

СПЕКТРЫ КОМБИНАЦИОННОГО РАССЕЯНИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ КАТОДОВ АВТОЭМИССИОННЫХ ИСТОЧНИКОВ ИЗЛУЧЕНИЯ

К.Н. Белов¹, А.С. Бердников¹, В.Б. Куреев², Н.Д. Кундикова^{1,3},
Д.Н. Просеков¹, Фунг Дык Мань², Е.П. Шешин²

¹Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация

²Московский физико-технический институт, г. Москва, Российская Федерация

³Институт электрофизики УрО РАН, г. Екатеринбург, Российская Федерация

E-mail: kundikovand@susu.ru

Аннотация. Структурированные углеродные материалы находят широкое применение в технике и в научных исследованиях, в частности в качестве материалов для автоэмиссионного катода, используемого в катодолюминесцентных лампах. Для определения влияния работы в качестве катодов на мелкозернистый графит (МПГ-6), пиролитический графит и ПАН-волокно использован метод спектроскопии комбинационного рассеяния света. Зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния всех трех материалов до работы и после работы в качестве катода в спектральном интервале от 1000 до 2000 см⁻¹. Кроме характерных для углеродных материалов линий G, D и D' обнаружена линия в интервале 1450-1460 см⁻¹, которая наблюдается в исходном материале пиролитического графита и остается после эксплуатации, а также появляется в образце МПГ-6 после работы в качестве катода. Наибольшее изменение претерпевает относительная интегральная интенсивность линии D в пиролитическом и МПГ-6, в пиролитическом графите наблюдается увеличение, а в МПГ-6 – уменьшение после работы в качестве катода, что может позволить использовать относительную интегральную интенсивность линии D для оценки работы катодолюминесцентных ламп.

Ключевые слова: спектры комбинационного рассеяния; углеродные материалы; структурированные материалы; автоэмиссионный катод.

Разработка и применение новых источников излучения на основе использования эффекта электронной автоэмиссии перспективны для разнообразных сфер деятельности, в частности, в качестве автоэмиссионных катодолюминесцентных источников света общего назначения [1], источников света для теплиц [2], источников УФ-света, в том числе для создания линейки систем для дезинфекции [3], а также для создания линейки эффективных рентгеновских трубок различного назначения [4]. Среди возможных применений таких автоэмиссионных источников излучения – создание как плоских, так и узконаправленных источников излучения высокой интенсивности с возможностью подбора и даже перестройки спектров излучения.

Углеродные материалы, такие как мелкозернистый плотный графит, пиролитический графит и углеродное ПАН-волокно, являются перспективными дешёвыми материалами для создания автоэмиссионных катодов со стабильными эмиссионными характеристиками для экономичных экологически чистых источников излучения (не содержащих ртути и другие редкие и токсичные химические элементы и их соединения). При работе материала в качестве катода в материале в условиях сильного электрического поля происходят изменения, которые могут являться причиной выхода источника излучения из строя или изменения их эмиссионных характеристик. Одним из неразрушающих методов контроля материалов является спектроскопия комбинационного рассеяния, которая позволяет получать информацию о колебательном спектре материала и об его изменении при внешних воздействиях [5].

Цель работы – выявление изменений параметров линий, а именно, частоты, ширины и относительной интегральной интенсивности, в спектрах комбинационного рассеяния после работы углеродного материала в качестве катода в автоэмиссионных катодолюминесцентных источниках света.

Исследования проводились для трех материалов: пирографита [6], ПАН-волокна [7] и мелкозернистого графита (МПГ-6) [8], сравнение проводилось между результатами, полученными для исходного материала и материала, проработавшего в качестве катода в источнике света до его полного выхода из строя. Сравнение поверхности исследованных образцов показало, что поверхность МПГ-6 остается практически неизменной. Структура поверхности пирографита меняется и становится менее развитой (рис. 1, *а, б*), волокна ПАН-волокна увеличиваются в размерах (рис. 1, *в, г*).

