

## Автоэмиссионные характеристики и структура углеродсодержащих катодных материалов

*Д. М. Фунг, Е. П. Шешин*

Московский физико-технический институт,  
Российская Федерация, 117303, Москва, ул. Керченская, 1

**Для цитирования:** *Фунг Д. М., Шешин Е. П.* Автоэмиссионные характеристики и структура углеродсодержащих катодных материалов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Прикладная математика. Информатика. Процессы управления. 2024. Т. 20. Вып. 2. С. 193–205. <https://doi.org/10.21638/spbu10.2024.205>

Проведено сопоставление автоэмиссионных и структурных характеристик поверхностей ряда углеродсодержащих материалов, в том числе и наноструктурированных, перспективных для использования при создании автокатодов со стабильными эмиссионными характеристиками. Исследовались волокна из углеродных нанотрубок (УНТ-волокно), полиакрилонитрильные волокна, образцы пиролитического графита и мелкозернистого плотного графита (МПП-6). Структура поверхности образцов изучалась до и после их работы в качестве автокатада с помощью оптической микроскопии, растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния. Результаты сопоставлялись с вольтамперными характеристиками соответствующих катодов. Оптическая и электронная микроскопия показала наличие крупномасштабных структурных перестроек катода и поверхности его материалов в процессе автоэмиссии, а анализ спектров комбинационного рассеяния (СКР) — мелкомасштабных. В спектральном диапазоне 1000–2000 см<sup>-1</sup> в СКР кроме стандартно наблюдаемых характерных для углеродсодержащих материалов линий с максимумами частот в диапазонах 1363–1374 см<sup>-1</sup> (линия D), 1581–1599 см<sup>-1</sup> (линия G), 1619–1626 см<sup>-1</sup> (линия D') обнаружена линия в интервале 1450–1480 см<sup>-1</sup> для пиролитического графита и УНТ-волокна до и после эксплуатации, а для МПП-6 — после эксплуатации этих материалов в качестве автокатодов. Обсуждены изменения в СКР относительной интегральной интенсивности линии D, которая увеличивается для пиролитического графита и УНТ-волокна и уменьшается для МПП-6 в процессе их эксплуатации как автокатодов. Величина относительной интегральной интенсивности линии D использована для оценок размеров кристаллитов и их изменений в ходе автоэмиссии, что обосновывает возможность применения СКР для контроля структуры поверхности углеродсодержащих материалов и анализа связи структуры поверхности и ее эмиссионных характеристик. Обсуждены перспективы улучшения автоэмиссионных характеристик углеродсодержащих катодов.

*Ключевые слова:* автоэмиссия, автоэмиссионный катод, ток автоэмиссии, вольтамперная характеристика, оптическая микроскопия, растровая (сканирующая) электронная микроскопия, спектры комбинационного рассеяния, углеродсодержащие материалы, наноструктурированные материалы, структура поверхности.

**1. Введение.** Разработка и применение новых электровакуумных приборов с использованием эффекта автоэмиссии, включая разные источники излучения, в частности лазеры для ультрафиолетового (УФ) спектрального диапазона [1], катодолуминесцентные лампы в инфракрасном (ИК), видимом и УФ спектральных диапазонах

[2], маломощные рентгеновские трубки [3] для разнообразных сфер деятельности, например для дезинфекции или создания линейки эффективных источников рентгеновского излучения различного назначения, представляются чрезвычайно актуальными. При этом особенно интересны исследования разных углеродсодержащих, в том числе наноструктурированных, материалов для автоэмиссионных катодов, поскольку именно их электрофизические характеристики в значительной степени определяют возможность появления эффективных катодолюминесцентных источников излучения. В частности, долговечность и стабильность эмиссионных характеристик ряда углеродных материалов, зависящих и от режимов автоэмиссии, обуславливающих структурные изменения эмитирующей поверхности, могут обеспечить стабильность автоэмиссионных характеристик катодов. Поскольку от вида и параметров наноструктур эмитирующей электроны поверхности углеродных материалов зависят их автоэмиссионные характеристики, с их эволюцией в ходе процессов автоэмиссии связана динамика изменения тока автоэмиссии при приложении постоянного ускоряющего напряжения, а значит, и стабильность работы автоэмиссионных устройств, создаваемых на основе углеродсодержащих материалов. Это делает особо актуальными изучение изменений поверхности таких материалов в процессе автоэмиссии и выявление связей между структурой поверхности и автоэмиссионными характеристиками соответствующих углеродных материалов. Хорошо известно, что наряду с различными видами оптической и электронной микроскопии ценную информацию о тонкой структуре поверхностей углеродных материалов может дать спектроскопия комбинационного рассеяния [4, 5]. Следует еще раз особо подчеркнуть, что параметры долговечности и стабильности автокатодов напрямую определяют конкурентоспособность новых электровакуумных приборов с использованием эффекта автоэмиссии, в частности для источников излучения в разных спектральных диапазонах. Ранее были получены выражения для эффективности соответствующих источников излучения различного типа [2, 6, 7].

Оценки показывают, что для обеспечения конкурентоспособности автоэмиссионных источников света общего назначения необходимо обеспечить срок непрерывной стабильной работы источника излучения  $T$  порядка нескольких десятков тысяч часов (желательно 50 000 ч и более).

Это означает, что особое внимание должно быть уделено вопросам стабильной и длительной работы автокатодов и выявлению перспективных материалов и режимов их работы, поскольку, в частности, в углеродсодержащих материалах автокатодов в ходе работы при эмиссии электронов происходят изменение и постоянное обновление структуры их поверхности, а вместе с этим и эмиссионных свойств автокатаода [2, 6–8].

