

# 场致发射阴极碳纳米管的热化学 气相沉积法低温生长\*

郭平生 陈 婷 曹章轶 张哲娟 陈奕卫 孙 卓†

(华东师范大学 纳光电集成与先进装备教育部工程研究中心, 纳米功能材料和器件应用研究中心, 物理系, 上海 200062)

(2006 年 11 月 3 日收到, 2007 年 3 月 22 日收到修改稿)

结合丝网印刷和过滤阴极真空电弧法、离子束溅射方法, 在普通玻璃衬底上制备催化剂图案, 采用低温热化学气相沉积法(CVD)生长碳纳米管/纤维(CNTs)薄膜. 研究了不同种类催化剂对 CNTs 薄膜生长及其场发射的影响. 结果表明, 在 a-C, Co, Ni-Cu 和 Cu 三种催化剂上没有获得明显的 CNTs, 在外加电场小于  $4.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  时没有观察到场发射, 而在 Ni-Fe 及 Ni-Cr 两种催化剂上获得了大量的 CNTs, 并且表现出良好的场发射性能, 开启电场为  $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ . 这种热 CVD 有简单、低温等优点, 在 CNTs 场发射显示器的阴极制备中有潜在的应用价值.

关键词: 化学气相沉积, 场致发射, 碳纳米管, 扫描电子显微镜

PACC: 8115H, 7970, 6148

## 1. 引 言

碳纳米管/纤维(CNTs)有大长径比、良好的导电性、超强的力学性能、高热传导率、优异热学和化学稳定性等, 是优秀的电子场致发射材料. 场致发射 CNTs 阴极场发射显示器(c-FED)近年来一直是工业界和学术界的研究热点, 人们期望 c-FED 这一新型的 FED 能真正走上市场<sup>[1-3]</sup>. CNTs 阴极制备方法包括丝网印刷法<sup>[3, 4]</sup>、直接生长法<sup>[5, 6]</sup>、电泳法<sup>[7]</sup>、喷溅法<sup>[8]</sup>、自组合法<sup>[9]</sup>等. 丝网印刷法具有工艺简单、成本低廉、处理温度和普通玻璃兼容、易于大批量生产等特点, 适合大面积、低分辨率阴极的制备, 主要的 c-FED 研发机构大都采用这种方法制备 CNTs 阴极, 显示出巨大的实际应用潜力<sup>[3, 4]</sup>. 直接生长法可以方便地实现丝网印刷法无法达到的高分辨率( $< 100 \mu\text{m}$ )阴极图形制作的要求, 适合小尺寸、高分辨率 FED 阴极制备; 同时, 直接生长法比丝网印刷法更适合于集成有栅极结构的阴极发射体 CNTs 的生长, 它可以更好地控制 CNTs 的位置、取向、直径及长度, 进而实现阴极 CNTs 和栅极孔的对齐、CNTs 发射体和栅极的距离控制、更低的栅极工作电压等<sup>[5]</sup>. 因

此, 这种方法作为 CNTs 阴极的另一种主要制备方法也受到广泛重视.

直接生长方法一般结合光刻或软光刻技术, 利用真空蒸发、溅射等方法预先在衬底上形成所需要的催化剂薄膜图形, 然后直接在催化剂上生长出 CNTs 薄膜<sup>[5, 6]</sup>. 1996 年中国科学院物理所报道采用热化学气相沉积(CVD)直接生长法在  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  获得了大面积垂直于衬底方向排列的碳纳米管薄膜, 并意识到这种方法在场发射方面的应用<sup>[10]</sup>. 此后, 采用 CVD 直接生长法制备有场发射应用前景的 CNTs 膜不断取得进展. Ren 等<sup>[11]</sup>采用等离子增强热丝 CVD, 乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ )为碳源、氨气为催化剂和稀释气体, 在低于  $666 \text{ }^\circ\text{C}$  反应温度下制得垂直于基体表面的定向多壁纳米碳管阵列. Fan 等<sup>[12]</sup>报道了在硅和多孔硅上  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  热 CVD 直接生长了自取向碳纳米管膜, CNTs 膜实现了图案化生长, 可以放大、有良好场发射特性. Chen 等<sup>[13]</sup>在镍片上用等离子增强热丝 CVD 法在  $700\text{--}800 \text{ }^\circ\text{C}$  获得了定向 CNTs, 开启电场为  $1.8 \text{ V}/\mu\text{m}$ , 在  $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  就达到了平板显示所需的发射电流. Xu 等<sup>[14]</sup>在硅和玻璃衬底上用热 CVD 衬底温度为  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  也制备出了大面积图形化 CNTs 场发射体膜, CNTs 膜在  $1\text{--}5 \text{ V}/\mu\text{m}$  时观察到电子发射, 在

\* 上海市科委纳米专项项目(批准号: 0114nm056, 0452nm048), 教育部重点项目(批准号: 02105)资助的课题.