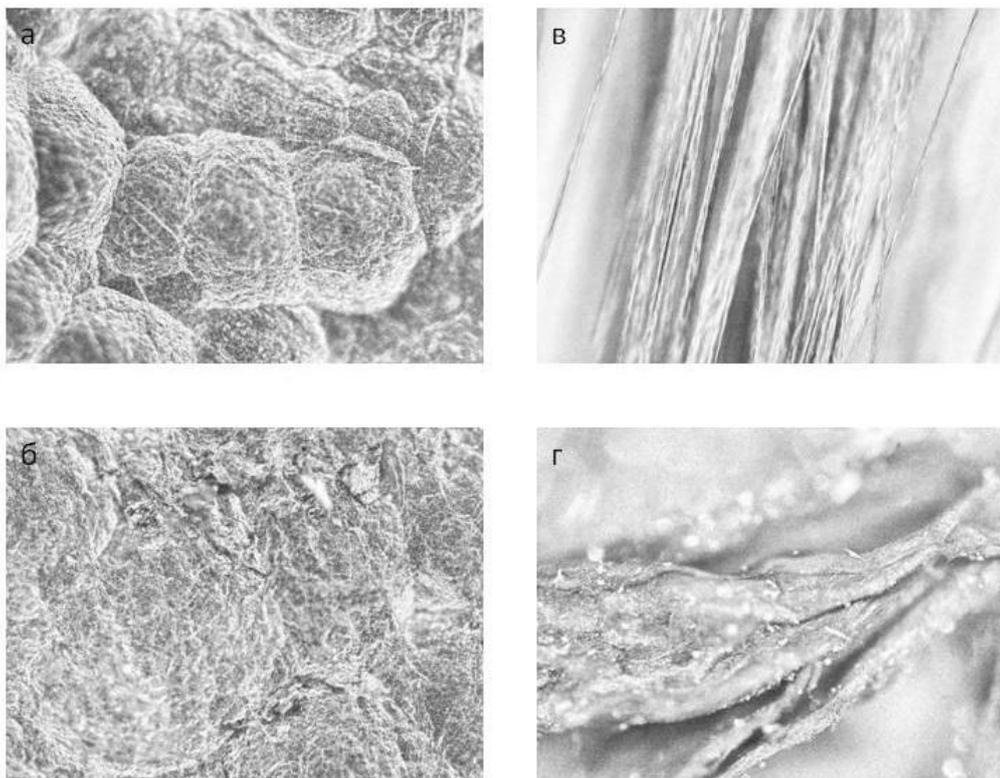


Рис. 1. Увеличенное изображение поверхности исследуемых образцов.

а, б, в – двадцатикратное увеличение, размер кадра 700 мкм на 520 мкм, *г* – десятикратное увеличение, размер кадра 1,4 мм на 1,1 мм. *а* – пирографит, *б* – пирографит катод, *в* – ПАН-волокно, *г* – ПАН-волокно катод

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались на спектрометре комбинационного рассеяния ЗНЛ ИНТЕГРА СПЕКТРА при возбуждении лазерным излучением с длиной волны 473 нм на дифракционной решетке 1800 штр/мм в спектральном диапазоне от 1000 до 2000 см^{-1} . Разложение зарегистрированных спектров на отдельные линии и определение их основных параметров, а именно, частоты, ширины и относительной интегральной интенсивности, выполнялось в свободно распространяемой программе Fityk [9]. Каждая линия описывалась функцией Лоренца, параметры линий определялись трижды при разных уровнях фона, определялось среднее значение и максимальное отклонение. Точность определения параметров была выше для линий с большей интенсивностью. При определении всех параметров максимальное отклонение не превышало 10 %.

