

PACS: 61.46.+w, 85.42.+m

Д.В. Батов¹, В.Д. Бланк¹, Е.В. Поляков¹, Б.А. Кульницкий¹, Б.К. Джун²

УГЛЕРОД-АЗОТНЫЕ НАНОТРУБКИ, ПОЛУЧЕННЫЕ В ГАЗОСТАТЕ, И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В КАЧЕСТВЕ ХОЛОДНЫХ КАТОДОВ

¹ФГУ «ТИСНУМ»

ул. Центральная, 7а, г. Троицк, 142190, Московская обл., Россия

²Корейский институт науки и технологий

131, Cheongriang, Seoul, 130-650, Korea

E-mail: batov@isan.troitsk.ru, dvbatov@mail.ru

Исследованы углерод-азотные (CN) нановолокна, синтезированные в газостате. Диаметр нановолокон 100–150 нм. Содержание азота в наноструктурах, определенное методом спектроскопии потерь энергии электронов (EELS), составляет до 13%. При измерении эмиссионных характеристик CN-наноструктуры показали пороговую напряженность поля 1.4 В/мкм, что является лучшим результатом для CN-наноструктур и совпадает с лучшими значениями для углеродных нанотрубок. При проведении испытаний на долговременную стабильность падение эмиссионного тока за 100 h непрерывной работы составило менее 10%.

Углеродные наноструктуры, и в частности углеродные нанотрубки, впервые исследованные Ииджимой в 1991 г. [1], являются аллотропной формой углерода, характеризующейся высокой степенью кривизны боковой поверхности, хорошей химической стабильностью, механической прочностью и малой работой выхода. Они привлекают внимание исследователей как материал для изготовления острых катодов в светоизлучающих элементах [2]. Углеродные нанотрубки и другие наноструктуры способны давать высокую (до 1 А/см²) плотность тока эмиссии при низкой (< 5 В/мкм) напряженности поля. При этом такие показатели наблюдаются не только у чисто углеродных наноструктур, но и в случае CN-наноматериалов. В [3] приводятся данные, что CN-нанотрубки диаметром менее 50 нм, полученные методом плазмохимического осаждения из газовой фазы с горячей нитью (Hot Filament Plasma enhanced CVD), имели пороговую напряженность поля для возникновения эмиссии ниже 3 В/мкм.

В представленной работе мы получали CN-наноструктуры в газостате и исследовали их эмиссионные свойства.

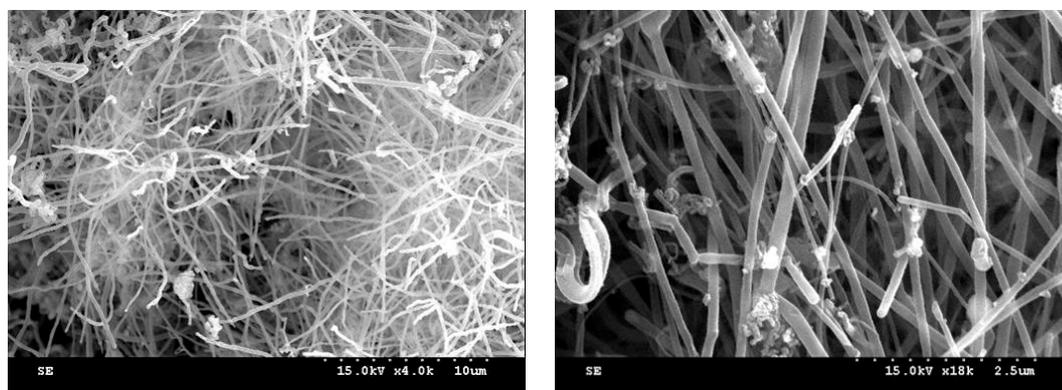
CN-наноструктуры (нанотрубки и нановолокна) синтезировали в газостате с использованием в качестве газовой среды азота или смеси азот–аргон при общем давлении в системе 75 МПа. В качестве источника углерода применяли графито-

вый нагреватель. Детальное описание процесса синтеза CN-наноструктур приведено в [4,5]. Полученный осадок исследовали методами просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей ПЭМ с использованием установок JEM-20СХ, CM20 Philips TEM, VG 601 UX STEM и Hitachi S-4300. Также изучали ИК-спектры наноматериалов на фурье-спектрометре Bruker IFS-113.

