettel, C. Emmenegger, P. Groening, L. J. Schlapbach; *Field emission properties of carbon nanotubes*; Vac. Sci. Technol. B18: 665-678; (2000).
- [66] J-M. Bonard, T. Stöckli, F. Maier, W. A. de Heer, A. Châtelain; *Field-Emission-Induced Luminescence from Carbon Nanotubes*; Phy. Rev. Lett. 81: 1441-1444; (1998).
- [67] R. A. Millikan, C. C. Lauritsen; Proc. Natl. Acad. Sci. 14; (1928).
- [68] L. A. Chernozatonskii, Y. V. Gulyaev, Z. Y. Kosakovskaya, N. I. Sinitsyn, G. V. Torgashov, Yu. F. Zakharchenko., E. A. Fedorov, V. P. Val'chuk; *Electron field emission from nanofilament carbon films*; Chem. Phys. Lett. 233: 63-68; (1995).
- [69] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley; *Unraveling nanotubes: field emission from an atomic wire*; Science 269: 1550-1553; (1995)
- [70] W. A. de Heer, A. Chatelain, D. Ugarte; *A carbon nanotube field-emission electron source*; Science 270: 1179-1180; (1995).
- [71] C. J. Edgecombe, U. Valdrè; *The enhancement factor and the characterization of amorphous carbon field emitters*; Solid-State Electronics 45: 857-863; (2001).
- [72] J-M Bonard, F. Maier, T. Stöckli, A. Châtelain, W. A. de Heer, J-P. Salvetat, L. Forró; *Field emission properties of multiwalled carbon nanotubes*; Ultramicroscopy 73: 7-15; (1998).
- [73] J-M. Bonard, J-P. Salvetat, T. Stöckli, W. A. de Heer, L. Forró, A. Châtelain; *Field emission from single-wall carbon nanotube films*; Applied. Phy. Lett 73: 918-920; (1998).
- [74] C. Dong, M. C. Gupta; *Influences of the surface reactions on the field emission from multiwall carbon nanotubes*; Appl. Phys. Lett. 83: 159-161; (2003).
- [75] P. T. Murray, T. C. Back, M. M. Cahay, S. B. Fairchild, B. Maruyama, N. P. Lockwood, M. Pasquali; *Evidence for adsorbate-enhanced field emission from carbon nanotube fibers*; Appl. Phys. Lett 103: 053113-1 - 053113-4; (2003).

- [76] K. A. Dean, B.R. Chalamala; *Field emission microscopy of carbon nanotube caps*; Journal of Applied Physics 85: 3832-3836; (1999)
- [77] K. A. Dean, B. R. Chalamala; *Current saturation mechanisms in carbon nanotube field emitters*; Appl. Phys. Lett 76: 375-377; (2000).
- [78] K. A. Dean, P. von Allmen, B. R. Chalamala; *Three behavioral states observed in field emission from single-walled carbon nanotubes*; Journal of Vacuum Science 17: 1959-1969; (1999).
- [79] J. Chen, J. Li, J. Yang, X. Yan, B-K. Tay, Q. Xue; *The hysteresis phenomenon of the field emission from the graphene film*; Appl. Phys. Lett 99: 173104-1 - 173104-3; (2011).
- [80] W. W. Dolan, W. P. Dyke, J. K. Trolan; *The Field Emission Initiated Vacuum Arc. II. The Resistively Heated Emitter*; Physical Review 91: 1054-1057; (1953).
- [81] R. Gomer; *Field emission, field ionization, and field desorption*; Surface Science 299/300: 129-152; (1994).
- [82] XU Ning-Sheng, C. Yue, D. Shao-Zhi, C. Jun, M. Xu-Cun, W. En-Ge; *A New Mechanism Responsible for the Enhancement of Local Electric Field on the Surface of Emitting Carbon Nanotubes*; Chin. Phys. Lett 18: 1278-1281; (2001).
- [83] N. S. Xu, Y. Chen, S. Z. Deng, J. Chen, X. C. Ma, E. G. Wang; *Vacuum gap dependence of field electron emission properties of large area multi-walled carbon nanotube films*; Applied Physics 34: 1597-1601; (2001).
- [84] O. Gröning, O. M. Küttel, E. Schaller, P. Gröning, L. Schlapbach; *Vacuum arc discharges preceding high electron field emission from carbon films*; Appl. Phys. Lett 69: 476-478; (1996).
- [85] W. P. Dyke, J. K. Trolan; *Field Emission: Large Current Densities, Space Charge, and the Vacuum Arc*; Physical Review 89: 799-809; (1953).
