

FIELD EMISSION INVESTIGATION OF CARBON NANOTUBE DOPED BY DIFFERENT METAL

Nikolski K.N.^{(1)*}, Baturin A.S.⁽¹⁾, Bormashov V.S.⁽¹⁾, Ershov A.S.⁽¹⁾, Kvacheva L.D.⁽²⁾, Kurnosov D.A.⁽¹⁾, Muradyan V.E.⁽³⁾, Rogozinskiy A.A.⁽⁴⁾, Schur D.V.⁽⁴⁾, Sheshin E.P.⁽¹⁾, Simanovskiy A.P.⁽⁴⁾, Shulga Yu.M.⁽³⁾, Tchesov R.G.⁽¹⁾, Zaginaichenko S.Yu.⁽⁴⁾

⁽¹⁾ Moscow Institute of Physics and Technology,
Institutskij per., 9, Dolgoprudny, 141700, Russia

⁽²⁾ A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds of RAS,
28 Vavilov St., Moscow, 111991, Russia

⁽³⁾ Institute of Problems of Chemical Physics RAS,
Chernogolovka, 142432, Russia

⁽⁴⁾ Institute for Problems of Materials Science of NAS of Ukraine,
Krzhizhanovsky str., 3, Kiev-142, 03680, Ukraine

Introduction

Carbon nanotubes (CNT) possess very promising properties for field emission applications [1]. Because of their specific shape they provides essential amplification of electric field, which is the reason of operating voltage reduction for CNT-based field emission cathodes (FEC) in comparison with other carbon cathodes.

There are two main techniques of CNT synthesis: arc discharge method [2] and chemical-vapor deposition (CVD) method [3].

The CVD method allows growing nanotubes according to the stipulated pattern directly on the base, which further can be used as a field emission cathode. Initially researchers connect a lot of prospects to this method. Nevertheless it has one substantial disadvantage — high deposition temperatures (≈ 900 °C), which make impossible the use of glass bases and increase of cathode cost.

In case of the arc discharge method the first step is a production of nanotubes. Then they are deposited to a base with the help of different methods (electrophoresis, printing process). FECs making by printing process is generally used. This method allows getting cathodes with different patterns and practically on any base. Besides, the printing technology is quite developed and very cheap.

The method of doping carbon materials with the metals having low work function, which allows considerable improvement of their field emission properties, was described at [4]. By now the doping was tried for FPG-6 graphite cathodes and carbon fibers' cathodes. In all cases the reduction of cathode's operating voltage was observed.

Sample preparation

In this work we represent the results of studying of FECs based upon carbon nanotubes prepared as described in [5]. CNT are specially doped with barium after their production. The barium work function is 2.49 eV in comparison with 4.7 eV for carbon. The multi-wall column-type nanotubes have been chosen for investigation. The powder containing nanotubes was boiled during 24 hours in the nitric acid solution containing the barium nitrate. After boiling the solution was filtrated and the doped powder of carbon nanotubes was dried at the temperature of 110°C in air atmosphere. The TEM-image of doped nanotubes shown in the Fig. 1.

For field emission tests we have produced the flat cathodes by the printing process. Printing was carried out on the glass plate coated with the conducting ITO layer. The thickness of the layer was 20 μm .

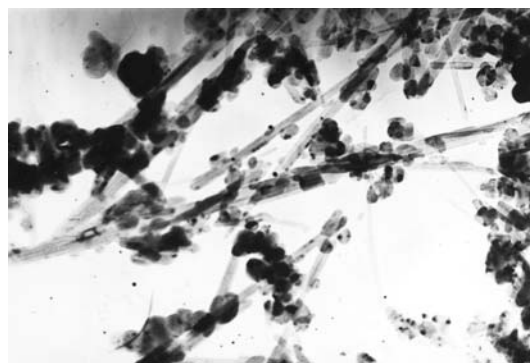


Fig 1. TEM-image of doped nanotubes: black particles — barium.