† E-mail: zsun@phy.ecnu.edu.cn

10—15 V/ $\mu\text{m}$  时有高发射电流密度 100—1000 mA/cm<sup>2</sup>. Murakami 等<sup>[15]</sup>利用微波等离子体 CVD 开发出了可在玻璃衬底上以较低温度 (< 600 °C) 图形化生长定向 CNTs 场发射体的工艺, 其开启电场为 1.2 V/ $\mu\text{m}$ , 发射电流密度 1 mA/cm<sup>2</sup> 所需电场为 3 V/ $\mu\text{m}$ . Han 等<sup>[16]</sup>采用等离子加强 CVD 方法, 在镀 Ni 的玻璃上低温 (< 600 °C) 得到了垂直取向排列的多壁碳纳米管, 并获得了低的场发射开启电场 1.5 V/ $\mu\text{m}$ . Li 等<sup>[17]</sup>使用含 Co 的非晶碳复合膜做催化剂用热 CVD 法 570 °C 在玻璃衬底上成功地生长出平滑的 CNTs 膜, 获得了分布均匀的场发射点和高发射电流密度 12 mA/cm<sup>2</sup>. Lee 等和 Kim 等<sup>[18, 19]</sup>通过反应前的氨气预处理形成催化金属粒子和反应时同时加入 Pd, Cr 或 Pt 等共催化金属膜, 将 CNTs 热 CVD 生长温度突破到低温 500—550 °C 范围内. Kamada 等<sup>[20]</sup>用热 CVD 方法低温 (400—600 °C) 在 Pd-Se, Fe-Ni 和 Ni-Cu 合金催化剂上成功生长了 CNTs, 不过其场发射开启电场随生长温度的降低而变大. Shiroishi 等<sup>[21]</sup>在镀有 FeZrN 膜的玻璃衬底上低温 500—550 °C 实现了 CNTs 的直接生长, CNTs 膜的开启电场为 2.5—3 V/ $\mu\text{m}$ .

商业化的 c-FED 需要以低成本的普通商用玻璃为衬底, 普通玻璃的软化温度一般小于 550 °C, 因此, CVD 直接生长方法在 c-FED 应用的关键是实现 CNTs 的低温大面积生长<sup>[18, 19, 21]</sup>. 从上述已有研究可以看出, 尽管 CVD 直接生长 CNTs 作为场发射阴极得到了广泛研究, 但 CVD 直接生长法的生长温度大都超过 550 °C<sup>[10—17]</sup>, 不能用在以普通商用玻璃为衬底的 c-FED 阴极 CNTs 的生长. 少量已经实现低温生长的报道也存在生长系统较复杂、面积小等缺点<sup>[18, 19, 21]</sup>. 用热 CVD 方法直接低温生长大面积均匀的 CNTs 场发射阴极仍然是一个大的挑战, 这方面的工作还需要进一步的探索.

以前我们采用自行研制的热 CVD 系统成功实现了 CNTs 的小批量生产, 丝网印刷工艺印制这种 CNTs 作为阴极有优良的场发射性能<sup>[22]</sup>. 本文采用相同的热 CVD 系统, 探索在玻璃衬底上催化剂 CVD 直接生长 CNTs 薄膜作为场发射阴极. 通过研究不同催化剂对 CNTs 生长的影响, 实现了 CNTs 薄膜直接在玻璃衬底上的低温生长. 场发射特性测量表明获得的 CNTs 薄膜具有良好的场发射特性, 这种低温 CVD 直接生长 CNTs 阴极的方法有望在 c-FED 中得到应用.