- [86] W. P. Dyke, J. K. Trolan, E. E. Martin, J. P. Barbour; *The Field Emission Initiated Vacuum Arc. I. Experiments on Arc Initiation*; Physical Review 91: 1043-1053; (1953).
- [87] D. L. Carroll, P. Redlich, P. M. Ajayan, J. C. Charlier, X. Blase, A. De Vita, R. Car; *Electronic Structure and Localized States at Carbon Nanotube Tips*; Physical Review Letters 78: 2811-2814; (1997).
- [88] V. V. Zhirnov, C. Lizzul-Rinne, G. J. Wojak, R. C. Sanwald, J. J. Hren; *Standardization of field emission measurements*; Journal of Vacuum Science & Technology 19: 87-93; (2000).
- [89] J-M. Bonard, N. Weiss, H. Kind, T. Stöckli, L. Forró, K. Kern, A. Châtelain; *Tuning the Field Emission Properties of Patterned Carbon Nanotube Films*; Advanced Materials 13: 184-188 (2001).
- [90] L. Nilsson, O. Groening, C. Emmenegger, O. Kuettel, E. Schaller, L. Schlapbach, H. Kind, J-M. Bonard, K. Kern; *Scanning field emission from patterned carbon nanotube films*; Appl. Phys. Lett 76: 2071-2073; (2000).
- [91] X.Q. Wang, M. Wang, H.L. Ge, Q. Chen, Y.B. Xu; *Modeling and simulation for the field emission of carbon nanotubes array*; Physica E 30: 101-106; (2005).
- [92] J-M. Bonard, M. Croci, C. Klinke, R. Kurt, O. Noury, N. Weiss; *Carbon nanotube films as electron field emitters*; Carbon 40: 1715-1728; (2002).
- [93] N. Shimoi, S. Tanaka; *Numerically optimized bundle size and distribution of carbon nanofibers for a field emitter*; Carbon 48: 905-911; (2010) .

- [94] J. S. Suh, K. S. Jeong, J. S. L. Han; *Study of the field-screening effect of highly ordered carbon nanotube arrays*; Appl. Phys. Lett. 80: 2392-2394; (2002).
- [95] J-M. Bonard, K. A. Dean, B. F. Coll, C. Klinke; *Field Emission of Individual Carbon Nanotubes in the Scanning Electron Microscope* 89: 197602-1 - 197602-4; (2002).
- [96] W. R. Smythe; *Static and Dynamic Electricity*; McGraw-Hill: pp. 623; (1949).
- [97] T. Utsumi; *Vacuum Keynote Address Microelectronics: What's New and Exciting* 38: 2276-2283; (1991).
- [98] C. J. Edgecombe, U. Valdrè; *Microscopy and computational modelling to elucidate the enhancement factor for field electron emitters*; Journal of Microscopy 203: 188-194; (2000).
- [99] X.Q. Wang, M. Wang, Z.H. Li, Y.B. Xu, P.M. He; *Modeling and calculation of field emission enhancement factor for carbon nanotubes array*; Ultramicroscopy 102: 181–187; (2005).
- [100] E. Givargizov, V. Zhirnov, A. Stepanova, E. Rakova, A. Kiselev, and P. Plekhanov; *Microstructure and field emission of diamond particles on silicon tips*; Appl. Surf. Sci. 87: 24-30; (1995).
- [101] S. Podenok; *Electric field enhancement factors around a metallic, end-capped cylinder*; NANO 1: 27-93; (2006).
- [102] X. Ma, E. W. Zhou, D. A. J. Chen, S. Deng, N. X. Yuan; *Polymerized carbon nanobells and their field-emission properties*; Appl. Phys. Lett 75: 3105-3107; (1999).
- [103] F. Stern, B. Gossling, R. H. Fowler, Proc. Roy. Soc. 124; (1929).
- [104] W. P. Dyke, J. K. Trolan; Phys. Rev. 89, (1953).
- [105] J. P. Barbour, W. W. Dolan, J. K. Trolan, E. E. Martin, W. P Dyke.; *Space-Charge Effects in Field Emission*; Phys. Rev. 92: 48-54; (1953).
- [106] W. A. Anderson; *Role of space charge in field emission cathodes*; Journal of Vacuum Science & Technology 11: 383-386; (1993).
- [107] Y. Y. Lau, Y. Liu, R. K. Parker; *Electron emission: From the Fowler–Nordheim relation to the Child–Langmuir law*; Phys. Plasmas 1: 2082-2085; (1994).
