

# АВТОЭЛЕКТРОННЫЕ КАТОДЫ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАТОДОЛЮМИНЕСЦЕНТНЫХ ИСТОЧНИКАХ СВЕТА

Х. Х. Маджма

Московский физико-технический институт (государственный университет),  
141700, Московская область, г. Долгопрудный, Институтский пер., 9

Статья поступила в редакцию 17 июля 2019 г.

**Аннотация.** Катодолюминесцентные источники света в настоящее время широко применяются в виде электронно-лучевых трубок в мониторах и телевизорах. С развитием технологий расширяется и область применения соединений, обладающих автоэмиссионными свойствами, где могут быть реализованы их преимущества. Актуальной является проблема поиска новых материалов, обладающие катодолюминесцентными свойствами. Целью данной работы является обзор существующих на данный момент углеродных материалов с автоэмиссионными свойствами, в частности, полиакрилонитрильных углеродных волокон, поскольку именно материалы на основе углерода обладают спектром свойств, подходящих для применения их в различных устройствах в качестве автокатодов.

**Ключевые слова:** автокатоды, автоэмиссия, углеродные материалы, катодолюминесцентные материалы, углеродные волокна, автоэмиссионные лампы.

**Abstract.** Cathodoluminescent light sources are now widely used in the form of cathode-ray tubes in monitors and televisions. With the development of technology, the field of application of compounds with field emission properties, where their advantages can be realized, is expanding. A pressing problem is the search for new materials with cathodoluminescent properties. The purpose of this work is to review the currently existing carbon materials with field emission properties, in particular, polyacrylonitrile carbon fibers, since carbon-based materials have a range of properties suitable for use in various devices as autocathodes.

**Keywords:** autocathodes, autoemission, carbon materials, cathodoluminescent

materials, carbon fibers, autoemission lamps.

## Введение

Автоэлектронной эмиссией называют явление испускания проводящими жидкостями и твёрдыми телами электронов под действием внешнего электрического поля достаточно высокой напряженности. Энергетические затраты на возбуждение электронов, свойственные другим видам электронной эмиссии, в данном случае практически отсутствуют. Электроны при автоэлектронной эмиссии преодолевают потенциальный барьер на границе эмиттера путём туннельного просачивания сквозь суженный и сниженный электрическим полем потенциальный барьер, а не проходя над ним за счет кинетической энергии теплового движения, как при термоэлектронной эмиссии [1-8].

Широкое применение явление автоэлектронной эмиссии нашло в основном в последнее десятилетие. Автокатоды стали использовать в различных областях и элементах вакуумной микроэлектроники: транзисторах, преобразователях частоты, усилителях, различного рода прецизионных датчиках давления, регулировки управления микрозорами и др. Наиболее яркие достижения последних лет в обсуждаемой отрасли связаны с созданием на базе многоострийных автокатодов нового класса экранов, по яркости, чёткости, разрешению, а также стоимости превосходящих существующие. Многоострийный автокатод в таком дисплее представляет собой своего рода щётку с множеством острий на квадратный сантиметр, напротив которого на расстоянии порядка 1-2 мкм располагается сотовый анод с углублениями в виде большого количества ячеек. Напряжение, требуемое для получения тока автоэмиссии, оказывается весьма низким - всего десятки, максимум сотни вольт. Также единичные автокатоды нашли применение в электронно-зондовых системах: растровых и просвечивающих электронных микроскопах атомного разрешения, в системах оже-спектроскопии и электронной литографии, а также электронной голографии с целью получения объемного изображения объектов

атомных размеров. Этот результат был получен благодаря тому, что острый автоэмиттер обладает одновременно большой яркостью и высокой пространственной и временной когерентностью. Идут интенсивные исследования в области катодолюминесцентных пальчиковых ламп на основе автоэмиссионных катодов.

### **Углеродные автокатодные материалы**

Производство автоэмиссионных катодов представляется наиболее перспективным из углеродных материалов, поскольку они обладают высокой химической стабильностью и уникальными механическими свойствами. В частности, одним из основных критериев качества является устойчивость автоэмиссионного катода к воздействию ионов остаточных газов. Важными качествами различных типов углеродных материалов, потенциальных автоэмиттеров, являются их физические свойства: работа выхода электронов, электропроводность, минимальный размер структуры и характерный размер исходного углеродного порошка.

