

# NANOSTRUCTURED CARBON MATERIALS SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND APPLICATION FOR COLD ELECTRON EMITTERS

A.N. Obratsov

Department of Physics, Moscow State University,  
Moscow, Russia

Nanostructured carbon films consisting of oriented carbon nanotubes and/or nanosized graphite crystallites were grown by CVD method. In-situ Raman and plasma optical emission measurements were performed for the CVD process study and optimization. Structure, morphology and phase composition of the films were characterized by using electron microscopy, Raman, XPS and other methods. The comparative field electron emission examinations of various nC materials were performed to evaluate electron emission mechanism and to optimize CVD process conditions. The prototypes of vacuum luminescent devices with nC cold cathodes were designed, manufactured and tested.

Various carbon related materials show low-field electron emission having high attractiveness to replace metal or semiconductor micro-tip arrays in vacuum electronic devices and electron beam-technologies such as flat panel displays [1], microwave tubes [2], miniature X-ray sources [3], mass-spectrometers [4], electron-beam lithography [5] etc. One of the main advantages of carbon materials in the FE applications consists in very strong interatomic  $\sigma$ - $\sigma$  bonds providing highest mechanical strength and chemical inertness appropriate for cathode material operating in vacuum devices under intense electric field in order of  $10^7$ - $10^8$  V/m and residual gas ion bombardment. Despite the strongest interatomic bonds in graphite, the usual graphitic carbons with  $sp^2$  atomic coordination are not suitable for FE because of their layered structure with rather weak interlayer bonding. So, while each layer itself is very stable, whole material combined from a number of parallel layers may be destroyed easily by applying strong electric field similar to that take place in carbon fibres [6] and powdered graphite particles [7, 8].

The carbon nanotubes (CNT) consisting from  $sp^2$  coordinated atomic layers are much more stable under strong electric field action because of their cylindrical shapes preventing layers chipping off. An additional advantage is high aspect ratio of CNT emitters, providing field focusing and, correspondingly, applied voltage significant reduction (see for example [9]). Similar increase of stability may be obtained in materials consisting of nano-graphite crystallites (NGC) with the bended atomic layers on crystallite edges. The layers bending on graphite crystallite edges are rather usual phenomena (see for example [10-12]) that may explain efficient and stable electron emission from various carbon materials including polycrystalline diamonds [13], diamond-like films [14], carbon fibres [6], and graphite powders [7,8]. In this report we present results of our recent studies on nC film materials deposition, characterization and application as cold cathodes.

The film carbon materials were obtained in these experiments using chemical vapor deposition (CVD) in plasma activated hydrogen-methane gas mixture (see details in Ref. [15]). Si, Ni and other metal substrates were used as substrates. A comparative analysis of data obtained using in-situ Raman and plasma optical emission spectroscopy (OES) allows us to determine CVD process conditions for production of carbon films consisting of polycrystalline and nanocrystalline diamond, amorphous diamond-like, oriented CNT and NGC species. Figure 1 represents typical SEM images of polycrystalline diamond (a) and nano-graphite (b) CVD films. The typical Raman spectra of CVD films are shown in Fig.2, including

polycrystalline diamond (1), nanodiamond (2), nano-graphite (3) and amorphous carbon (4) materials. In these spectra, Raman lines at 1140 and 1470  $cm^{-1}$  are specific for diamond particles with size smaller than 2 nm, while 1330  $cm^{-1}$  corresponds to "usual" diamond particles, which have larger diameter. The Raman lines at 1350  $cm^{-1}$  and in the vicinity of 1580  $cm^{-1}$  (between 1550 to 1620  $cm^{-1}$ ) are attributed to different forms of disordered graphite. It should be noted that similar 1580  $cm^{-1}$  line is typical for multiwall carbon nanotubes.

CVD carbon film compositions and electronic property peculiarities were evaluated from XPS, UPS and cathodoluminescent data. The obtained results may be attributed to presence in graphite-like nC material carbon clusters with diamond-like properties. Formation of such clusters is possible due to specific conditions in used CVD process. In particular, OES results exhibit presence carbon dimers  $C_2$  in CVD plasma at conditions corresponding to CNT and NGC species formation. The comparative study allows us to assume that these dimers play role of the building blocks for these CNT and NGC providing immediately diamond-like clusters on the surface of graphite-like material. In this process carbon nanotubes may be produced as a result of spontaneous rolling up of graphite sheets enlarged during CVD. A significant feature of this process is absence of any catalyst that eliminates necessity in post-growth treatments of the material for FE application.