## **2. Материалы и методы.**

**2.1. Углеродные материалы для исследуемых автокатодов.** В данной работе, как и в [6–8], были использованы волокна из углеродных нанотрубок (УНТ-нити) и полиакрилонитриловые волокна (ПАН-волокно), а также такие углеродные материалы как высокопрочный мелкозернистый плотный графит (МПП-6) и пиролитический графит.

**2.2. Методика измерений.** Методика подготовки катодов из изучаемых материалов была описана нами ранее [4, 7, 8]. Измерение автоэмиссионных характеристик проводилось по двухэлектродной схеме в вакуумной камере при давлении  $10^{-6}$  Торр при расстоянии 1 см между катодом из исследуемого материала и анодом, представляющим из себя электрод с нанесенным на него катодолуминофором с диаметром

6.5 см, значительно превышающим размеры излучающей поверхности катода (для различных материалов — катоды с характерными линейными размерами излучающей поверхности от 1 до 6 мм).

При приложении положительного напряжения к аноду возникала электронная эмиссия с катода, измерялись вольтамперные характеристики (ВАХ) и зависимости тока от времени для разных катодов из углеродсодержащих материалов.

Микроструктура всех образцов наблюдалась с помощью растрового (сканирующего) электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM 7001F при ускоряющем напряжении 30 кВ и фокальном расстоянии 8–10 мм до и после электрических измерений в вакуумной камере. По изображениям, полученным на РЭМ, визуально оценивался характер эволюции материала катода. Размер поля изображения РЭМ при достаточной четкости картинке может варьироваться в диапазоне от 1 мкм до нескольких сотен.

Спектроскопия — неразрушающий метод, широко используемый для определения структурных характеристик углеродных материалов. Настоящая статья использует ту же методику получения и анализа спектров комбинационного рассеяния (СКР) и ряд данных из [8], продолжая эту работу.

СКР регистрировались на спектрометре комбинационного рассеяния ЗИЛ ИНТЕГРА СПЕКТРА при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 473 нм на дифракционной решетке 1800 штр./мм в спектральном диапазоне от 1000 до 2000  $\text{см}^{-1}$ . Разложение зарегистрированных спектров на отдельные линии и определение их основных параметров, а именно частоты, ширины, относительной интегральной интенсивности, выполнялись в свободно распространяемой программе Fityk [4]. Каждая линия описывалась функцией Лоренца, определялись трижды параметры линий при разных уровнях фона, а также среднее значение и максимальное отклонение. Точность определения параметров была выше для линий с большей интенсивностью. Максимальное отклонение не превышало 10 %.

### 3. Результаты и обсуждение.

#### 3.1. Структурные и автоэмиссионные характеристики углеродсодержащих материалов и катодов из них.

3.1.1. *Характеристики мелкозернистого плотного графита (МПГ-6) и пиролитического графита.* При регистрации ВАХ МПГ-6 и пиролитического графита было показано [8], что пороговая напряженность электрического поля автоэмиссии для различных образцов обоих типов материалов составляет близкую величину в диапазоне 3600–3800 В/см. В то же время уже при напряженности электрического поля порядка 4500 В/см плотность тока автоэмиссии с единицы излучающей поверхности катода для пиролитического графита в несколько раз выше для МПГ-6. Примеры ВАХ для образцов автокатодов из МПГ-6 и пиролитического графита с примерно одинаковыми площадями излучающих электроны поверхностей приведены на рис. 1.

Для микроскопического контроля и регистрации СКР для каждого из материалов выбирались несколько точек наблюдения. Пример выбора точек для регистрации СКР для различных образцов МПГ-6 представлен на рис. 2.

Заметим, что для разных точек регистрации как образцов МПГ-6, так и для образцов пиролитического графита, хотя и имеются некоторые различия изображений (оптических и электронных фотографий) поверхности, но ярко выраженных структурных перестроек до и после процессов эмиссии выявить не удается, а для СКР такие различия, несомненно, наблюдаются, что может свидетельствовать о некоторой

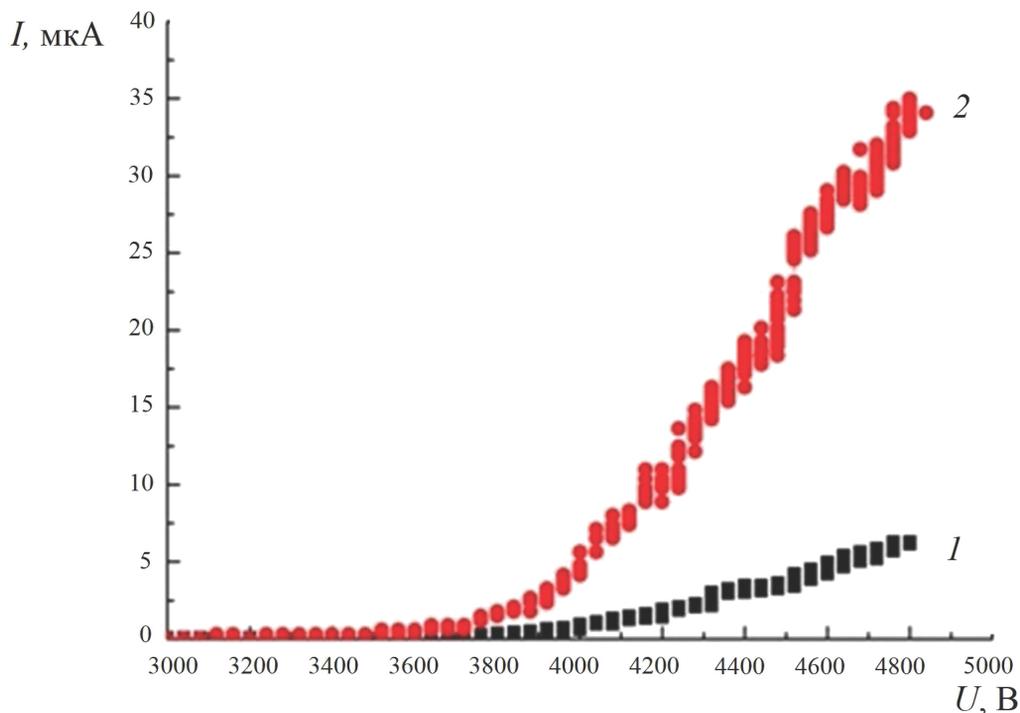


Рис. 1. ВАХ для катодов из массивов графита МПГ-6 (1) и пиролитического графита (2)