## 2. 实验过程

普通玻璃衬底上 CNTs 薄膜的生长工艺流程如图 1 所示. 详细步骤如下: 1) 衬底玻璃切割并清洗. 2) 衬底导电层银浆印刷、烘干和烧结. 3) 印刷有机物图案并烘干. 4) 催化剂制备, 为探索 CNTs 低温生长的可能性, 本实验制备了 a-C :Co, Ni-Cu, Ni-Fe, Ni-Cr 和 Cu 等五种催化剂. 使用过滤阴极真空电弧法制备 a-C :Co, C 和 Co 质量成分比为 95 :5. Ni-Cu, Ni-Fe, Ni-Cr 和 Cu 都使用离子束溅射制备, 它们的质量比分别为 60 : 40 (Ni : Cu), 90 : 10 (Ni : Fe) 和 90 : 10 (Ni : Cr). 5) 采用类似光刻中用的浮脱 (lift-off) 技术, 将有机物用丙酮溶解除去, 即得到了需要的催化剂图案. 6) 最后在热 CVD 系统中进行 CNTs 生长.

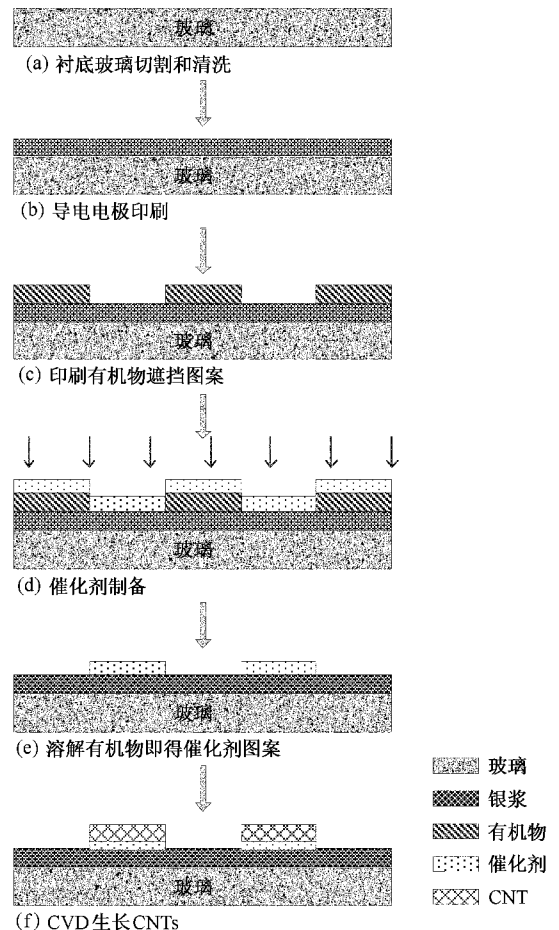


图 1 玻璃衬底上 CNTs 膜的生长工艺流程

本实验采用的 CNTs 生长系统为上海纳晶科技有限公司和华东师范大学纳米功能材料和器件应用研究中心联合研制的立式热壁 CVD 装置, 系统的示

意图如图 2 所示. 本系统具有操作简单, 反应室温度、压强易于控制, 样品尺寸可放大到 100 mm 以上等特点. CNTs 的详细生长过程如下: 首先将已制好催化剂图案的玻璃放入反应室中, 然后对反应室抽真空. 系统达到本底真空 ( $< 1 \text{ Pa}$ ) 后, 通入氢气 ( $\text{H}_2$ ) 并开始加热升温, 当温度达到需的反应温度  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  时, 通入碳源气体  $\text{C}_2\text{H}_2$  开始 CNTs 的生长. 在反应过程中,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2$  的流量分别为  $200 \text{ sccm}$  和  $50 \text{ sccm}$ , 同时反应室压强保持在  $20 \text{ kPa}$ , CNTs 的生长时间为  $15 \text{ min}$ . 反应完成后, 关闭  $\text{C}_2\text{H}_2$  气体, 停止 CNTs 生长, 最后在  $\text{H}_2$  气氛下自然冷却到室温.