Используемые в качестве автоэмиттеров углеродные материалы можно разделить условно на несколько групп, основываясь на способе их получения: конструкционные материалы — пироуглерод, высокопрочный графит, стеклоуглерод; углеродные волокна (УВ) — полиакрилонитрильные, пироуглеродные; углеродные нано-материалы — аламазоподобные пленки, нанотрубки, фуллерены. Строение и свойства получаемой структуры определяются, главным образом, методом и технологическими параметрами производства.

Автоэмиссионные характеристики автокатодов из углеродных материалов зависят от характера рабочей поверхности автоэмиссионных катодов и наличия на ней микровыступов, и соответственно, изменяются вслед за исчезновением существующих микровыступов или появлением новых. В работе [6] предложен метод улучшения эмиссионных свойств катода, включающий тренировки катода и изготовление заготовки углеродного катода. Авторами были исследованы автоэмиттеры, созданные на основе

высокопрочного графита МПГ-6, имеющего рабочую поверхность порядка 1,5–3 мм<sup>2</sup>. В этой работе приведены достоверные результаты, характеризующие поверхности автокатода, и указана не только вольт-амперная характеристика, но и нестабильность тока катода. Представленная в этой работе зависимость тока от степени шероховатости (в диапазоне токов от 300 мкА до 5 мА) является линейной: чем ток эмиттера больше, тем больше степень шероховатости поверхности тока эмиттера.

В процессе улучшения автоэмиссионных свойств автокатода важное место занимают его методы обработки. В работе [8], в частности, с целью улучшения автоэмиссионных свойств применялись различные виды начальной обработки поверхности автокатода, а именно электроэрозионная, механическая и электроэрозионная с последующим отжигом.

### *Углеродные волокна*

Углеродные волокна, получаемые пиролизом полиакрилонитрильных нитей, являются одним из материалов, наиболее удовлетворяющих требованиям, предъявляемых к автокатадам. Диаметр углеродных волокон составляет в среднем около 7 мкм, атомы углерода такого волокна образуют фибриллы длиной 250÷1000 Å и диаметром 20÷50 Å, собранные в слои и связанные между собой аморфными областями, благодаря чему сохраняется эластичность углеродного волокна, а также высокая теплопроводность и электропроводность. Центрами эмиссии у такого вида автоэлектронного катода являются образованные выходящими на торцевую поверхность волокон фибриллами и их группами, образующими многочисленные микровыступы. В электровакуумной лампе при работе подобного автокатода происходит разрушение отдельных эмиссионных центров катода под действием различных факторов: ионной бомбардировки, пондеромоторных нагрузок, разогрева микровыступов эмиссионным током, адсорбционно-миграционных процессов. Из-за особенностей строения структуры материала в месте разрушенных эмиссионных центров автоматически образуются новые эмиссионные центры,

то есть, эмитирующая поверхность автоэлектронного катода из углеродного волокна имеет тенденцию к самовосстановлению.

Углеродные волокна доступнее и технологичнее в сравнении с другими типами автокатодов, в частности, углеродными нанотрубками, а также обладают более длительным временем жизни. Использование в качестве автокатодов пучков из 300-400 волокон позволяет получить стабильный ток до 200-500 мкА: катоды из углеродных волокон выдерживают вакуумные пробои, в отличие от других типов автоэлектронных катодов, без существенной деградации эмиссии.