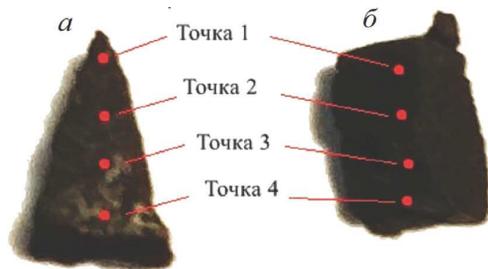


Рис. 2. Примеры различных образцов МПГ-6

Образец: *а* — использованный как автокатод, *б* — неиспользованный как автокатод.

неоднородности поверхности исходных материалов, с одной стороны, и о возможной неоднородности структур поверхностей материалов после их работы в качестве автокатодов, обусловленной не только различиями исходными, но и возможными (неоднородностями), образовавшимися в ходе структурных изменений поверхности материалов в процессе автоэмиссии электронов (отличия динамики структурных изменений для разных участков поверхности), — с другой. На рис. 3 представлены СКР для различных участков поверхности образцов МПГ-6 (рис. 3, А) и пиролитического графита (рис. 3, Б) как до использования в качестве автокатодов, так и после.

Изображения поверхностей мелкозернистого плотного и пиролитического графитов (рис. 3, Б), полученные с помощью растровой электронной микроскопии, также не продемонстрировали существенных различий для разных точек регистрации как

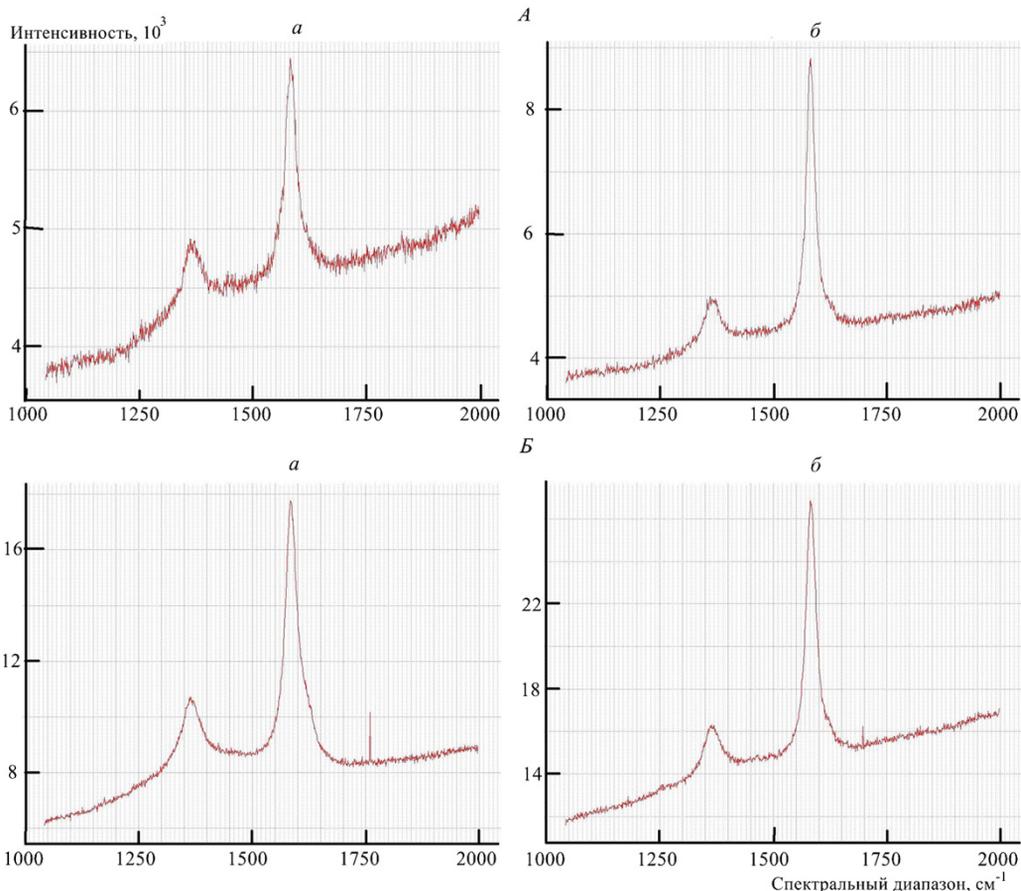


Рис. 3. СКР различных участков образцов МПГ-6 (А) и пиролитического графита (Б) до (а) и после (б) использования в качестве автокатода

до, так и после использования этих материалов как автокатодов. Типичный вид поверхностей этих материалов представлен на рис. 4 (см. также [6–8]).

**3.1.2. Характеристики полиакрилонитрильных волокон и нитей из углеродных нанотрубок.** Сравнение ВАХ исследованных катодов показывает, что минимальное поле возникновения автоэмиссионного тока для катода из УНТ-нити ниже примерно в 3 раза, чем для катода из ПАН-волокон, и примерно в 6 раз, чем для катодов из МПГ-6 и пиролитического графита.

Диапазон изменения ускоряющего напряжения для увеличения эмиссионного тока на порядок в случае УНТ-нити значительно ниже, чем для ПАН-волокна, МПГ-6 и пиролитического графита. При дальнейшем возрастании ускоряющего напряжения (постоянного напряжения около 1380 В для УНТ-нити и 2345 В для ПАН-волокна) наблюдается рост эмиссионного тока во времени с последующей стабилизацией тока для УНТ-нити, а для ПАН-волокна через некоторое время после увеличения тока эмиссии наблюдается его падение [7].