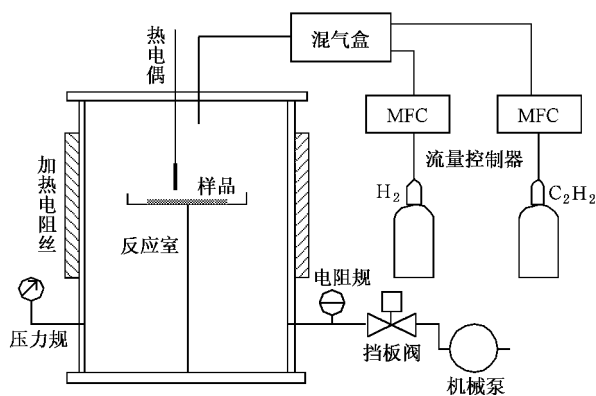


图 2 热 CVD 装置示意图

采用扫描电子显微镜 (SEM) (JEOL JSM-5610LV) 分别对不同催化剂生长的碳材料进行了观察. 采用平行板两极结构形式对它们进行了场发射测试. 阴阳极之间用玻璃条做隔离层, 两极间的距离为  $0.34 \text{ mm}$ . 测量电流电压特性时直接用氧化铟锡 (ITO) 玻璃做阳极, 观察发光特性时则采用印刷有荧光粉的 ITO 玻璃为阳极, 测量真空度优于  $1.5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ .

### 3. 实验结果及分析

图 3 为玻璃衬底在不同催化剂下热 CVD 生长碳纳米材料的 SEM 形貌图, 图 3 (a) — (e) 分别对应于催化剂 Ni-Cu, Cu, a-C:Co, Ni-Fe 及 Ni-Cr. 从图 3 (a) 中可以看出在低温生长条件下, Ni-Cu 催化剂对应的形貌只是一些细小的颗粒. Cu, a-C:Co 两种催化剂 (图 3 (b) 和 (c)) 也没有观察到明显的 CNTs, 它们的高放大倍数 SEM (图 4) 显示两者形貌相似, 都有一些直径在  $40 \text{ nm}$  左右、长度大概  $200\text{—}300 \text{ nm}$  的细短条状物组成, 好像是未能完全长成的 CNTs, 两者相比, a-C:Co 催化剂对应的条状物密度稍微高一

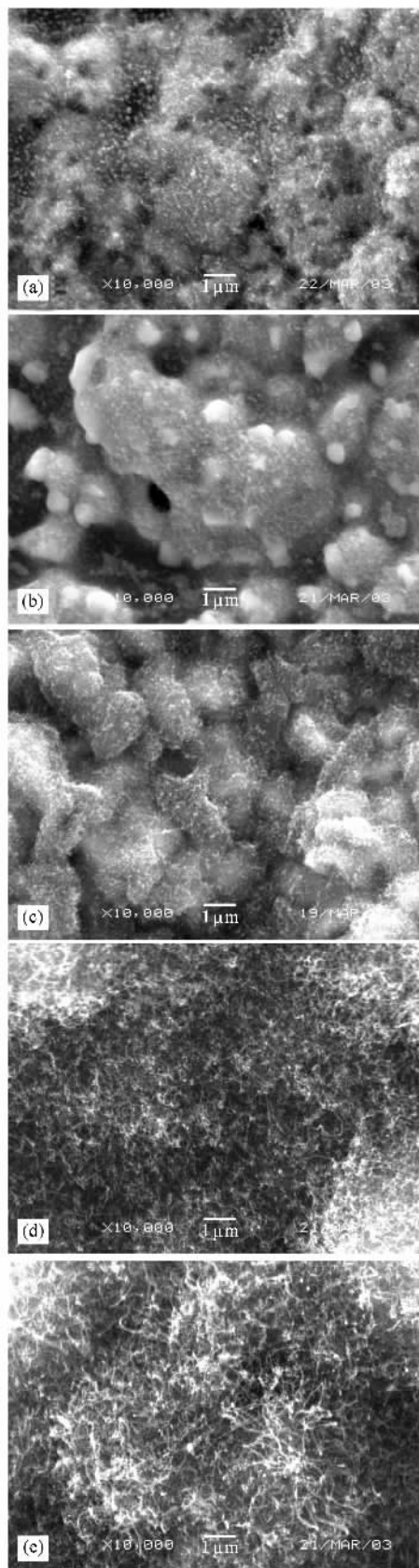


图 3 不同催化剂下热 CVD 生长碳纳米材料的 SEM 形貌图 (a) Ni-Cu (b) Cu (c) a-C:Co (d) Ni-Fe (e) Ni-Cr

点,条状物的长度也总体要长一点.