Полиакрилонитрильное углеродное волокно, как известно, используется в качестве автоэмиссионного катода для работы в техническом вакууме [9]. Автокатоды из углеродных полиакрилонитрильных волокон отличаются от других типов автоэмиссионных катодов тем, что они продолжают работать без существенной деградации его эмиссии при вакуумном пробое. В работе [10] был предложен анализ стабильности эмиссионного тока катодов, изготовленных из вольфрама и углеродного волокна различных марок, таких же, как УКН-П, УКН-400, УКН-5000, ВМН-4, ВЕН-280 и Кулон-П (производства России [11]); и вида Т-50, Т-300 (производства США [12]). Было подтверждено, что получился более стабильный ток эмиттера из волокон и более длительное время жизни при вакууме  $10^{-6}$  [13]. В работе [14] изготовлен катод из углеродных волокон, наработка которого составила 7.5 тыс. часов при токе 50 мкА. Наличие поперечных размеров волокна (около 7 мкм) катода означает существование значительных трудностей для его изготовления. Обнаружив автоэмиссионные свойства углеродных волокон, сразу были предложены различные варианты изготовления катода из углеродных волокон. Метод CVD позволял покрывать одиночное волокно вольфрамом (10–100 мкм), и вольфрамовая дужка одиночного волокна, полученного методом CVD, на которой прикрепляли её точечной сваркой, устояла при высокой температуре [13]. Следовательно, неровности излучения поверхности волокна составляли порядка 5 нм. Однако неровности излучения исчезали при температуре 2500 К

в сверхвысоком вакууме. Были подтверждены данные результаты, и, по мнению автора, стабильность эмиссии катода улучшается. В работах [19, 20] для фиксации отдельного волокна, заключенного в никелевой трубке, использовался аквадаг. Однако авторы работ [15, 16] думали, что его прочность была слабой.

Автором работы [17] показан метод, который способен образовать углеродные волокна в виде пучка, называемый остекловкой. Для получения механического крепления пучок полиакрилонитрильных углеродных волокон был заключен в диэлектрическую оболочку из стекла марки С-93: внешний диаметр стеклянной оболочки 0,18 мм; пучок состоял из 350-400 углеродных волокон; средний диаметр волокон – 7 мкм.

Метод (остекловка) обеспечивает ориентацию вдоль оси электронно-оптической системы и позволяет изготавливать катоды, в которых пучок волокон размещается по центру катода без механических нагрузок на волокна. В работах [18, 19] изготовлены автоэмиссионные катоды на основе углеродных материалов. В этих работах получились хорошие результаты по автоэмиссионным свойствам автокатодов. Для получения автокатада из углеродных материалов требуется операция формовки катода [20]. Такая операция способна давать ступенчатое увеличение отбираемого с катода эмиссионного тока. Потому что формовка автокатада из углеродных материалов влияет на автоэмиссионные свойства автокатада, и она представляет собой предварительная обработка, которая позволит создать равномерную конфигурацию на поверхности автокатада [21].

В работе [22] проводился анализ флуктуационной нестабильности эмиссионного тока автокатада из углеродных волокон. Было показано, что во время роста среднего значения эмиссионного тока автокатада стабильность тока увеличивается с изменением структуры работающего центра автокатада. В то же время нестабильность эмиссионного тока уменьшается до 1–2% и достигает равномерной конфигурации поверхности. При этом получается эмиссионный ток, который обладает более равномерными распределениями по

эмитирующей поверхности. Эффективные источники света, основанные на автокатадах из углеродных волокон, требуют предварительной обработки (формовки). В работе [20] изложены сведения предварительной обработки автокатодов из фибрильного волокна, выражаемые трехступенчатой схемой в ручном режиме. Ток, используемый в обработке автокатодов, ограничен, он имеет ступенчатое увеличение: ток установлен в первой ступени, равным 0,1–0,3 от номинального, второй ступени - 0,7–0,9 от номинального, на третьей ступени поставлял номинальный ток. Увеличение числа ступеней этой обработки может привести к хорошему результату работы автокатодов. Таким образом, если поверхности данных автокатодов шероховаты, распределение автоэмиссионного тока по поверхности неравномерно и недостаточно. Предполагалось, что формовка автокатодов влияет на распределение автоэмиссионного тока по поверхности эмиссионных центров. В результате автоэмиссионные свойства автокатада позволяют связать изменение структуры эмитирующей поверхности катада. Структуры поверхности в основном зависят от технологии получения углеродных волокон и, главным образом, от процесса формовки.