Были исследованы ВАК структурные характеристики катодов из нанокристаллических и полиакрилонитрильных волокон и описана динамика изменения эмиссионного тока во времени при различных ускоряющих напряжениях в двухэлектродной схеме.

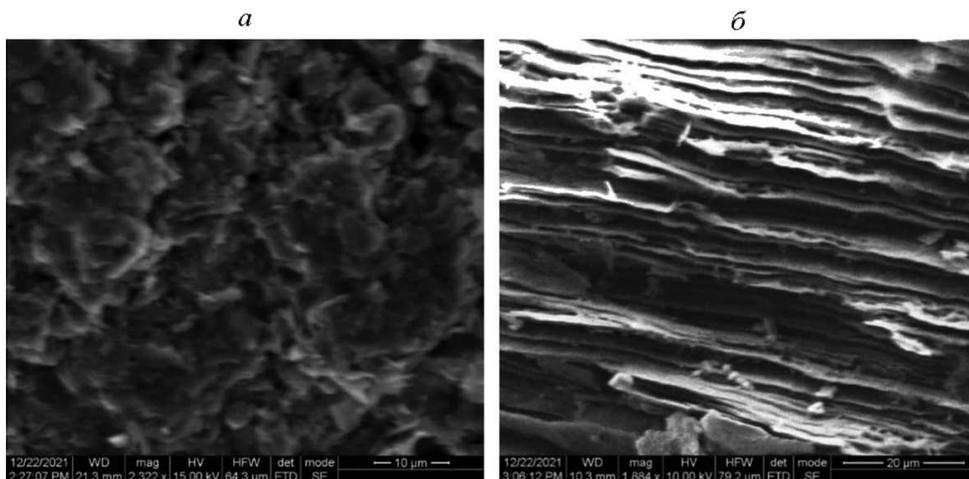


Рис. 4. Фотографии поверхностей катодов из массивов МПГ-6 (а) и пиролитического графита (б), полученные с помощью РЭМ

По полученным ранее [6–8] и уточненным в настоящей работе данным показано, что пороговая напряженность электрического поля автоэмиссии для образцов из полиакрилонитрильных волокон составляет 1600–1850 В/см, а для нитей из углеродных нанотрубок — 500–600 В/см. При этом для катодов из углеродных нанотрубок ВАХ с ростом ускоряющих напряжений ток эмиссии увеличивается значительно быстрее, чем для полиакрилонитрильных волокон. Более того, для углеродных нанотрубок при постоянной ускоряющей напряженности поля порядка 1300–1400 В/см эмиссионный ток возрастает по сравнению с начальным значением в 2–2.5 раза в течение часа и остается стабильным в течение нескольких последующих часов. В отличие от этого для катодов из полиакрилонитрильных волокон при разных ускоряющих напряжениях выше пороговых значений наблюдается падение тока эмиссии во времени либо сразу, либо после некоторого возрастания (во временном интервале порядка часа) и относительной стабилизации в течение двух-трех последующих часов. Фотографии поверхностей соответствующих материалов электродов, полученных с помощью оптической микроскопии, и СКР таких материалов как углеродные нанотрубки и полиакрилонитрильные волокна до и после их работы в качестве автокатодов представлены соответственно на рис. 4, 5.

Полученные в [6–8] и настоящей статье результаты анализа изображений с помощью оптической и сканирующей (растровой) электронной микроскопии, катодов из углеродных нанотрубок и полиакрилонитрильного волокна показывают, что благодаря длительной автоэмиссии электронов, наблюдаемой при продолжительной работе катодов из данных материалов, происходит хорошо выявляемая структурная перестройка и катода в целом (см. рис. 4, 5), и отдельных волокон (рис. 6, 7, скомбинированы из данных [6–8]). На изображениях на основе оптической микроскопии и РЭМ видно, что в результате автоэмиссионных процессов полиакрилонитрильные волокна оплавляются, так как при длительной работе этих волокон в качестве автокатодов при достаточно высоких ускоряющих напряжениях они нагреваются, что и приводит к структурной деградации и ухудшению их автоэмиссионных свойств. Эти выводы полностью соответствуют описанным изменениям тока автоэмиссии во времени для автокатодов из данного материала.

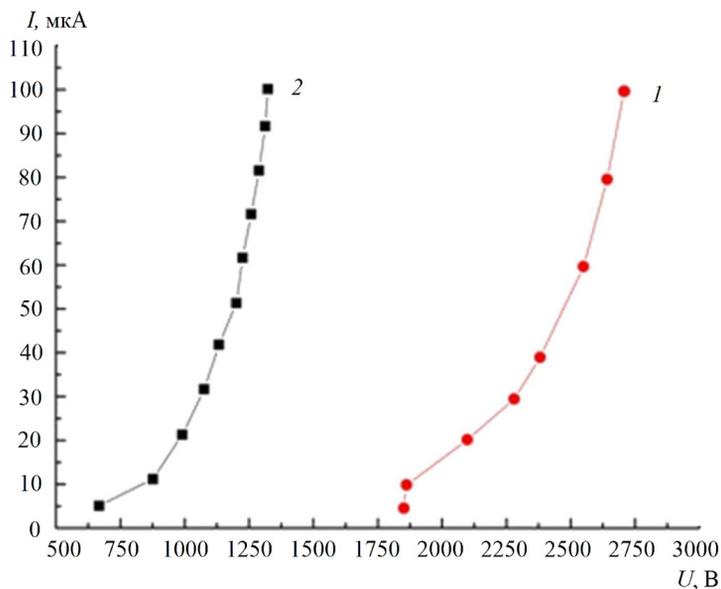


Рис. 5. ВАХ для катодов из наноструктурированных углеродных волокон: ПАН-волокно (1) и волокно из углеродных нанотрубок (УНТ-нить) (2)