Для исследования эмиссионных свойств CN-наноструктур на пластину из натрового стекла наносили слой хрома. Катодную поверхность на основе CN-наноструктур создавали вдавливанием (вдавливанием) последних в слой хрома. Анодом служило стекло, покрытое пленкой из смеси оксидов индия и олова с нанесенным люминофором (зеленый фосфор). Измерения эмиссионных свойств проводили в вакуумной камере при давлении 10^{-9} МПа. В качестве источника постоянного тока использовали установку производства «F.u.G. Electronic». Эмиссионные характеристики CN-наноструктур измеряли при 300 К.

Исследования методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) показали, что исходный CN-наноматериал представляет собой войлокоподобную массу, состоящую из нанотрубок и нановолокон со случайной ориентацией. Диаметр наноструктур находится в пределах 100–150 нм, длина каждого нановолокна (нанотрубки) – более 10 μm (рис. 1). Увеличение парциального давления азота в системе при неизменности величины общего давления приводило к усилению морфологических различий наноструктур в осадке. Это может объясняться усилением конвекции в результате изменения газодинамических параметров газовой среды, что может приводить к увеличению массопереноса и флуктуаций температуры в зоне роста CN-наноструктур.

При изучении CN-наноструктур на просвечивающем электронном микроскопе было установлено, что в полученном материале присутствуют бамбукоподобные нановолокна с равномерно расположенными внутренними перегородками (BL), бусоподобные наноструктуры (BdL), нанотрубки с тонкими внутренними стенками и нановолокна с тонкими, не полностью сформировавшимися стенками (Cor-трубки) (рис. 2). Исследования методом EELS показали, что содержание азота в наноструктурах различно и составляет 3–4% в BL-волокнах, до 8.5% – в BdL-волокнах и до 13% – в Cor-трубках.



a

б

Рис. 1. РЭМ-изображения CN-наноматериала: *a* – $\times 4000$, *б* – $\times 18000$