The data on structural and electronic properties of CVD films were used in comparative analysis of electron emission. The best electron emission with lowest threshold field (in order of  $10^6$  V/m) and highest intensity of electron beam (up to 1 A/cm<sup>2</sup>) was obtained for the films consisting of CNT and/or NGC species. Since significant difference of nC materials from classical FE cathodes leads us to assumption of new non-classical mechanism based on peculiar property of carbon atoms to be coordinated with  $sp^2$  and  $sp^3$  coordination. This circumstance may provide heterogeneous structure on emission sites responsible for reduction of potential barrier for electrons escaping into vacuum (see details in Ref.[15]).

The applicability of nC materials for cold cathodes was demonstrated in vacuum luminescent devices, including prototype of flat panel display, triode and diode type lamps. Figure 3 shows a schema and a photograph of the diode lamp with nC cold cathode. Cylindrical configuration of the lamp provides the highest efficiency of energy transformation from electricity into light. Nano-carbon CVD films were deposited in these lamps onto 1 mm Ni wires. Light intensity up to  $10^5$  cd/m<sup>2</sup> and total power efficiency up to 30% were achieved for the

lamps and show great potential and advantage in comparison with other light sources.

**References:**

1. W.B. Choi, D.S. Chung, J.H. Kang, et al., Appl. Phys. Lett. 75, 3129 (1999).
2. D. Temple, Mat. Sci. and Eng. R24, 185 (1999).
3. C. Ribbing, P. Rangsten, K. Hjort, Diamond and Related Mat. 11, 1 (2002).
4. S.E. Huq, B.J. Kent, R. Stevens, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 19, 988 (2001).
5. G.X. Guo, K. Tokunaga, E. Yin, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 19, 862 (2001).
6. R.V. Latham, D.A. Wilson, J. Phys. E: Instrum. 15, 1083 (1982).
7. N.S. Xu, Y. Tzeng, R.V. Latham, J. Phys. D: Appl. Phys. 26, 1776 (1993).
8. A.Y. Tcherepanov, A.G. Chakhovskoi, V.B. Sharov, J. Vac. Sci. Technol. B 13, 482 (1995).
9. O. Gröning, O.M. Küttel, Ch. Emmenegger, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 12, 665 (2000).
10. H.Hiura, T.W. Ebbesen, J. Fujita, et al., Nature 367, 148 (1994).
11. V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, Yu.V. Butenko, et al., Chem. Phys. Lett. 289, 353 (1998).
12. J.Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, Chem. Phys. Lett. 303, 130 (1999).
13. W. Zhu, C. Bower, G.P. Kochanski, S. Jin, Diamond and Related Mat. 10, 1709 (2001).
14. J. Robertson, Thin Solid Films 296, 61 (1997).
15. A.N. Obraztsov, A.P. Volkov, K.S. Nagovitsyn, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 35, 357 (2002).

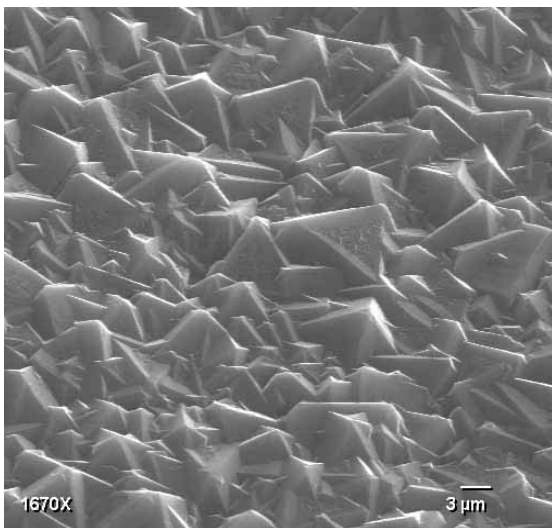


Fig.1 (a) SEM image of typical polycrystalline diamond film.

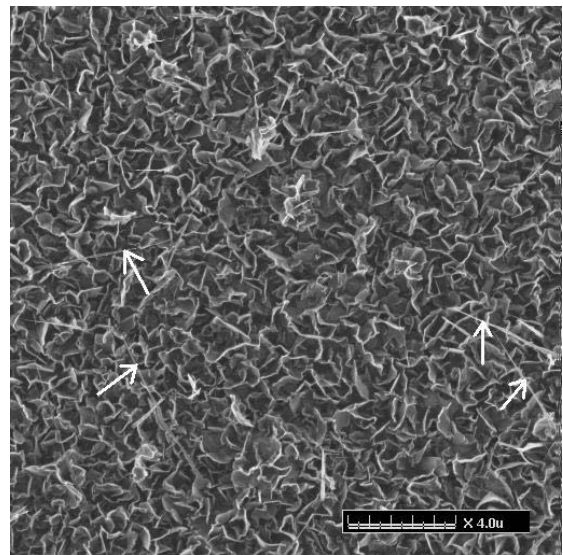


Fig.1 (b) SEM image of typical nano-graphite film with CNT (shown by arrows) inclusions.