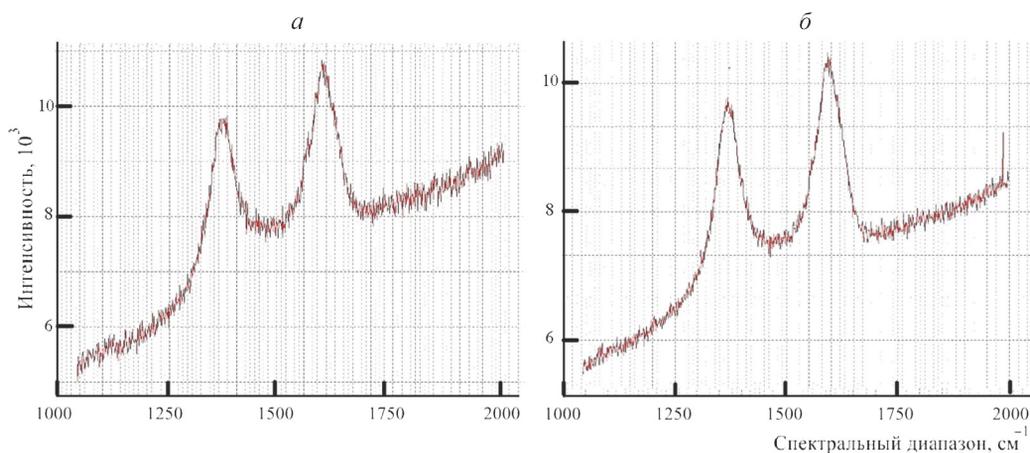


Рис. 6. Оптическая микроскопия (увеличение в 20 раз) катода из полиакрилонитрильного волокна и его СКР до (а) и после (б) использования в качестве автокатода

Напротив, для катода на основе нитей из углеродных нанотрубок происходит улучшение эмиссионных свойств со временем, что хорошо коррелирует с разупорядочением структуры автокатода и разрушением углеродных нанотрубок при длительной автоэмиссии электронов из этого материала, поскольку при этих процессах, по-видимому, образуется большое число новых эффективных эмиссионных центров. Изменение структуры и самого катода, а также структурная перестройка отдельной углеродной нанотрубки очень хорошо наблюдаются на рис. 4 и 8, полученных с помощью оптической и растровой электронной микроскопии.

### 3.2. Обсуждение результатов измерений. Сопоставление автоэмиссион-

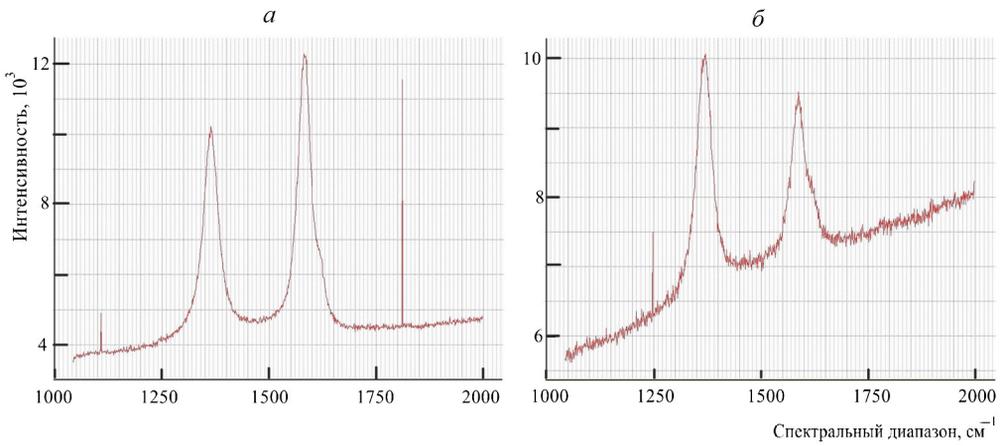


Рис. 7. Оптическая микроскопия (увеличение в 10 раз) катода из углеродных нанотрубок и СКР для них (УНТ-нити) до (а) и после (б) использования в качестве автокатода