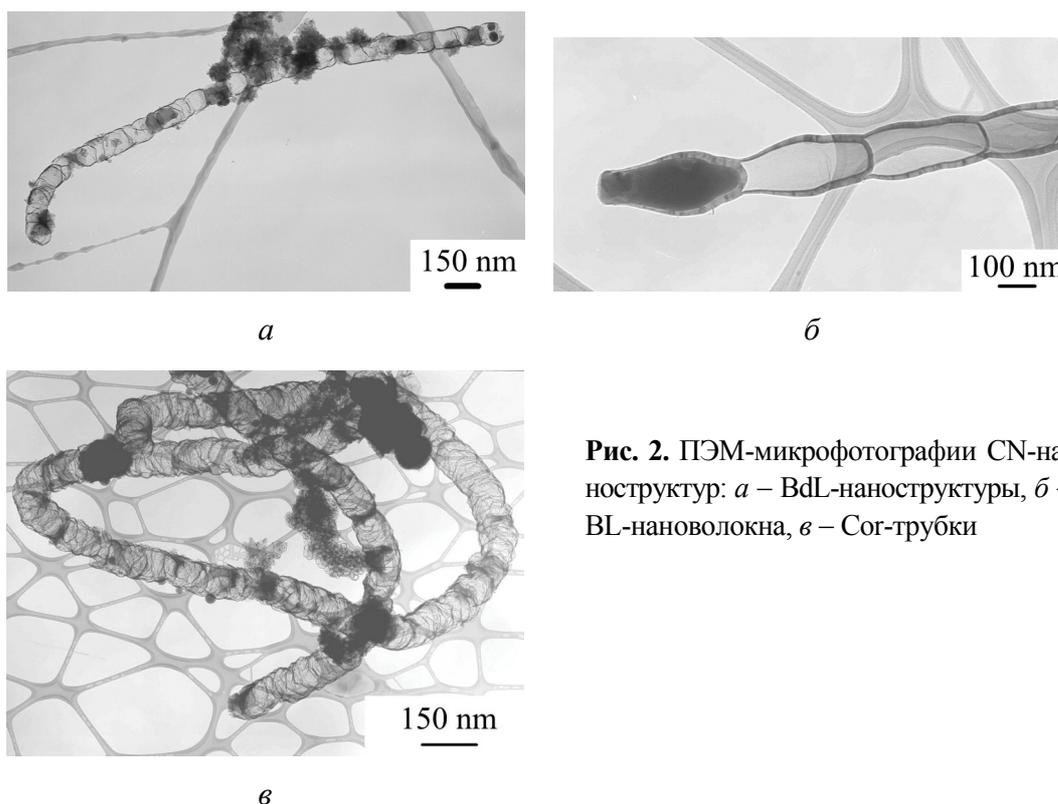


Рис. 2. ПЭМ-микрофотографии CN-наноструктур: *a* – BDL-наноструктуры, *б* – BL-нановолокна, *в* – Сог-трубки

ИК-спектр CN-наноматериала представлен на рис. 3. Видно, что в наноматериале преобладают одиночные C–N-связи. Полоса в области 1100 cm^{-1} обычно относится исследователями к вибрационной составляющей одиночной C–N-связи [6]. Имеются публикации [7], что наличие в материале преобладающего количества одиночных C–N-связей по сравнению с двойными и тройными может быть благоприятно для эмиссионных свойств материала.

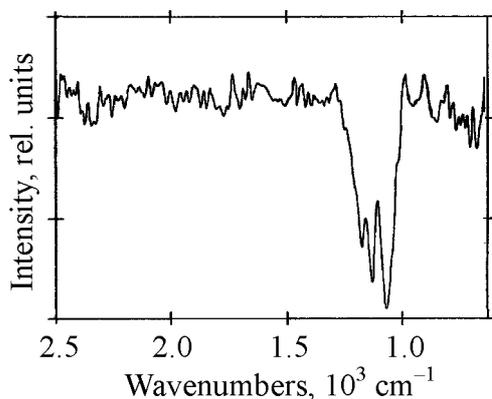


Рис. 3. ИК-спектр CN-наноматериала

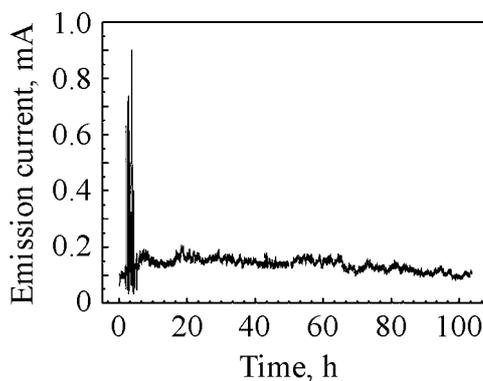


Рис. 4. Долговременная стабильность эмиссионного тока катода из CN-нанотрубок (ускоряющее напряжение 1500 V)

При изучении эмиссионных характеристик CN-наноструктур определяли пороговую напряженность поля для возникновения эмиссии и долговременную стабильность эмиссионного тока для катода с CN-наноструктурами. Пороговая напряженность поля, измеренная при расстоянии катод–анод 300; 500; 700 и 900 μm , составила соответственно 1.56; 1.48; 1.2 и 1.44 $\text{V}/\mu\text{m}$.

Долговременную стабильность эмиссионного тока CN-наноструктур изучали при давлении 10^{-9} МПа, расстоянии катод–анод 700 μm при постоянной напряженности поля 1.36 $\text{V}/\mu\text{m}$ в течение 103 h (рис. 4). Светоизлучающий элемент с диагональю 2.5 см светился равномерно по всей поверхности при эмиссионном токе 100–200 μA . Флуктуации эмиссионного тока на начальном участке могут быть связаны с влиянием резкого приложения электрического поля. В дальнейшем, как видно из рис. 4, CN-нановолокна показывают хорошую стабильность эмиссионных характеристик, и флуктуации тока эмиссии при 200 μA составляют не более 10% за весь период измерения.

Ранее [8] сообщалось, что пороговая напряженность поля для углеродных нанотрубок, выращенных на натровом стекле, составляет 3.4–3.6 $\text{V}/\mu\text{m}$. Наши результаты показывают, что CN-наноструктуры имеют более высокие эмиссионные характеристики по сравнению с углеродными нанотрубками. Такое различие в величине прикладываемого поля может быть результатом наличия дефектных участков в структуре CN-нанотрубок и нановолокон [9]. В случае углеродных нанотрубок эмиссия электронов обычно происходит с вершины нанотрубки [10]. Однако в случае CN-наноструктур мы полагаем, что, помимо эмиссии электронов с вершин нанотрубок и нановолокон, эмиссия происходит также и с дефектов на боковых стенках CN-наноструктур аналогично [11].