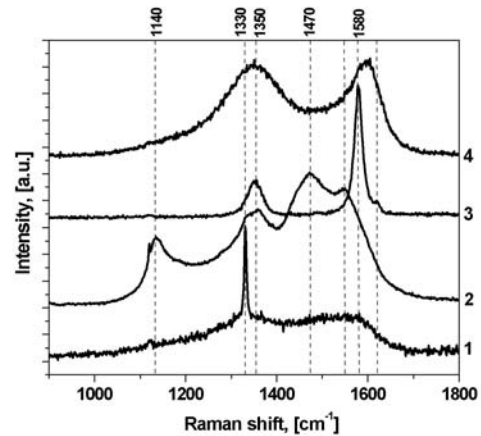


Fig. 2 Raman spectra of typical CVD carbon films.

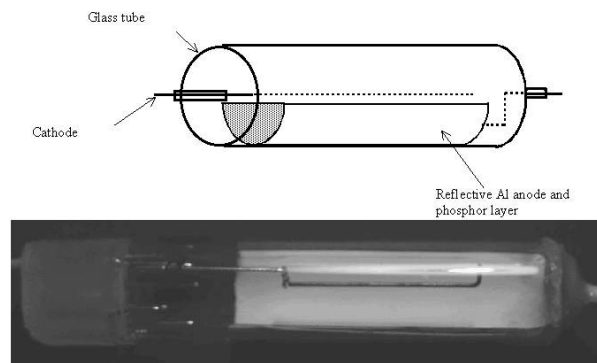


Fig. 3 Schema and photograph of cylindrical diode lamp with nC cold cathode and reflective anode.

# СИНТЕЗ, ИЗУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ДЛЯ ХОЛОДНЫХ ЭМИТТЕРОВ ЭЛЕКТРОНОВ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

А.Н. Образцов

Физический факультет Московского государственного университета,  
Москва, Россия

Наноструктурированные углеродные (nC) пленки, состоящие из ориентированных углеродных нанотрубок и/или наноразмерных кристаллитов графита были выращены CVD методом. Для изучения и оптимизации параметров CVD процесса были выполнены in-situ измерения комбинационного рассеяния света и оптической эмиссии плазмы. Структура, морфология и фазовый состав пленок были исследованы с помощью электронной микроскопии, комбинационного рассеяния света, XPS и другими методами. Сравнительное изучение полевой эмиссии электронов было выполнено для оценки механизма эмиссии и для оптимизации условий CVD процесса. Разработаны, изготовлены и протестированы прототипы вакуумных люминесцентных приборов с nC холодными катодами.

Различные углеродные материалы демонстрируют низковольтную автоэмиссию электронов (АЭ), которая имеет высокую привлекательность для замещения металлических или полупроводниковых микро-острижных катодов в вакуумных электронных приборах и в электронно-лучевых технологиях таких, как плоские дисплеи [1], СВЧ приборы [2], миниатюрные рентгеновские трубки [3], масс-спектрометры [4], электронно-лучевая литография [5] и т.п. Одно из основных преимуществ углеродных материалов при использовании в АЭ состоит в сильных межатомных  $\sigma$ - $\sigma$  связях, обеспечивающих высокую механическую прочность и химическую инертность, требуемую для материала катодов, работающих при высокой напряженности электрического поля ( $10^7$ - $10^8$  В/м) и при бомбардировке ионами остаточных газов. Несмотря на высокую прочность межатомных связей в графите, обычный графит с  $sp^2$  атомной координацией не приемлем для АЭ из-за его слоистой структуры с достаточно слабой связью между слоями. Таким образом, в то время как каждый слой в отдельности является стабильным, весь материал, состоящий из большого количества параллельных слоев может быть легко разрушен при приложении сильного электрического поля так, как это имеет место в углеродных волокнах [6] и в порошкообразном графите [7, 8].