* Fax: +7 (095) 409 9543 E-mail: nkn@lafaet.mipt.ru

The investigation of cathodes in SEM shows that the surface of the cathodes made of pure carbon nanotubes and carbon nanotubes doped with barium has no obvious difference. Thus one can conclude that the cathodes have the same field amplification factor. Therefore the difference in the emission properties will be caused only by the presence of the doping material.

The FECs was installed into diode testers. The anode–cathode distance was fixed by the glass spacers and was equal to 300 μm . The glass plate coated with the ITO conducting layer and the phosphor layer was used as an anode.

Field emission tests

Field emission properties were measured in vacuum chamber with residual gas pressure lower than 5×10^{-7} Torr.

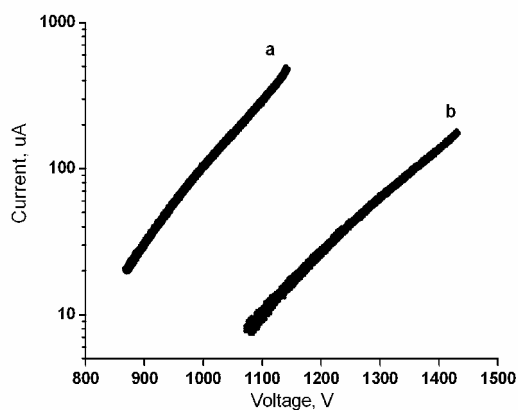


Fig 2. Current–voltage characteristics of the cathode made of the nanotubes doped with barium (a) and made of the pure nanotubes (b).

The Fig. 2 represents the current–voltage characteristics of the FECs made of pure nanotubes and nanotubes doped with barium. As criteria of cathodes comparison we used the value of electric field required for achieving the emission current of 50 μA . For the FECs made of clean nanotubes this field is 4.45 $\text{V}/\mu\text{m}$, for of the FECs made of nanotubes doped with barium — 3.02 $\text{V}/\mu\text{m}$.

One can see that the barium doping allowed reducing the cathode’s operating voltage by 30%. Supposing that the operating voltage reduction is caused only by the decrease of the cathode’s work function one can found that the change of work function is equal to 0.77 eV.

Another method is doping the carbon nanotubes during arc discharge synthesis. Nanotubes were doped with the following metals: Zr, Fe, Ni, Mn, Ti, Cu, Co. The results of this investigation will be discussed in report.

Conclusions

We have tried the doping technique at the FECs made of carbon nanotubes. The fulfilled experiments showed that applying the doping technique to carbon nanotubes allows reducing cathode’s operating voltage by 30%.

Acknowledgements

Financial support from the RFBR (project 02-03-33226) is gratefully acknowledged by Muradyan V.E.

References

- [1] Sashiro Uemura, Saito Yahachi *Carbon* **38**, 2 (2000) 169-183
- [2] Chuang F.-Yu, Wang W.-C., Lin I.-N., Kwo J.-L., Yokoyama M., Lee C.-C., Tsou C. C *Journal of Vacuum Science and Technology B* **19**, 1 (2001) 23-27
- [3] Han J., Yang W.-S., Yoo Ji-B., Park C.-Y. *Journal of Applied Physics* **88**, 12 (2000) 7363-7366
- [4] Baturin A.S., Nikolski K.N., Sharov V.B., Sheshin E.P., Tchesov R.G. *Abstract of 11th Intercalation. Symposium On Intercalation Compounds (ISIC), Moscow Russian, 2001*, p.77.
- [5] Muradyan V.E., Tarasov B.P., Shulga Y.M., Pyabenko A.G., Fursikov P.V., Kuyunko N.S., Moravsky A.P., Terekhov S.V., Bokova S.N., Obrazcova E.D., Zaginaichenko S.Y., Schur D.V., *Abstract of VIIth International Conference “Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides” (ICHMS’2001), Alushta-Cremia-Ukraine, 2001*, p.548-551.

АВТОЭМИССИОННЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ДОПИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Никольский К.Н.^{(1)*}, Батурич А.С.⁽¹⁾, Бормашов В.С.⁽¹⁾, Ершов А.С.⁽¹⁾,
Загинайченко С.Ю.⁽²⁾, Квачёва Л.Д.⁽³⁾, Курносков Д.А.⁽¹⁾, Мурадян В.Е.⁽⁴⁾, Рогозинский
А.А.⁽²⁾, Симановский А.П.⁽²⁾, Чёсов Р.Г.⁽¹⁾, Шешин Е.П.⁽¹⁾, Шульга Ю.М.⁽⁴⁾, Щур Д.В.⁽²⁾

⁽¹⁾ Московский физико-технический институт,
Институтский пер. 9, Долгопрудный, 141700, Россия

⁽²⁾ Институт проблем материаловедения НАН Украины, лаборатория № 67,
ул. Кржижановского 3, Киев, 03142, Украина

⁽³⁾ Институт органо-элементных соединений РАН им. А.Н. Несмеянова
ул. Вавилова 28, Москва, 111991, Россия

⁽⁴⁾ Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, 142432, Россия

Введение

Известно, что углеродные нанотрубки (УНТ) можно использовать к качестве автокатодов (см., например, [1]). Полагают, что на вершинах нанотрубок происходит значительное усиление напряженности электрического поля и это является основной причиной уменьшения рабочих напряжений катодов на их основе по сравнению с другими углеродными катодами.

УНТ, как правило, синтезируют либо методом дугового разряда [2], либо методом газозафазного осаждения [3].

Метод газозафазного осаждения позволяет вырастить нанотрубки по заданному рисунку непосредственно на подложке, которая в последствии может быть использована как автокатод. Изначально на этот метод изготовления автокатодов возлагали большие надежды. Однако, большинство методик газозафазного осаждения являются высокотемпературными (~900 °С), что делает невозможным использование стеклянных подложек и увеличивает стоимость катодов.

В случае метода дугового разряда сначала производятся нанотрубки, затем они с помощью различных методик (электрофорез, трафаретная печать) наносятся на подложку. Наибольшее распространение для изготовления автокатодов получил метод трафаретной печати, который позволяет изготавливать равномерные катоды с различным рисунком поверхности практически на любых подложках. Технология трафаретной печати хорошо освоена и является достаточно дешевой.

Ранее в [4] сообщалось о разработанной и освоённой методике допирования углеродных материалов металлами с низкой работой выхода, которая позволяет значительно улучшить их эмиссионные свойства. Допирование было опробовано на

автокатадах из графита МПГ-6 и из углеродных волокон. Во всех перечисленных случаях наблюдалось снижение рабочего напряжения катода.

В данной работе изучается возможность улучшения эмиссионных характеристик углеродных нанотрубок путём их допирования металлами.

Особенности изготовления автокатодов

УНТ получали по методике, описанной в работе [5]. Допирование проводили путем кипячения нанотрубок в течение 24 часов в растворе азотной кислоты, содержащей нитрат бария. После кипячения раствор отфильтровывали и порошок, содержащий допированные УНТ, высушивали при температуре 110 °С на воздухе. Микрофотография допированных таким способом УНТ представлена на рис.1. Ранее этот метод допирования был успешно использован для допирования массивных углеродных материалов [4].

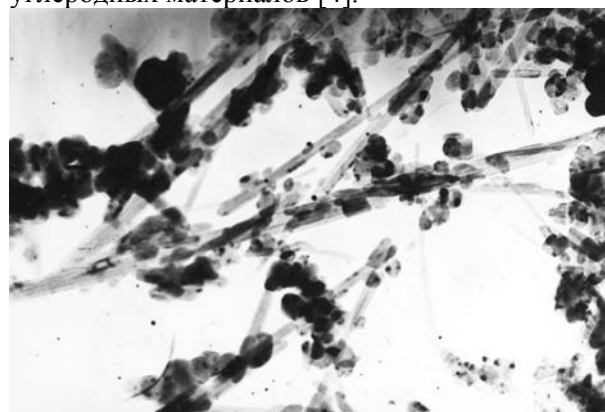


Рис 1. Микрофотографии нанотрубок, допированных барием.

Методом трафаретной печати из порошков нанотрубок изготавливали плоские катоды. В качестве подложки при печати использовали стеклянные подложки,

покрытые проводящим слоем ИТО. Толщина нанесённого слоя составляла 20 мкм.