### **Автоэмиссионный источник света из углеродных волокон**

Автоэмиссионный источник света – перспективный люминесцентный источник света, в котором видимый свет излучается люминофором, который в свою очередь светится под воздействием потока электронов, испускаемых эмиттером. Принцип действия люминесцентного источника света аналогичен механизму работы телевизионного кинескопа, который представляет собой вакуумную трубку с экраном, покрытым люминофором, возбуждаемым электронным пучком. Эмиссия электронов осуществлялась автоэмиссионным катодом. В производстве люминесцентного источника света не используются токсичные материалы, что не сказывается на светоотдаче. По этому признаку новые лампы могут соперничать со светодиодными аналогами. Кроме того, массовый выпуск таких изделий может оказаться довольно дешевым.

Конструкция катодолюминесцентного автоэмиссионного источника света показана на рис. 1. Она включает автоэмиссионный катод, вакуумную колбу (стекло), модулятор и люминофор, нанесенный на поверхности вакуумной колбы. Процесс для оптимизации формы и конфигурации катодно-модуляторного узла имеет три взаимоисключающих фактора: максимальное токопрохождение через модулятор; минимальное управляющее напряжение и максимальную равномерность потока электронов по поверхности экрана. Для получения источника света круглого сечения используются стержневые автокатоды с соответственными модуляторными отверстиями.

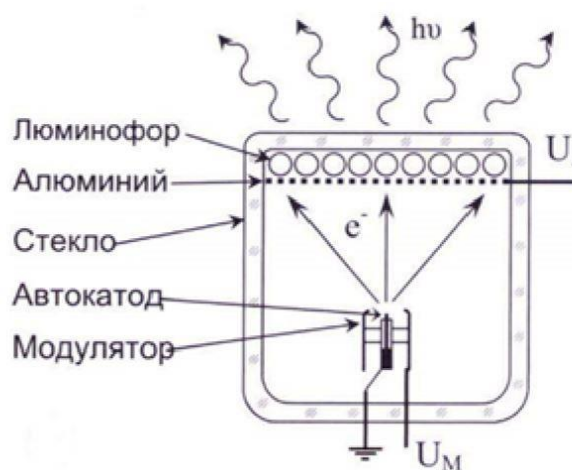


Рис. 1. Схема катодолюминесцентного автоэмиссионного источника света.

Катодолюминесцентные люминофоры до недавнего времени были ограничены только плоскими дисплеями. Другие перспективные области применения автоэмиссионных катодов включают решетки пиксельного размера для гигантских дисплеев на открытом воздухе, с ЖК-подсветкой, специализированные и освещения общего назначения. Из-за практически 100% эффективности автоэмиссионного катода общий коэффициент полезного действия источника света будет определяться эффективностью люминофора. К сожалению, имеющиеся в продаже ЭЛТ люминофоры работают при очень высоких напряжениях ускорения, как правило, 10–30 кВ, что вызывает серьезные проблемы для проектирования и геометрии данных эмиссионных устройств.



Эксплуатация данных излучателей может быть достигнута при значительно более низких напряжениях, однако эффективность стандартного ЭЛТ люминофора значительно снижается при более низких энергиях ускорения. Стандартная процедура испытания включала люминофор с поверхностной плотностью до  $4 \text{ мг/см}^2$  на предметном стекле, лакирование с разрушением пленки и алитирование с тонкой отражающей пленкой для однонаправленного излучения света. Был проверен каждый люминесцентный экран в вакуумной камере при ускоряющем напряжении от 4 до 14 кВ. Нижнее ускоряющее напряжение определяется способностью электронов проникать через пленку алюминия, а верхнее напряжение ограничивалось источником питания. Применение освещения требует яркости люминофора от 5000 до 30 000 кд/м.

Соответствующая плотность тока во время испытаний колебалась от 4 до  $40 \text{ мА/см}^2$ . В результате нагрузка для люминофоров значительно более требовательна по сравнению с обычным уровнем CRT. Равновесная температура слоя люминофора была установлена в диапазоне  $100\text{--}150 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эффективность цветных люминофоров установлена в диапазоне до  $90 \text{ лм/Вт}$  для зеленого, до  $30 \text{ лм/Вт}$  для синего и до  $35 \text{ лм/Вт}$  для красного цвета на 14 кВ. Были измерены также спектры цвета и координаты CIE. Выбор соответствующих ЭЛТ люминофоров определит будущий успех данных источников света [23].