Выводы

Исследованы эмиссионные характеристики CN-нановолокна, синтезированных в газостате. По результатам EELS содержание азота в наноструктурах составляет до 13%. При измерении эмиссионных характеристик CN-наноструктуры показали пороговую напряженность поля 1.4 $\text{V}/\mu\text{m}$, что является одним из лучших результатов для CN-наноструктур. Светоизлучающий элемент с размером диагонали 1 in с использованием катода с CN-наноструктурами при испытании на долговременную стабильность эмиссионных показателей продемонстрировал падение тока эмиссии не более 10% за 100 h тестирования.

1. *S. Iijima*, Nature (London) **354**, 6438, 56 (1991).
2. *M. Hirakawa, S. Sonoda, C. Tanaka, H. Murakami, H. Yamakawa*, Applied Surface Science **169–170**, 662 (2001).
3. *R. Kurt, J.M. Bonard, A. Karimi*, Thin Solid Films **398–399**, 193 (2001).
4. *V.D. Blank, I.G. Gorlova, J.L. Hutchison, N.A. Kiselev, A.B. Ormont, E.V. Polyakov, J. Sloan, D.N. Zakharov, S.G. Zybtssev*, Carbon **38**, 1217 (2000).

5. *V.D. Blank, E.V. Polyakov, D.V. Batov, B.A. Kulnitskiy, U. Bangert, A. Gutierrez-Sosa, A.J. Harvey, A. Seepujak*, *Diamond and Related Materials* **12**, 864 (2003).
6. *Z.J. Zhang, S. Fan, C.M. Lieber*, *Appl. Phys. Lett.* **56**, 2582 (1995).
7. *Y.K. Yap, K. Sida, Y.Wada, M. Yoshimura, Y. Mori, T. Sasaki*, *Diamond and Related Materials* **9**, 1228 (2000).
8. *Y.D. Lee, D.J. Lee, Y.H. Lee, J.E. Yoo, J.H. Park, B.C. Kim, B.K. Ju*, *Proc. IDW'2002*, December 4–6, 2002, Hiroshima, Japan, p. 1093.
9. *M. Terrones, H. Terrones, N. Grobert, W.K. Hsu, Y.Q. Zhu, J.P. Hare, W. Kroto, D.R.M. Walton, Ph. Kohler-Redlich, M. Rühle, J.P. Zhang, A.K. Chaatham*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3932 (1999).
10. *N. Jiang, R. Koie, T. Inaoka, Y. Shintani, K. Nishimura, A. Hiraki*, *Appl. Phys. Lett.* **81**, 526 (2002).
11. *D.Y. Zhong, G.Y. Zhang, S. Liu, T. Sakurai, E.G. Wang*, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 506 (2002).

D.V. Batov, V.D. Blank, E.V. Polyakov, B.A. Kulnitskiy, B.K. Ju

CARBON-NITROGEN NANOTUBES FORMED IN GASOSTAT AND THEIR UTILIZATION AS COLD CATHODES

The carbon-nitrogen (CN) nanofibers formed by HIP processes have been investigated. Diameter of nanofibers was 100–150 nm. Nitrogen content of nanostructures determined by the EELS method equals to 13%. The turn-on fields were about 1.4 V/ μm , this is the best result for the CN nanostructures fitting well the better values for carbon nanotubes. The time reliability and light emission tests were carried out for above 100 h and the current fluctuation was found to be less than 10%.

Fig. 1. SEM images of CN nanostructures: *a* – $\times 4000$, *b* – $\times 18000$

Fig. 2. TEM images of CN nanostructures: *a* – beads-like nanotubes, *b* – bamboo-like nanofibers, *c* – nanotubes with strongly corrugated walls

Fig. 3. IR-spectrum of CN nanostructures

Fig. 4. Field emission lifetime (*I* vs time) of CN nanofibers tested with applied voltage of 1500 V