В углеродных материалах в данном спектральном диапазоне наблюдается линия с частотой 1582 см^{-1} , традиционно называемой линией G, колебания на этой частоте соответствуют колебаниям атомов углерода в сильно связанных гексагональных плоскостях, может появляться линия на частоте 1357 см^{-1} , которую традиционно называют D-линией. Происхождение этой линии связывают с нарушением трансляционной симметрии в материале. На плече линии с частотой 1582 см^{-1} наблюдается слабая линия с частотой 1620 см^{-1} , обозначаемая как D' и связанная с разупорядочением между слоями [8, 10].

В таблице представлены частоты линий, которые наблюдались в спектрах комбинационного рассеяния исследованных образцов. Значения частот получены как среднее в нескольких точках каждого образца, отклонение от среднего значения по всем точкам образца не превышало точности, определяемой характеристиками спектрометра, и составляет в рассматриваемом диапазоне при использовании дифракционной решетки 1800 штр/мм величину $0,5 \text{ см}^{-1}$.

Линии, которые наблюдались в спектрах комбинационного рассеяния исследованных образцов и значения их частот в обратных сантиметрах

Материал	D	X	G	D'
пирографит	1 364,9	1 458,1	1 581,7	отсутствует
пирографит катод	1 366,8	1 458,5	1 584,7	1 624,4
ПАН-волокно	1 370,1	отсутствует	1 592,6	отсутствует
ПАН-волокно катод	1 373,2	отсутствует	1 599,0	отсутствует
МПП-6	1 366,1	отсутствует	1 583,0	1 616,9
МПП-6 катод	1 366,8	1 454,8	1 583,5	1 625,3

Как видно из таблицы, линии D и G присутствуют в спектрах комбинационного рассеяния всех исследованных образцов. Линия D' отсутствует как в исходном ПАН-волокне, так и в ПАН-волокне после использования в качестве катода, отсутствует в исходном материале пирографита, но появляется после работы пирографита в качестве катода. В спектрах комбинационного рассеяния исследованных образцов также наблюдалась линия в области частот $1450\text{--}1460 \text{ см}^{-1}$, обозначенная в таблице как X, которую относят к колебаниям метиленовой группы, и которая наблюдалась, насколько известно из проведенного анализа литературы, только в ПАН-волокне [11]. Данная линия наблюдалась нами и в пирографите как до работы в качестве катода, так и после. В мелкозернистом графите эта линия появляется только после использования материала в качестве катода.

Из анализа результатов, приведенных в таблице, следует, что частоты основных линий в разных материалах отличаются в пределах нескольких обратных сантиметров, а частота всех линий после работы в качестве катодов либо остается практически неизменной, либо увеличивается, наибольшее изменение частоты зарегистрировано для линии D' в МПП-6.

Хотя частоты основных наиболее интенсивных линий незначительно отличаются в разных материалах, их относительная интенсивность различна для исследованных материалов. На спектрах, представленных на рис. 2, отчетливо видны основные наиболее интенсивные линии D и G, однако их относительная интенсивность варьируется в зависимости от типа материала. В пирографите линия D достаточно слабая, в МПП-6 ее интенсивность больше, а в ПАН-волокне сравнима с интенсивностью линии G.

Для получения количественной характеристики влияния работы в качестве катода на характеристики исследуемых материалов использовалась относительная интегральная интенсивность линии D. Интенсивность определялась как отношение интегральной интенсивности линии D к интегральной интенсивности линии G для спектров, записанных в тождественных условиях. На рис. 3 представлены значения относительной интегральной интенсивности линии D всех трех материалов до и после работы в качестве катода.

На рис. 3 видно, что относительная интегральная интенсивность линии D слабо возрастает в ПАН-волокне после работы в качестве катода, в пирографите увеличивается практически вдвое, а в МПП-6 уменьшается. В соответствии с результатами работы [8] относительная интегральная интенсивность линии D уменьшается при увеличении размеров кристаллитов, из которых состоит мелкозернистый графит. Значения относительной интегральной интенсивности 0,56 и 0,46 соответствуют размеру кристаллитов в мелкозернистом графите 79 нм и 96 нм до и после работы материала в качестве катода соответственно.