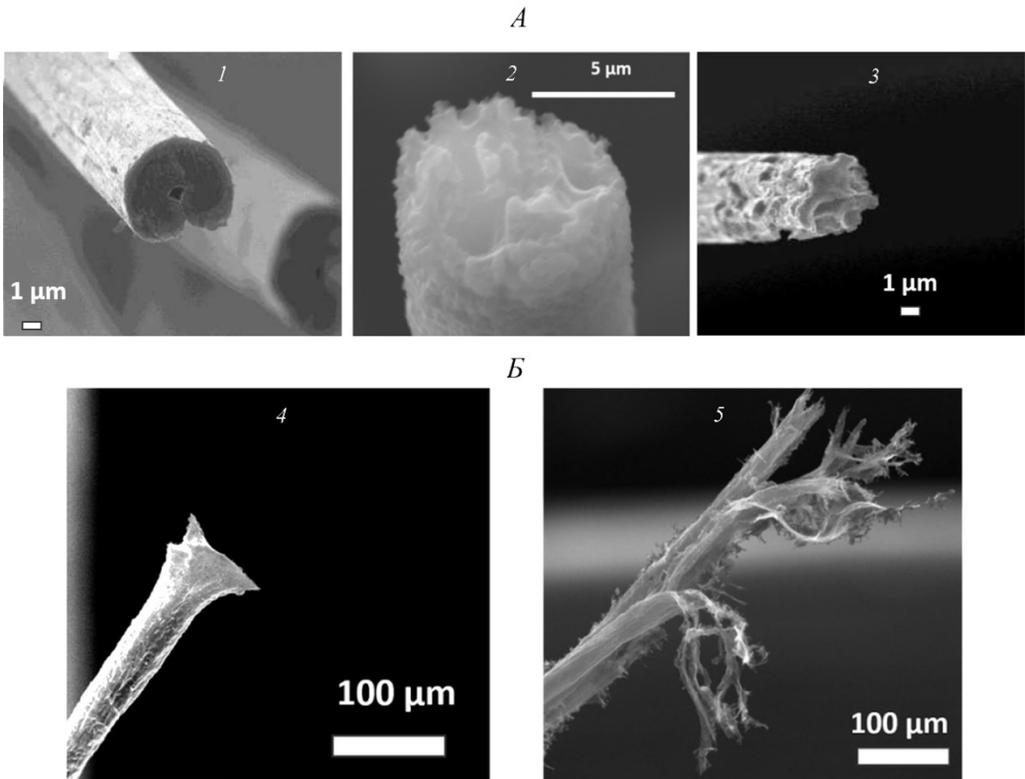


Рис. 8. Полученные с помощью растровой электронной микроскопии изображения полиакрилонитрильных волокон (А) и отдельных углеродных нанотрубок (Б) в процессе работы в составе автоэмиссионного катода  
1, 4 — до работы; 2, 3, 5 — после работы при разной длительности эмиссионного процесса.

ных характеристик исследованных углеродсодержащих материалов демонстрирует определенную противоречивость. С одной стороны, катоды из массивов МПГ-6 и пиролитического графита обладают порогом возникновения эмиссионного тока (минимальная напряженность электрического поля, обеспечивающая возникновение автоэмиссионного тока), немного более высоким, чем для катодов из наноструктурированных волокон, таких как полиакрилонитрильные волокна (отличие примерно в 3 раза) и особенно для нитей из углеродных нанотрубок (отличие примерно в 6 раз). С другой стороны, автоэмиссионные характеристики массивных катодов из углеродсодержащих материалов значительно стабильнее в широком диапазоне значений ускоряющих напряженностей поля, хотя увеличить автоэмиссионный ток для нитей из углеродных нанотрубок на порядок можно в значительно более узком диапазоне ускоряющих напряженностей электрического поля, чем даже для лучшего из массивных материалов автокатода пиролитического графита.

Также необходимо отметить, что, хотя для автокатодов из наноструктурированных волокон можно добиться более высоких плотностей автоэмиссионного тока, видно, что при таких плотностях тока происходят макроскопические нарушения структуры и самого катода из нановолокон, и отдельных волокон. Для полиакрилонитрильных волокон — это плавление и деградация их автоэмиссионных свойств. Для отдельных углеродных нанотрубок — это многочисленные разрывы, которые в интервале нескольких часов работы автокатада не только не ухудшают его исходные автоэмиссионные свойства, но даже могут их улучшить, что, впрочем, не гарантирует стабильность работы автокатада в течение десятков тысяч часов, требуемых для эффективной работы многих автоэмиссионных устройств [2, 3].

Наиболее интересным наблюдаемым эффектом по данным спектроскопии комбинационного рассеяния для исследованных материалов представляется изменение относительной интегральной интенсивности линии D по отношению к линии G. В работе [5] относительная интегральная интенсивность линии D для мелкозернистого графита связывается с размерами его кристаллитов. Результаты измерения относительной интегральной интенсивности линии D до и после длительной эмиссии электронов для всех образцов углеродсодержащих материалов, испытанных как материалы для автокатодов, представлены на рис. 9.

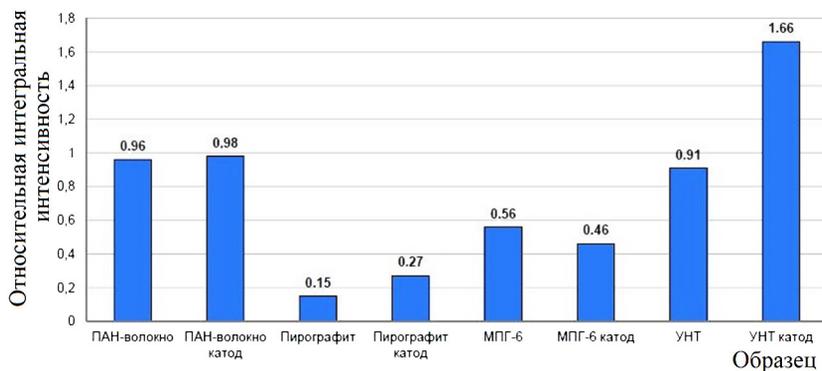


Рис. 9. Относительная интегральная интенсивность линии D до и после длительной эмиссии электронов для всех исследованных образцов углеродсодержащих материалов, испытанных как материалы для автокатодов

ВАХ и исследования эволюции тока во времени показывают, что в диапазоне использованных напряжений для пиролитического графита и МПГ-6 наблюдается достаточно высокая стабильность тока, что подтверждает и относительная структурная макроскопическая стабильность по данным оптической и растровой электронной микроскопии. Тем не менее данные СКР показывают, что при работе этих материалов происходит определенная мелкомасштабная структурная перестройка, что, видимо, связано с изменением размеров кристаллитов.

Из рис. 8, А по методике, предложенной в [5] для МПГ-6, были оценены размеры средних кристаллитов в этом материале до работы в качестве автокатада (7.9 нм) и после (9.6 нм). Хотя интенсивность линии D в пирографите значительно ниже, чем в МПГ-6, можно предположить, что для этого материала размеры кристаллитов существенно меньше, что коррелирует с более высокими значениями тока автоэмиссии при близких условиях, и с тем фактом, что пирографит сложен слоями толщиной порядка 1 м, а характерный размер частиц, из которых спрессован МПГ-6, составляет около 50 нм, хотя, как показывают наши оценки, характерные размеры кристаллитов для таких материалов значительно меньше. Более того, увеличение относительной интегральной интенсивности линии D в результате длительной электронной эмиссии может свидетельствовать для пирографита об уменьшении размеров эмиссионных центров в процессе эксплуатации этого материала в качестве автокатада, хотя данный вопрос требует более детальной проработки и дополнительных исследований.