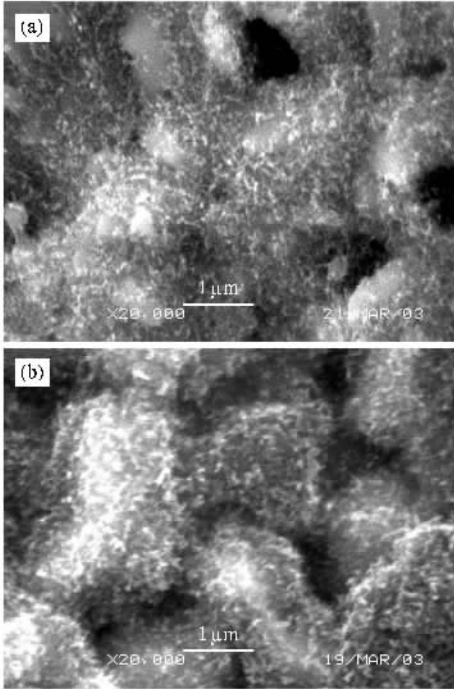


图 4 (a)Cu 和(b)a-C:Co 对应的高放大倍数 SEM 形貌图

Ni-Fe 及 Ni-Cr 催化剂对应的 SEM 形貌(图 3(d) 和(e))显示, Ni-Fe 及 Ni-Cr 和以上三种催化剂不同,这两种催化剂都长出了大量的高密度 CNTs, CNTs 纯度很高、互相缠绕而且许多是弯曲的. 进一步从图 5 的高放大倍数 SEM 图可以看出, 催化剂 Ni-Fe 对应的 CNTs 直径均匀性很好, 都在 30 nm 左右, 长度为几个 μm, CNTs 密度很高. Ni-Cr 对应的 CNTs 密度比 Ni-Fe 的更低, CNTs 的均匀性也没 Ni-Cr 长的好, 大致由直径在 60 nm 和 90 nm 附近的两种 CNTs 组成, CNTs 长度则也为几个 μm.

对 Ni-Cu, Cu a-C:Co, Ni-Fe 及 Ni-Cr 催化剂下热 CVD 生长后的薄膜进行了场发射测试. 对 Ni-Cu, Cu a-C:Co 对应的阴极, 测试表明在电压小于 1500 V 即电场在 4.4 V/μm 以下时没有观察到场发射. Ni-Fe 及 Ni-Cr 对应的场发射电流电场( $I-E$ )特性曲线及所加电压在 1100 V 即电场在 3.2 V/μm 时的发光图像分别如图 6 及图 7 所示. 图 6 左上角的 Fowler-Nordheim (F-N)图显示 Ni-Cr, Ni-Fe 催化剂阴极对应的  $\ln(I/E^2)$  和  $1/E$  之间都近似满足线性关系, 根据场致发射 F-N 理论说明这里测试的电流确为电子场致发射引起. 从  $I-E$  曲线及发光图像可以看出, Ni-Fe 及 Ni-Cr 生长的 CNTs 膜获得了良好的场发射性能, 包括较低的开启电场 2.5 V/μm、较大的电流密度

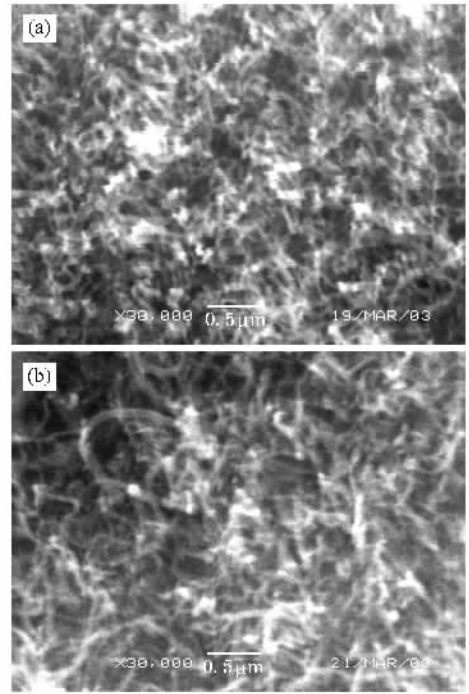


图 5 (a) Ni-Fe 和 (b) Ni-Cr 催化剂对应的 CNTs 高放大倍数 SEM 图

及较好的发光均匀性.