Исследования в растровом электронном микроскопе показали, что структура поверхности катодов, изготовленных из допированных и чистых нанотрубок, различается незначительно. Это позволяет сделать заключение, что катоды не отличаются по своим геометрическим характеристикам и имеют один и тот же фактор усиления поля. Следовательно, различия в эмиссионных свойствах будут обусловлены исключительно наличием допирующего материала.

Для изучения автоэмиссионных свойств автокатоды помещали в диодные пробники. В качестве анода использовалась стеклянная пластина, покрытая проводящим слоем ИТО и слоем люминофора. Расстояние между анодом и катодом устанавливалось при помощи стеклянных спейсеров и составляло 300 мкм.

Автоэмиссионные испытания

Исследования автоэмиссионных свойств автокатодов проводились в вакуумной камере при давлении остаточных газов менее 5×10^{-7} Торр.

На Рис. 2 приведены вольт-амперные характеристики автокатодов, изготовленных из углеродных нанотрубок, допированных и недопированных барием.

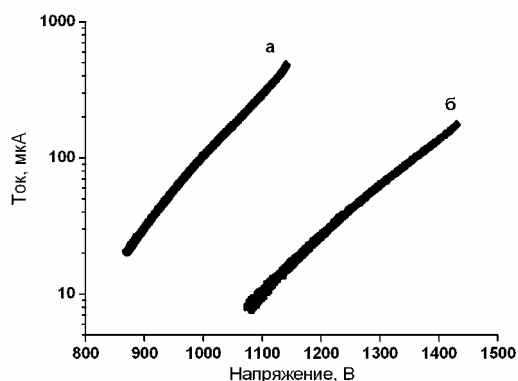


Рис 2. Вольт-амперные характеристики катодов из нанотрубок, допированных барием (а), из чистых нанотрубок (б).

В качестве критерия сравнения катодов будем использовать величину электрического поля, необходимого для достижения тока 50 мкА. Для чистых углеродных нанотрубок это поле равно 4.45 В/мкм, а для

допированных барием — 3.02 В/мкм. Таким образом допирование барием позволило понизить рабочее напряжение катода примерно на 30%. Если предположить, что снижение рабочего напряжения обусловлено исключительно изменением работы выхода электронов катода, то оно составит 0.77 эВ.

Другой вариант допирования углеродных нанотрубок - это допирование в процессе электродугового синтеза. В качестве допантов использовали следующие металлы: Zr, Fe, Ni, Mn, Ti, Cu, Co. Результаты исследования таких нанотрубок будут приведены в докладе.

Выводы

Проведённые эксперименты показали, что допирование углеродных нанотрубок позволяет снизить рабочие напряжения катодов на их основе на 30%.

ACKNOWLEDGEMENTS

Financial support from the RFBR (project 02-03-33226) is gratefully acknowledged by Muradyan V.E.

Литература

- [1] Sashiro Uemura, Saito Yahachi *Carbon* **38**, 2 (2000) 169-183
- [2] Chuang F.-Yu, Wang W.-C., Lin I.-N., Kwo J.-L., Yokoyama M., Lee C.-C., Tsou C. C *Journal of Vacuum Science and Technology B* **19**, 1 (2001) 23-27
- [3] Han J., Yang W.-S., Yoo Ji-B., Park C.-Y. *Journal of Applied Physics* **88**, 12 (2000) 7363-7366
- [4] Baturin A.S., Nikolski K.N., Sharov V.B., Sheshin E.P., Tchesov R.G. *Abstract of 11th Intercalation. Symposium On Intercalation Compounds (ISIC), Moscow Russian, 2001, p.77.*
- [5] Muradyan V.E., Tarasov B.P., Shulga Y.M., Pyabenko A.G., Fursikov P.V., Kuyunko N.S., Moravsky A.P., Terekhov S.V., Bokova S.N., Obrazcova E.D., Zaginaichenko S.Y., Schur D.V., *Abstract of VIIth International Conference "Hydrogen Materials Science and Chemistry of Metal Hydrides" (ICHMS'2001), Alushta-Cremia-Ukraine, 2001, p.548-551.*