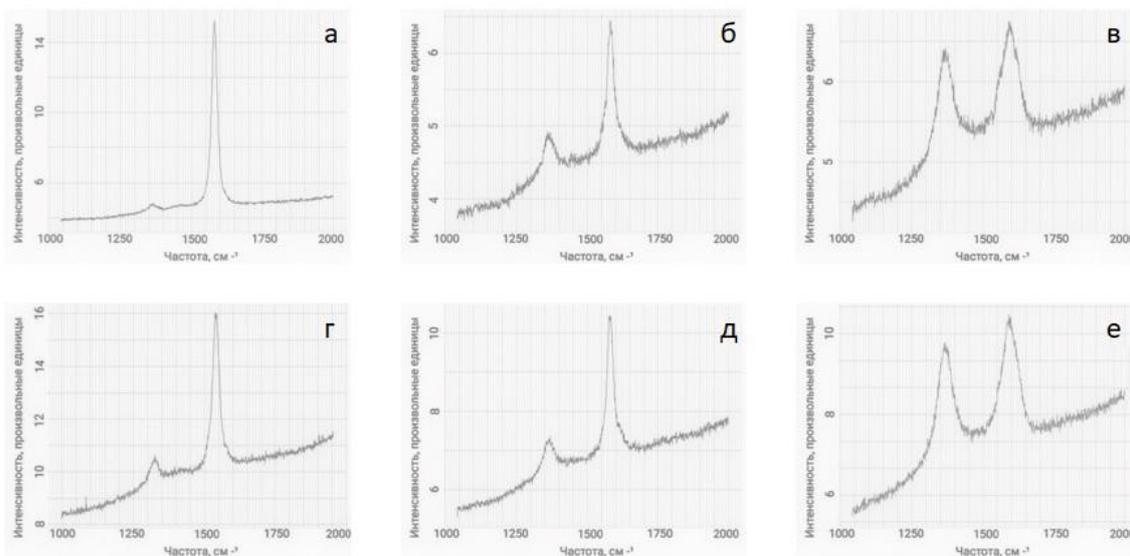


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния исследуемых материалов в диапазоне от 1000 до 2000 см^{-1} , зарегистрированные при возбуждении лазерным излучением на длине волны 473 нм с использованием дифракционной решетки 1800 штр/мм.
 а – пирографит, б – МПГ-6, в – ПАН-волокно, г – пирографит катод, д – МПГ-6 катод, е – ПАН волокно катод