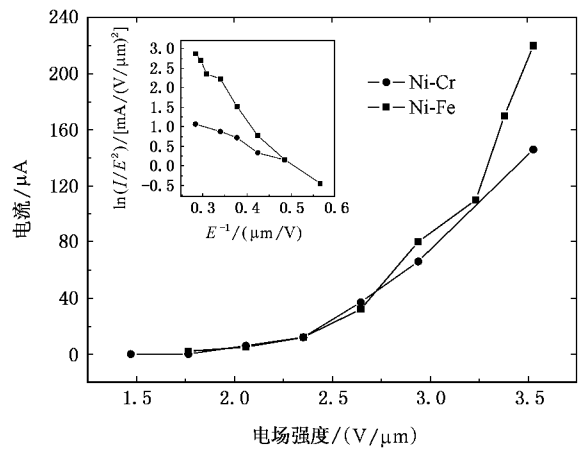


图 6 Ni-Fe 及 Ni-Cr 生长催化剂生长的 CNTs 场发射  $I-E$  特性曲线

一般认为, 催化 CVD 法生长 CNTs 有如下步骤组成: 1) 吸附和分解: 碳源分子首先吸附于催化剂表面并分解释放碳和氢. 2) 溶解和扩散: 分解出来的碳原子溶入催化剂并以一定方式在催化剂中扩散. 3) 碳原子从催化剂析出形成 CNTs<sup>[23]</sup>. 这里玻璃衬底银浆电极上碳纳米材料的生长有相同的机理. 首先, 在 CVD 生长过程的升温段, 由于催化剂金属原子的团聚效应, 制备在玻璃衬底银浆电极上的金

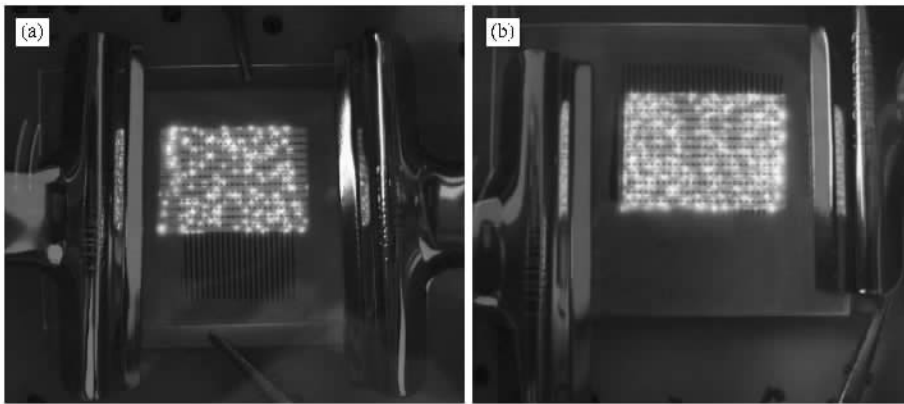


图7 (a)Ni-Fe (b)Ni-Cr 催化剂下生长的 CNTs 阴极场发射发光图像

属膜将形成有催化活性的金属纳米粒子;当通入碳源气体  $C_2H_2$  时,  $C_2H_2$  在催化剂粒子上方表面热分解成为碳原子,并溶入金属粒子中,然后扩散到另一端;当碳浓度达到饱和时,在金属粒子的下方析出有石墨状结构的碳而形成 CNTs;CNTs 继续生长,当碳原子将整个催化剂粒子表面包覆时,催化剂粒子失去活性,CNTs 即停止生长.从上述 CNTs 催化生长过程可以推测,由于不同催化剂的结构、催化活性、碳在催化剂中的扩散系数、溶解度等的不同,催化剂将是影响反应产物的重要因素,也是决定 CNTs 生长成功与否的关键因素.对于玻璃衬底银浆电极上碳纳米材料热 CVD 直接生长,a-C:Co、Ni-Cu 和 Cu 三种催化剂下没有明显的 CNTs 生长;Ni-Fe 及 Ni-Cr 催化剂则获得了大量的 CNTs,但是两者的 CNTs 在密度、直径、一致性方面也不相同.CNTs 是优良的场发射材料,CNTs 生长的差别也导致不同催化剂对应的阴极场发射性能的差异,没有明显生长 CNTs 的样品在外加电场  $4.4 \text{ V}/\mu\text{m}$  以下时没有观察到场发射,有大量 CNTs 生长的阴极表现有良好的场发射性能良好,有较低开启电场  $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$  和较好的发射均匀性.