### ***Пальчиковые источники света из углеродных волокон***

Пальчиковая катодолюминесцентная лампа была самым ярким источником света благодаря ее конструкции, показанной на рис. 2.

Конструкция пальчиковой катодолюминесцентной лампы позволяет осуществить высоковольтный поток электронов (до 25 кВ) с током до 1 мА. Яркость такой лампы составляет более чем  $100\,000 \text{ кд/м}$ . В этой конструкции автокатод эмитирует электроны через электрическое поле управляющего электрода. Эти электроны доходят до люминесцентного экрана, из которого идет электрический свет. Напряжение, подаваемое на модулятор, составляет

0,7–5 кВ. Заметим, что это напряжение не опасно для пользователей. Напряжение, которое подаётся на люминесцентный экран составляет 5–6 кВ.

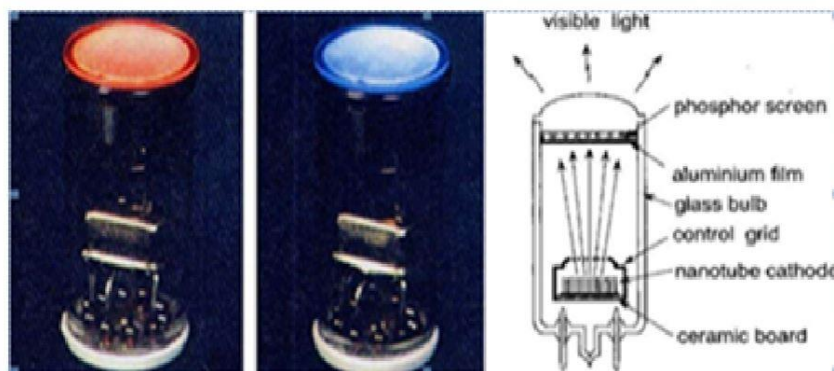


Рис. 2. Катодолуминесцентная пальчиковая лампа с автокатодом.

## Выводы

Углеродные материалы, обладающие катодолуминесцентными свойствами, обладают широким диапазоном достоинств, выделяющих их среди функциональных аналогов другого состава. Углеродные материалы обладают подходящей теплопроводностью, электропроводностью, химической устойчивостью, а также способностью к самовосстановлению поверхности, что значительно продлевает срок их службы в различных устройствах.

## Литература

1. Itoh S., Tanaka M. Current status of field emission display. *Proc. of IEEE*. April 2002. Vol.90. No.4. P.514.
2. Y. Saito, K. Hata, A. Takakura, J. Yotani, S. Uemura Field emission of carbon nanotubes and its application as electron sources of ultra-high luminance light source device.s. *Physica B*. 2002. Vol. 323. P. 30-37.
3. Sheshin E.P. *Struktura poverkhnosti i avtoemissionnyye svoystva uglerodnykh materialov* [Surface structure and avtoemission properties of carbon materials]. Moscow. MIPT. 2001. 287 P. (In Russian)
4. Baturin A.S., Eskin I.N., Trufanov A.I et al. Electron gun with field emission cathode of carbon fiber bundle. *J. Vac. Sci. Technol.* 2003. Vol. B21. No.1. P.354-357.