Углеродные нанотрубки (УНТ), состоящие из  $sp^2$  координированных атомных слоев, существенно более стабильны в сильном электрическом поле из-за того, что их цилиндрическая форма препятствует разрушению вследствие отщепления слоев. Дополнительным преимуществом являются небольшой диаметр и значительная длина УНТ эмиттеров, обеспечивающие фокусировку поля и, соответственно, существенное уменьшение прилагаемых напряжений (см. например [9]). Аналогичное увеличение стабильности может быть получено в материалах, состоящих из нанографитных кристаллитов (НГК) с искривленными атомными слоями на краях. Искривление слоев на краях графитных кристаллитов является достаточно обычным явлением (см. например [10-12]) что может объяснить эффективную и стабильную эмиссию электронов из различных углеродных материалов, включая поликристаллический алмаз [13], алмазо-подобные пленки [14], углеродные волокна [6] и графитные порошки [7,8]. В данном сообщении представлены результаты наших недавних исследований по осаждению nC пленочных материалов, их исследовании и применении в качестве холодных катодов. Пленочные углеродные материалы были получены,

используя химическое газофазное осаждение (CVD) в газоразрядной плазме смеси водорода и метана (см. детали в [15]). Si, Ni другие металлы использовались в качестве подложек. Сравнительный анализ данных, полученных с помощью in-situ спектроскопии комбинационного рассеяния света (КРС) и оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) позволил нам определить условия CVD процесса для получения углеродных пленок, состоящих из поликристаллического и нанокристаллического алмаза, аморфные алмазо-подобные пленки, ориентированные УНТ и НГК. Рисунок 1 представляет типичные растровые электронномикроскопические (РЭМ) изображения поликристаллического алмазных (а) и нано-графитных (б) CVD пленок. Типичные КРС спектры CVD пленок показаны на рис. 2, включая поликристаллический алмаз (1), наноалмаз (2), нанографит (3) и аморфный углерод (4). В этих спектрах КРС линии  $1140$   $1470$   $cm^{-1}$  специфичны для алмазных частиц с размерами менее  $2$  нм, в то время как линия  $1330$   $cm^{-1}$  соответствует “обычным” алмазным частицам, имеющим большие размеры. КРС линии  $1350$   $cm^{-1}$  и около  $1580$   $cm^{-1}$  (между  $1550$  и  $1620$   $cm^{-1}$ ) приписываются различным формам разупорядоченного графита. Необходимо отметить, что аналогичная полоса около  $1580$   $cm^{-1}$  является типичной для многостенных УНТ.

Состав и особенности электронных свойств CVD углеродных пленок определялись с помощью рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС и УФЭС), а также с помощью катодолуминесценции. Полученные результаты могут объясняться присутствием в графитоподобном nC материале кластеров с алмазо-подобными свойствами. Формирование таких кластеров возможно благодаря специфическим условиям использовавшегося CVD процесса. В частности, ОЭС результаты показывают присутствие углеродных димеров  $C_2$  в CVD плазме при условиях, соответствующих формированию УНТ и НГК. Сравнительное изучение позволяет нам предположить, что эти димеры играют роль строительного блока для УНТ и НГК, обеспечивая одновременно образование алмазо-подобных кластеров на поверхности графитоподобного материала. В этом процессе углеродные нанотрубки могут получаться в результате спонтанного сворачивания графитных листов, образующихся и увеличивающихся в размерах по ходу CVD процесса. Существенной особенностью этого процесса является отсутствие каких-либо катализаторов, что устраняет необходимость в дополнительной обработке материала после его осаждения для использования в АЭ.

Данные о структурных и электронных свойствах CVD пленок были использованы в сравнительном анализе электронной эмиссии. Наилучшие эмиссионные характеристики - наиболее низкие пороговые поля ( $10^6$  В/м) и наиболее высокие интенсивности электронных пучков (до  $1$  А/см<sup>2</sup>) были получены для пленок, состоящих из УНТ и НГК. Существенное отличие пС материалов от обычных АЭ катодов позволяет сделать предположение о новом неклассическом механизме основанном на особых свойствах углеродных атомов, которые могут иметь  $sp^2$  и  $sp^3$  координацию. Это обстоятельство может приводить к гетерогенности структуры эмиссионного центра, уменьшающей потенциальный барьер для электронов при их эмиссии в вакуум (см. детали в [15]).

Применимость пС материалов для холодных катодов была продемонстрирована на примере вакуумных люминесцентных приборов, включая прототипы плоских дисплеев, триодные и диодные лампы. Рисунок 3 показывает схему и фотографию диодной лампы с пС холодным катодом. Цилиндрическая конфигурация лампы обеспечивает наивысшую эффективность трансформации электроэнергии в свет. При изготовлении таких ламп nano-углеродные CVD пленки осаждались непосредственно на 1 мм никелевую проволоку. Для ламп данного типа были получены интенсивность света до  $10^5$  кд/м<sup>2</sup> и к.п.д. до 30%. Полученные результаты свидетельствуют о высоком потенциале и существенных преимуществах указанных ламп по сравнению с другими источниками света.