本文采用的热 CVD 直接生长法和已报道的 CNTs 直接生长的 CVD 低温实现相比,有简单、成本低、容易大面积化的特点.一些研究是通过热丝或等离子辅助来降低 CNTs 的沉积温度,热丝方法难以控制和放大生产;等离子辅助一方面会对衬底及其他阴极结构造成一定程度的破坏,另一方面要产生均匀的大面积等离子体用于较大面积的阴极制造,有技术难度高、控制复杂、成本昂贵等缺点<sup>[15-16]</sup>.也有一些研究通过氨气预处理降低反应温度,氨气是一种有毒气体,需要额外的设备来处理,这也增加了

复杂性和制造成本<sup>[18-19]</sup>.少量的研究工作也是采用热 CVD 方法实现了 CNTs 阴极低温(500 °C 附近)生长<sup>[20-21]</sup>,不过我们也注意到,文献 20 的生长是在 Si 衬底上进行的,同时其场发射开启电场随生长温度的降低而恶化.通常认为,CNTs 的催化剂生长还和衬底材料有关.这种在 Si 衬底的生长还需进一步在玻璃衬底上通过试验移植.文献 21 采用双温区结构,高温反应区为 700 °C,玻璃衬底在 500—550 °C 的低温区,反应石英管直径仅为 45 mm,因此,结构较复杂,实现的面积较小,还难以实用化.

本实验的热 CVD 直接生长法,在没有采用热丝或等离子辅助、没有加入氨气等有毒气体、也无需双温区系统的条件下,实现了 CNTs 的低温生长,因此和上述已有的实现方法相比,有结构简单、容易操作、成本低的优势.此外,系统反应沉积室的有效内径达 125 mm 和其他获得 CNTs 的低温热 CVD 相比,反应衬底面积已经大大提高,如文献 20 的双温区低温热 CVD 方法采用的石英管直径只有 45 mm,以前常称为的 CNTs 的大面积生长也一般小于  $2 \text{ cm}^2$ <sup>[11-24-25]</sup>.而且因为没有使用热丝和等离子辅助设备,能较容易地进一步放大,在大面积化上的阴极制备上也相对容易实现.由于这些技术上的优势,这一热 CVD 直接生长方法在 c-FED 的阴极制备中有更大的应用潜力.

## 4. 结 论

采用低温热 CVD 方法,研究了在普通玻璃衬底的银浆电极上不同催化剂种类对 CNTs 薄膜生长及其场发射特性的影响.以 Ni-Fe 及 Ni-Cr 为催化剂,  $C_2H_2$  及  $H_2$  为反应气体,在低于普通玻璃软化点的

反应温度500 °C下实现了有良好场发射性能的 CNTs 大面积生长,这种热 CVD 直接生长 CNTs 的方法没有使用热丝和等离子增强、没有加入氮气等有毒气

体、没有使用双温区结构,有简单、低温、易于大面积放大等特点,在小尺寸的 c-FED 的阴极制备中有很大的应用潜力.