- [108] P. Y. Chen, T. C. Cheng, J. H. Tsai, Y. L. Shao; *Space charge effects in field emission nanodevices*; Nanotechnology 20: 9pp.9 ; (2009).
- [109] Y. Feng, J. P. Verboncoeur; *Transition from Fowler-Nordheim field emission to space charge limited current density*; Phys. Plasmas 13: 073105-1 - 073105-8 ;(2006).
- [110] J. W. Luginsland, A. Valfells, Y. Y. Lau; *Effects of a series resistor on electron emission from a field emitter*; Appl. Phys. Lett. 69: 2770-2772; (1996).
- [111] M. Bachmann, F. Dams, F. Düsberg, M. Hofmann, A. P. Langer, R. Ławrowski, C. Prommesberger, R. S. Serbun, D. Lützenkirchen-Hecht, G. Müller; *Extraction of the characteristics of current-limiting elements from field emission measurement data*; Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena 35: 02C103-1 - 02C103-9; (2017).

- [112] N.Y. Huang, J. C. She, Jun Chen, S. Z. Deng, N. S. Xu, H. Bishop, S. E. Huq, L.Wang, D.Y. Zhong, E.G.Wang, D.M. Chen; *Mechanism Responsible for Initiating Carbon Nanotube Vacuum Breakdown*; Phys. Lett. Rev. 93: 075501-1 - 075501-4; (2004).
- [113] Z. L. Wang, R. P. Gao, Walt A. de Heer, P. Poncharal; *In situ imaging of field emission from individual carbon nanotubes and their structural damage*; Appl. Phys. Lett. 80: 856-858 ; (2002).
- [114] Comsol Multiphysics: Reference Manual, Version 5.2: pp. 1336.
- [115] Comsol Multiphysics: ACDC Module Users Guide: pp. 306.
- [116] Comsol Multiphysics: Particle Tracing Module Users Guide: pp.230.
- [117] R. C. Smith, S. R. P. Silva; *Maximizing the electron field emission performance of carbon nanotube arrays*; Appl. Phys. Lett 94: 133104-1 - 133104-3; (2009).
- [118] F. F. Dall’Agnol, D. den Engelsen; *Field Emission Simulations of Carbon Nanotubes and Graphene with an Atomic Model*; Journal of Nanomaterials & Molecular Nanotechnology 3: 1-5; (2014).
- [119] F. F. Dall’Agnol, D. den Engelsen; *Field Enhancement of Full-3D Carbon Nanotube Arrays Evaluated in an Axisymmetric 2D Model*; Nanoscience and Nanotechnology Letters 5: 1–5; (2013).
- [120] B. L. Crossley, M. Kossler, L. A. Starman, R.A. Coutu Jr, P. J. Collins; *Optimization of Carbon Nanotube Field Emission Arrays; Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Conference 2009 Boston*.
- [121] F. F. Dall’Agnol, D. den Engelsen; *Field emission from non-uniform carbon nanotube arrays*; Nanoscale Research Letters 8: pp.9; (2013).
- [122] D. Cai, L. Liu; *The screening effects of carbon nanotube arrays and its field emission optimum density*; AIP ADVANCES 3: 122103-1 - 122103-9; (2013).
- [123] Y.Y. Lau; *A Simple Theory of the 2D Child-Langmuir Law; IEEE Pulsed Power Plasma Science Conference MURI Review Poster Session: Friday, June 22, 2001 Las Vegas, NV*
- [124] P. Vincent, S. T. Purcell, C. Journet, Vu Thien Binh; *Modelization of resistive heating of carbon nanotubes during field emission*; Physical Review 66, 075406-1 - 075406-5; (2002).
- [125] Q. H. Wang, T. D. Corrigan, J. Y. Dai, R. P. H. Chang, A. R. Krauss; *Field emission from nanotube bundle emitters at low fields*; Appl. Phys. Lett 70: 3308-3310; (1997).
- [126] W. Yi, L. Lu, Zhang Dian-lin, Z. W. Pan, and S. S. Xie; *Linear specific heat of carbon nanotubes*; Phys. Rev. 59: R9015 - R9018 ;(1999).
- [127] A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, Erik H. Anderson, A. Zettl, Paul L. McEuen; *Scanned Probe Microscopy of Electronic Transport in Carbon Nanotubes*; Phys. Rev. Lett 84: 6082 – 6085; (2000).
- [128] K. Hata, A. Takakura, Y. Saito; *Field emission microscopy of adsorption and desorption of residual gas molecules on a carbon nanotube tip*; Surface Science 490: 296-300; (2001)