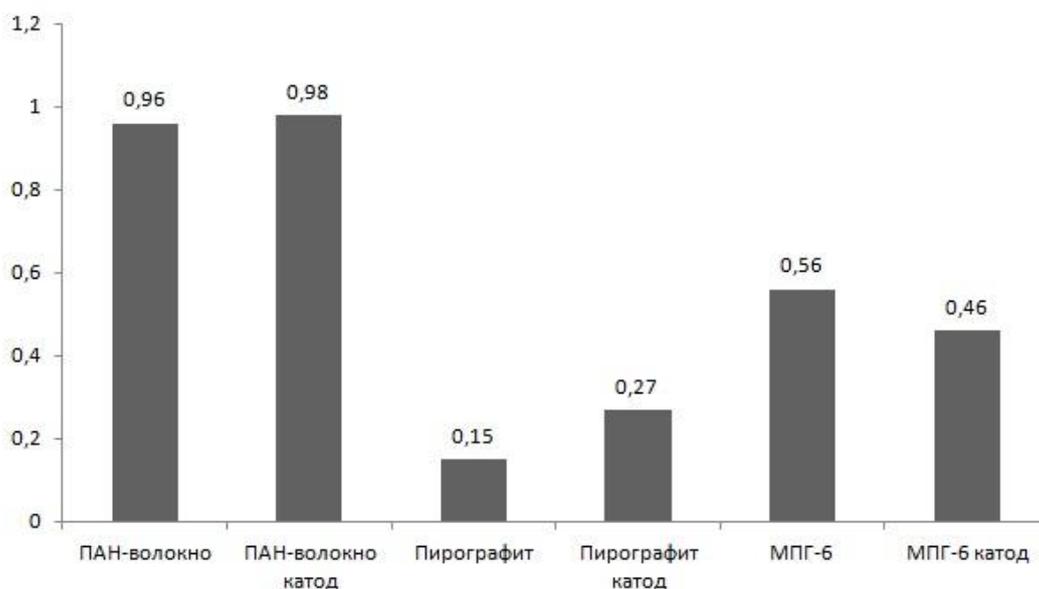


Рис. 3. Значения относительной интегральной интенсивности линии D во всех исследуемых образцах

Выводы

Зарегистрированы спектры комбинационного рассеяния всех трех материалов до работы и после работы в качестве катода в спектральном интервале от 1000 до 2000 см^{-1} . Кроме характерных для углеродных материалов линий G, D и D' обнаружена линия в интервале 1450–1460 см^{-1} , которая наблюдается в исходном материале пирографита и остается после эксплуатации, а также появляется в образце МПГ-6 после работы в качестве катода. Наибольшее изменение претерпевает относительная интегральная интенсивность линии D в пирографите и МПГ-6, в пирографите наблюдается увеличение, а в МПГ-6 – уменьшение после работы в качестве катода, что может позволить использовать относительную интегральную интенсивность линии D наряду с другими характеристиками для количественных оценок изменений свойств поверхности углеродных материалов в результате автоэмиссии электронов при использовании этих материалов в качестве автокатодов катодолуминесцентных ламп.

Литература

1. Бугаев, А.С. Катодолюминесцентные источники света (современное состояние и перспективы) / А.С. Бугаев, В.Б. Киреев, Е.П. Шешин, А.Ю. Колодяжный // Успехи физических наук. – 2015. – Т. 185, № 8. – С. 853–883.
2. Киреев, В.Б. Перспективы использования автоэмиссионных источников света для тепличных хозяйств / В.Б. Киреев, Е.П. Шешин // Одиннадцатая Международная конференция «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение, технология». Сборник тезисов докладов. – Москва, Троицк. – 2018. – С. 214–216.
3. Киреев В.Б. Наноматериалы для эффективных автоэмиссионных катодолюминесцентных источников света, предназначенных для обеззараживания / В.Б. Киреев, Е.П. Шешин // Научно-сфера. – 2022. – № 4(1). – С. 1–12.
4. Маломощные рентгеновские трубки (современное состояние) / А.С. Бугаев, П.А. Ерошкин, В.А. Романько, Е.П. Шешин // Успехи физических наук. – 2013. – Т. 183, № 7. – С. 727–740.
5. Горелик В. С. Комбинационное рассеяние света в кристаллах / В.С. Горелик, М.М. Сушинский // Успехи физических наук. – 1969. – Т. 98, № 2. – С. 237–294.
6. Пирографит. Получение, структура, свойства / А.С. Фиалков, А.И. Бавер, Н.М. Сидоров и др. // Успехи химии. – 1965. – Т. 34, № 1. – С. 132–153.
7. Sadrjahani M. Microstructure of Heat-Treated PAN Nanofibers / M. Sadrjahani, S.A. Hosseini Ravandi // Fibers Polym. – 2013. – Vol. 14, no. 8. – P. 1276–1282.
8. Jawhari, T. Raman Spectroscopic Characterization of some Commercially Available Carbon Black Materials / T. Jawhari, A. Roid, J. Casado // Carbon. – 1995. – Vol. 33, Iss. 11. – P. 1561–1565.
9. Wojdyr, M. Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program / M. Wojdyr // Journal of applied crystallography. – 2010. – Vol. 43, part 5. – P. 1126–1128.
10. Bokobza, L. Raman Spectroscopy as a Tool for the Analysis of Carbon-Based Materials (Highly oriented Pyrolytic Graphite, Multilayer Graphene and Multiwall Carbon Nanotubes) and of Some of Their Elastomeric Composites / L. Bokobza, J.L. Bruneel, M. Couzi // Vibrational Spectroscopy. – 2014. – Vol. 74. – P. 57–63.
11. Panapoy, M. Electrical Conductivity of PAN-Based Carbon Nanofibers Prepared by Electrospinning Method / M. Panapoy, A. Dankeaw, B. Ksapabutr // Thammasat Int. J. Sc. Tech. – 2008. – Vol. 13. – P. 11–17.