#### Литература:

1. W.B.Choi, D.S.Chung, J.H.Kang, et al., Appl. Phys. Lett. 75, 3129 (1999).
2. D. Temple, Mat. Sci. and Eng. R24, 185 (1999).
3. C. Ribbing, P. Rangsten, K. Hjort, Diamond and Related Mat. 11, 1 (2002).
4. S.E. Huq, B.J. Kent, R. Stevens, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 19, 988 (2001).
5. G.X. Guo, K. Tokunaga, E. Yin, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 19, 862 (2001).
6. R.V. Latham, D.A. Wilson, J. Phys. E: Instrum. 15, 1083 (1982).
7. N.S. Xu, Y. Tzeng, R.V. Latham, J. Phys. D: Appl. Phys. 26, 1776 (1993).
8. A.Y.Tcherepanov, A.G.Chakhovskoi, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 13, 482 (1995).
9. O.Gröning, O.M.Küttel, et al., J. Vac. Sci. Technol. B 12, 665 (2000).
10. H.Hiura, T.W. Ebbesen, J. Fujita, et al., Nature 367, 148 (1994).
11. V.L. Kuznetsov, A.L. Chuvilin, et al., Chem. Phys. Lett. 289(1998) 353.
12. J.Y. Huang, H. Yasuda, H. Mori, Chem. Phys. Lett. 303, 130 (1999).
13. W. Zhu, C. Bower, G.P. Kochanski, S. Jin, Diamond and Rel. Mat. 101(2001)709
14. J. Robertson, Thin Solid Films 296(1997)61.
15. A.N. Obraztsov, A.P. Volkov, et al., J. Phys. D: Appl. Phys. 35(2002)357.

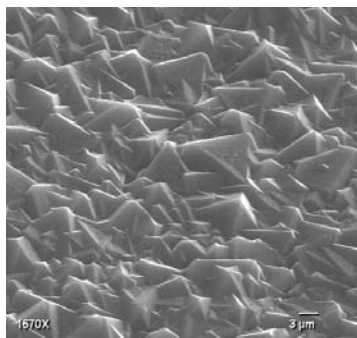


Рис.1(а) РЭМ изображение морфологии типичной поликристаллической алмазной пленки.

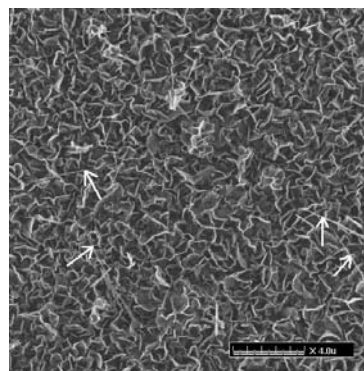


Рис.1(б) РЭМ изображение типичной nano-графитной пленки, содержащей УНТ (показаны стрелками).

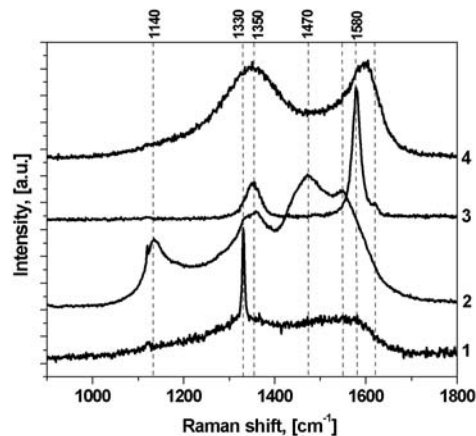


Рис.2 КРС спектры CVD углеродных пленок.

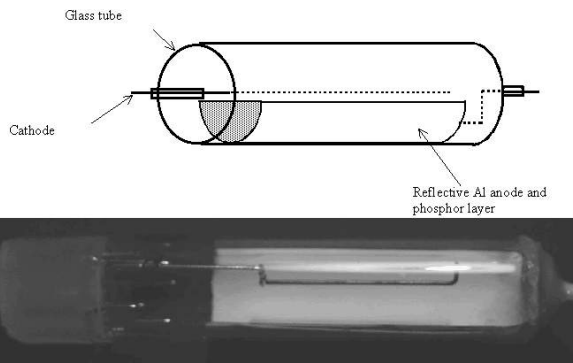


Рис.3 Схема и фотография цилиндрической лампы с пС холодным катодом и светоотражающим анодом.