- [ 1 ] Baughman R H , Zakhidov A A , de Heer W A 2002 *Science* **297** 787
- [ 2 ] Song J H , Zhang G M , Zhang Z X , Sun M Y , Xue Z Q 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 4392 ( in Chinese ) [ 宋教花、张耿民、张兆祥、孙明岩、薛增泉 2004 *物理学报* **53** 4392 ]
- [ 3 ] Choi W B , Chung D S , Kang J H , Kim H Y , Jin Y W , Han I T , Lee Y H , Jung J E , Lee N S , Park G S , Kim J M 1999 *Appl. Phys. Lett.* **75** 3129
- [ 4 ] Guo P S , Sun Z , Ni S , Chen Y W , Zheng Z H 2006 *Surf. Interface Anal.* **38** 981
- [ 5 ] Han I T , Kim H J , Park Y J , Lee N S , Jang J E , Kim J W , Jung J E , Kim J M 2002 *Appl. Phys. Lett.* **81** 2070
- [ 6 ] Sun Z , Li Y J , Chen G Y , Lau S P , Tay B K , Chen J S 2001 *Surf. Rev. Lett.* **8** 505
- [ 7 ] Gao B , Yue G Z , Qiu Q , Cheng Y , Shimoda H , Fleming L , Zhou O 2001 *Adv. Mater.* **13** 1770
- [ 8 ] Bower C , Zhou O , Zhu W , Ramirez A G , Kochanski G P , Jin S 2000 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **593** 215
- [ 9 ] Oh S J , Cheng Y , Zhang J , Shimoda H , Zhou O 2003 *Appl. Phys. Lett.* **82** 2521
- [ 10 ] Li W Z , Xie S S , Qian L X , Chang B H , Zou B S , Zhou W Y , Zhao R A , Wang G 1996 *Science* **274** 1701
- [ 11 ] Ren Z F , Huang Z P , Xu J W , Wang J H , Bush P , Siegal M P , Provencio P N 1998 *Science* **282** 1105
- [ 12 ] Fan S S , Chapline M G , Franklin N R , Tomblor T W , Cassell A M , Dai H J 1999 *Science* **283** 512
- [ 13 ] Chen Y , Patel S , Ye Y , Shaw D T , Guo L P 1998 *Appl. Phys. Lett.* **73** 2119
- [ 14 ] Xu X , Brandes G R 1999 *Appl. Phys. Lett.* **74** 2549
- [ 15 ] Murakami H , Hirakawa M , Tanaka C , Yamakawa H 2000 *Appl. Phys. Lett.* **76** 1776
- [ 16 ] Han J H , Yang W S , Yoo J B , Park C Y 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 7363
- [ 17 ] Li Y J , Sun Z , Lau S P , Chen G Y , Tay B K 2001 *Appl. Phys. Lett.* **79** 1670
- [ 18 ] Lee C J , Park J , Kim J M , Huh Y , Lee J Y , No K S 2000 *Chem. Phys. Lett.* **327** 277
- [ 19 ] Kim J , No K , Lee C J 2001 *J. Appl. Phys.* **90** 2591
- [ 20 ] Kamada K , Ikuno T , Takahashi S , Oyama T , Yamamoto T , Kamizono M , Ohkura S , Honda S , Katayama M , Hirao T , Oura K 2003 *Appl. Surf. Sci.* **212-213** 383
- [ 21 ] Shiroishi T , Sawada T , Hosono A , Nakata S , Kanazawa Y , Takai M 2004 *J. Vac. Sci. Technol. B* **22** 1834
- [ 22 ] Guo P S , Sun Z , Chen Y W , Zheng Z H 2006 *Mater. Lett.* **60** 966
- [ 23 ] Baker R T K 1989 *Carbon* **27** 315
- [ 24 ] Liu X , Zhu C , Liu W , Zeng F , Tian C 2005 *Mater. Chem. Phys.* **93** 473
- [ 25 ] Zhang W D , Wen Y , Tjiu W C , Xu G Q , Gan L M 2002 *Appl. Phys. A* **74** 419

# Low temperature growth of carbon nanotubes by chemical vapor deposition for field emission cathodes<sup>\*</sup>

Guo Ping-Sheng Chen Ting Cao Zhang-Yi Zhang Zhe-Juan Chen Yi-Wei Sun Zhuo<sup>†</sup>

(*Engineering Research Center for Nanophonics & Advanced Instrument, Ministry of Education;*

*Nanotech Center and Department of Physics, East China Normal University, Shanghai 200062, China*)

(Received 3 November 2006; revised manuscript received 22 March 2007)

## Abstract

Carbon nanotubes/nanofibers (CNTs) were grown on sodalime glass by low temperature chemical vapor deposition. The catalytic films were pre-patterned using screen-printing method, combined with filtered cathodic vacuum arc or ion beam sputtering. The effect of different catalysts on the CNT growth and field emission were investigated. For samples catalyzed with a-C:Co, Ni-Cu or Cu, no CNTs are formed, and they show no field emission below the applied field of  $4.4 \text{ V}/\mu\text{m}$ . For samples catalyzed with Ni-Fe or Ni-Cr, large amounts of entangled CNTs are successfully obtained and exhibit good electron emission, having a turn-on field as low as  $2.5 \text{ V}/\mu\text{m}$ . The process, due to its simplicity and relatively low growth temperature, is promising for practical application in field emission display.

**Keywords**: chemical vapor deposition, field emission, carbon nanotubes, scanning electron microscopy

**PACC**: 8115H, 7970, 6148

<sup>\*</sup> Project supported by the Shanghai Committee of Science and Technology, China (Grant Nos. 0114nm056, 0452nm048), the Foundation for Key Program of Ministry of Education, China (Grant No. 02105).

<sup>†</sup> E-mail: zsun@phy.ecnu.edu.cn