Остается открытым и вопрос об интерпретации существенного увеличения относительной интегральной интенсивности линии D в результате длительной электронной эмиссии для углеродных нанотрубок, поскольку правомерность применения понятия кристаллитов к нанотрубкам вызывает некоторые сомнения. Тем не менее для волокон структурный анализ показывает существенную как крупно-, так мелко-масштабную перестройку катода и его поверхности. Причем если для ПАН-волокна в ряде режимов наблюдается спекание волокна, то для УНТ-волокна свойственно сильное макроскопическое разупорядочение волокна, сопровождаемое разрывом нанотрубок и улучшением автоэмиссионных характеристик, по крайней мере во временном интервале в несколько часов.

**4. Заключение.** Полученные результаты свидетельствуют о том, что для углеродсодержащих материалов при их использовании в качестве материалов автокатодов происходит и макроскопическая, и микроскопическая перестройка структуры поверхности и самих катодов, а также их поверхностей в зависимости от режимов их эксплуатации. Причем для каждого из исследованных материалов возможен подбор режимов эксплуатации и конструктивных решений (например, обеспечивающих эффективный теплоотвод для автокатодов из полиакрилонитрильных волокон, не допускающих перегрева и расплавления данного материала), которые позволяют их применять для создания эффективных автоэмиссионных приборов и устройств.

Особое значение при этом приобретает изучение их автоэмиссионных характеристик, динамики их изменения и связанных с этим структурных перестроек их поверхности при различных режимах эксплуатации материалов как автокатодов. Без знания таких характеристик невозможен подбор соответствующих режимов эксплуатации, обеспечивающих эффективность использования этих материалов в новых автоэмиссионных приборах и устройствах.

Получение данных об автоэмиссионных и структурных характеристиках поверхности углеродсодержащих материалов для автоэмиссионных катодов приводит к оптимизации работы автокатодов, создаваемых на основе различных углеродсодержа-

щих материалов, в частности использование трехэлектродной схемы позволяет для различных материалов обеспечивать необходимый ток автоэмиссии, изменяя соответствующим образом напряжение и расстояние между катодом и сеткой. Отменяя форму, размер площади катода, режим возбуждения тока эмиссии можно обеспечивать необходимую плотность этого тока, которая позволяет избегать излишнего перегрева и возникновения недопустимых механических напряжений, вызывающих разрушение структур материалов катода.

Показано, что анализ СКР исследованных углеродсодержащих материалов дает возможность обнаружения мелкомасштабных перестроек поверхности в процессе их работы в качестве автокатодов. Перспективным методом является измерение относительной интегральной интенсивности линии D, позволяющей оценивать характер эмиссионных электронных центров, а в некоторых случаях и их размер.

Выявлена количественная связь между средними размерами кристаллитов и рядом характеристик СКР углеродных материалов и применен количественный метод оценки размеров углеродных кристаллитов.

С помощью указанного метода установлено, что для образцов МПГ-6 до и после его использования в качестве катода автоэмиссионного источника света средний размер кристаллитов отличается и по проведенным оценкам составляет примерно 8 и 10 нм соответственно. Полученные результаты обосновывают возможность применения предложенного метода анализа СКР для детального изучения изменения структуры поверхности углеродных материалов при их эксплуатации, в том числе при различных режимах их работы как катодов и автоэмиссионных источников излучения.

## Литература

1. *Jmerik V., Kozlovsky V., Wang X.* Electron-beam-pumped UVC emitters based on an (Al,Ga)N material system // *Nanomaterials*. 2023. Vol. 13. P. 1–42. <https://doi.org/10.3390/nano13142080>
2. *Bugaev A. S., Kireev V. B., Sheshin E. P., Kolodyazhnyj A. Yu.* Cathodoluminescent light sources: status and prospects // *Physics-Uspekhi*. 2015. Vol. 58 (8). P. 792–818.
3. *Бугаев А. С., Ерошкин П. А., Романько В. А., Шешин Е. П.* Маломощные рентгеновские трубки: современное состояние // *Успехи физических наук*. 2013. Т. 183. № 7. С. 727–740.
4. *Белов К. Н., Бердников А. С., Киреев В. Б., Кундикова Н. Д., Просеков Д. Н., Фунг Д. М., Шешин Е. П.* Спектры комбинационного рассеяния углеродных материалов, используемых в качестве катодов автоэмиссионных источников излучения // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Сер. Математика. Механика. Физика*. 2023. Т. 15. № 2. С. 41–47.
5. *Jawhari T., Roid A., Casado J.* Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials // *Carbon*. 1995. Vol. 33. Iss. 11. P. 1561–1565.
6. *Киреев В. Б., Шешин Е. П.* Наноматериалы для эффективных автоэмиссионных катодолуминоесцентных источников света, предназначенных для обеззараживания // *НаукоСфера*. 2022. № 4 (1). С. 1–12.
7. *Taikin A. Yu., Savichev I. A., Popov M. A., Anokhin E. M., Kireev V. B., Kosarev I. N., Sheshin E. P.* Comparison and analysis of field emission characteristics of carbon cathodes based on PAN fiber and CNT filaments // *Journal of Advanced Materials and Technologies*. 2022. Vol. 7. N 1. P. 1–12.
8. *Киреев В. Б., Шешин Е. П.* Автоэмиссионные катодолуминоесцентные лампы. II. Наноструктурированные материалы для автоэмиссионных катодов // *Инженерные системы: Труды международной конференции*. Москва, 6–8 апреля 2022 г. / под ред. М. Ю. Мальковой. М.: РУДН, 2022. С. 56–66.