5. Egorov N., Sheshin E. *Avtoemissionnaya emissiya. Printcipy i pribory* [Autoelectronic emission. Principles and devices]. Moscow, «Intellect» Publishing House. 2011. 704 p. (In Russian)
6. Bondarenko B.V, Makukha V.I, Rybakov Yu.L., Sharov V.B., Sheshin E.P. Model of the microrelief of the autocathode with a developed emitting surface. *Physical phenomena in electronic devices*. Moscow, MIPT. 1986. P. 18–21. (In Russian).
7. Bondarenko B.V., Sheshin E.P. et al. Investigation of the erosion of carbon autocathodes in the REM chamber. *Electronic Technology*, 1986. 4, ERGP P. 8–12. (In Russian).
8. Sheshin E.P. *Struktura poverkhnosti i avtoemissionnyye svoystva uglerodnykh materialov* [Surface structure and avtoemission properties of carbon materials]. Moscow. MIPT. 2001. 287 P. (In Russian)
9. Fitsera E.M. *Carbon fibers and carbon composites*. Moscow, “Mir” Publ., 1988. (In Russian).
10. Bobkov F.A, Davydov E.V., Zaitsev S.V., Karpov A.V., Kozodaev M.A., Nikolaeva I.N., Popov M.O., Skorokhodov E.N., Suvorov A.L., Cheblukov N.N. Some Aspects of the Use of Carbon Materials in Field Electron Emission Cathodes. *Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometric Structures*. Vol. 19, I. No.1. P. 32–38.
11. Simamura S. *Uglerodnyye volokna [Carbon fibers]*. Moscow, “Mir” Publ., 1987. (In Russian)
12. Pierson O. *Guide to Carbon, Graphite, Diamond and Fullerenes: Properties, Processing and Applications*. Noyes. Park Ridge. N.J. 1992.
13. Colin Lee., J. Fiz. Field emission from carbon fibers. *J. of Physics D: Applied Physics*. 1973. Vol. 6. No. 9. P. 1105–1114
14. Bondarenko B.V, Makukha V.I, Sheshin E.P. Stability of emission and longevity of some versions of auto-cathodes *J. of Comm. Tech and Electr.* 1983. No. 8. P. 1649. (In Russian)

15. Baker F.S., Osborn A. R., Williams J. Emitted by a Carbon Fiber. *J. Phys. D: Applied Physics*. 1974. Vol. 7, No 15. P. 2105–2115.
16. Brown E., Smith J.F., Sykes D.E. Carbon fibers as field emitters. *Vacuum*. 1975. Vol. 25. No. 9/10. P.425.
17. Baturin A.S., Eskin I.N., Trufanov A.I. An electron gun with a field emission cathode of a beam of carbon fibers. *Zh. Vacuum. The science*. 2003. Vol. 21, No. 1. P. 354–357.
18. Sheshin E.P. Emission characteristics of carbon fibers. In: *Physical Processes in Instruments of Electronic Engineering*, Moscow, MIPT. 1980. P. 6–10. (In Russian)
19. Bondarenko B.V., Makukh V.I., Sheshin E.P. Autoelectronic cathodes made of graphite. Proceedings of the Fourth All-Union Symposium to non-incandescent cathodes. Tomsk. 1980. P. 49–50. (In Russian)
20. Makusha V.I., Sheshin E.P. On the possibility of obtaining large field emission currents from graphite. In: *Physical phenomena in electronic and laser equipment*. Moscow, MIPT. 1983. P. 22–25. (In Russian).
21. Sheshin E.P. *Struktura poverkhnosti i avtoemissionnyye svoystva uglerodnykh materialov* [Surface structure and avtoemission properties of carbon materials]. Moscow. MIPT. 2001. 287 P. (In Russian)
22. Bondarenko B.V., Rybakov Yu.L., Shakhovskoi A.G., Sheshin E.P., Some features of the process of stabilization of field emission characteristics of carbon fibers. Proceedings of the XIX All-Union Conference on Emission Electronics. Tashkent. 1984. P. 31. (in Russian)
23. Chubun N. N. Chakhovskoy A.G. Charles E. Hunt. Long-Term Cathodoluminescent Characterization of Thin-Film Oxide Phosphors in a Wide Range of Electron Excitation Densities. *MRS Proceedings*. 2011. Vol. 667. P. 1557.

**Для цитирования:**

Х. Х. Маджма. Автоэлектронные катоды углеродных материалов для применения в катодолуминесцентных источниках света. Журнал радиоэлектроники [электронный журнал]. 2019. № 9. Режим доступа: <http://jre.cplire.ru/jre/sep19/5/text.pdf>  
DOI 10.30898/1684-1719.2019.9.5