Статья поступила в редакцию 16 января 2024 г.

Статья принята к печати 12 марта 2024 г.

Контактная информация:

Фунг Дык Мань — аспирант; phungducmanh@phystech.edu

Шешин Евгений Павлович — д-р физ.-мат. наук, проф.; sheshin.ep@mipt.ru

## Field emission characteristics and structure of carbon-containing cathode materials

D. M. Phung, E. P. Sheshin

Moscow Institute of Physics and Technology, 1, ul. Kerchenskaya, Moscow, 117303, Russian Federation

**For citation:** Phung D. M., Sheshin E. P. Field emission characteristics and structure of carbon-containing cathode materials. *Vestnik of Saint Petersburg University. Applied Mathematics. Computer Science. Control Processes*, 2024, vol. 20, iss. 2, pp. 193–205.

<https://doi.org/10.21638/spbu10.2024.205> (In Russian)

Field emission and structural characteristics of carbon nanotube fibers, polyacrylonitrile fibers, pyrolytic graphite and micrograined dense graphite were experimentally studied before and after their operation as a field cathode using registration of the current-voltage characteristics, optical microscopy, scanning electron microscopy and Raman spectroscopy in the spectral range from 1000 to 2000  $\text{cm}^{-1}$ . The experiments carried out showed large and small structural rearrangements of carbon-containing cathodes and their surfaces in the process of field emission. In addition to the G, D and D' lines characteristic of carbon materials, a line was detected in the range of 1450–1480  $\text{cm}^{-1}$ , which is observed in the starting materials of pyrolytic graphite, carbon nanotube fibers and persists after operation, and also appears in the micrograined dense graphite sample after operation in as a cathode. The relative integral intensity of line D in pyrolytic graphite, micrograined dense graphite, and carbon nanotube fibers undergoes the greatest change. In pyrolytic graphite and carbon nanotube fiber, its increase is observed, and in micrograined dense graphite its decrease is observed after operation as a cathode. This made it possible to use the relative integral intensity of the D-line to quantify the change in the surface properties of carbon materials as a result of field emission when using these materials as cathodes, in particular, to assess changes in crystallite sizes. Thus, the possibility of using Raman spectra to control the surface structure of carbon-containing materials has been demonstrated, which significantly facilitates the possibility of further analysis of the relationship between the surface structure and its emission characteristics. The prospects for improving the field emission characteristics of carbon-containing cathodes were discussed.

*Keywords:* field emission, field emission cathode, field emission current, volt-ampere characteristics, optical microscopy, raster (scanning) electron microscopy, Raman spectra, carbon-containing materials, nanostructured materials, surface structure.

## References

1. Jmerik V., Kozlovsky V., Wang X. Electron-beam-pumped UVC emitters based on an (Al,Ga)N material system. *Nanomaterials*, 2023, vol. 13, pp. 1–42. <https://doi.org/10.3390/nano13142080>
2. Bugaev A. S., Kireev V. B., Sheshin E. P., Kolodyazhnyj A. J. Cathodoluminescent light sources: status and prospects. *Physica-Uspeski*, 2015, vol. 58 (8), pp. 792–818.
3. Bugaev A. S., Eroshkin P. A., Romanko V. A., Sheshin E. P. Malomoshchnyye rentgenovskiyе trubki: sovremennoye sostoyaniye [Low-power X-ray tubes: current state]. *Advances in Physical Sciences*, 2013, vol. 183, no. 7, pp. 727–740. (In Russian)
4. Belov K. N., Berdnikov A. S., Kireev V. B., Kundikova N. D., Prosekov D. N., Fung D. M., Sheshin E. P. Spektry kombinatsionnogo rasseyaniya uglerodnykh materialov, ispolzuyemykh v kachestve

katodov avtoemissionnykh istochnikov izlucheniya [Raman spectra of carbon materials used as cathodes of field emission radiation sources]. *Vestnik of South Ural State University. Series Mathematics. Mechanics. Physics*, 2023, vol. 15, no. 2, pp. 41–47. (In Russian)

5. Jawhari T., Roid A., Casado J. Raman spectroscopic characterization of some commercially available carbon black materials. *Carbon*, 1995, vol. 33, iss. 11, pp. 1561–1565.

6. Kireev V. B., Sheshin E. P. Nanomaterialy dlya effektivnykh avtoemissionnykh katodolyuminescentnykh istochnikov sveta, prednaznachennykh dlya obezzarazhivaniya [Nanomaterials for efficient field emission cathodoluminescent light sources intended for disinfection]. *Naukosfera*, 2022, no. 4 (1), pp. 1–12. (In Russian)

7. Taikin A. Yu., Savichev I. A., Popov M. A., Anokhin E. M., Kireev V. B., Kosarev I. N., Sheshin E. P. Comparison and analysis of field emission characteristics of carbon cathodes based on PAN fiber and CNT filaments. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, 2022, vol. 7, no. 1, pp. 1–12.

8. Kireev V. B., Sheshin E. P. Avtoemissionnyye katodolyuminescentnyye lampy. II. Nanostrukturirovannyye materialy dlya avtoemissionnykh katodov [Field emission cathodoluminescent lamps. II. Nanostructured materials for field emission cathodes]. *Engineering systems: Proceedings of the International Conference*. Moscow, April 6–8, 2022. Moscow, RUDN University Publ., 2022, pp. 56–66. (In Russian)

Received: January 16, 2024.

Accepted: March 12, 2024.

#### Authors' information:

*Duc-Manh Phung* — Postgraduate Student; phungducmanh@phystech.edu

*Evgeniy P. Sheshin* — Dr. Sci. in Physics and Mathematics, Professor; sheshin.ep@mipt.ru