Поступила в редакцию 27 апреля 2023 г.

Сведения об авторах

Белов Кирилл Николаевич – ассистент, кафедра оптоинформатики, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: belovkn@susu.ru

Бердников Алексей Сергеевич – студент, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: et1951bas35@susu.ru

Киреев Виктор Борисович – кандидат физико-математических наук, доцент, Московский физико-технический институт, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: kireev.vb@mipt.ru

Кундикова Наталия Дмитриевна – доктор физико-математических наук, профессор, кафедра оптоинформатики, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация; Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Российская Федерация, e-mail: kundikovand@susu.ru

Просеков Данила Николаевич – студент, Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Российская Федерация, e-mail: prosekov97@mail.ru

Фунг Дык Мань – аспирант, Московский физико-технический институт, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: phungducmanh@phystech.edu

Шешин Евгений Павлович – доктор физико-математических наук, профессор, Московский физико-технический институт, г. Москва, Российская Федерация, e-mail: sheshin@mail.mipt.ru

RAMAN SCATTERING SPECTRA OF CARBON MATERIALS
USED AS CATHODES OF AUTO-EMISSION RADIATION SOURCESK.N. Belov¹, A.S. Berdnikov¹, V.B. Kireev², N.D. Kundikova^{1,3}, D.N. Prosekov¹, Fung Duc Man², E.P. Sheshin²¹ South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation² Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russian Federation³ Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation

e-mail: kundikovand@susu.ru

Abstract. Structured carbon materials are widely used in engineering and scientific research, in particular as materials for the auto-emission cathode of cathodoluminescent lamps. We apply Raman spectroscopy to determine the effect on fine-grained graphite (MPG-6), pyrolytic graphite, and PAN fibers when used as cathodes. Raman scattering spectra of all three materials were recorded before and after in the spectral range from 1000 to 2000 cm^{-1} . In addition to the main lines of G, D, and D' of carbon materials, we found a line in the range of (1450–1460) cm^{-1} in the initial pyrolytic graphite, in pyrolytic graphite after use as a cathode, and in the MPG-6 sample after use as a cathode. We observed the greatest change in the relative integral intensity of line D in pyrolytic graphite and MPG-6. This intensity increased in pyrolytic graphite and decreased in MPG-6 after use as a cathode. It will be possible to use the relative integral intensity of line D to evaluate the operation of a cathodoluminescent lamp.

Keywords: Raman scattering spectra; carbon materials; structured materials; auto-emission cathode.

References

1. Bugaev A.S., Kireev V.B., Sheshin E.P., Kolodyazhnyj A.Ju. Cathodoluminescent Light Sources: Status and Prospects. *Physics–Uspekhi*, 2015, Vol. 58, Iss. 8, pp. 792–818. DOI: 10.3367/UFNe.0185.201508e.0853
2. Kireev V.B., Sheshin E.P. Perspektivy ispol'zovaniya avtoemissionnykh istochnikov sveta dlya teplichnykh khozyaystv (Prospects of using Auto-Emission Light Sources for Greenhouses). *Odinnadtsataya Mezhdunarodnaya konferentsiya "Uglerod: fundamental'nye problemy nauki, materialovedenie, tekhnologiya"*. Sbornik tezisov dokladov (Proc. Eleventh International Conference "Carbon: fundamental problems of science, materials science, technology"), Moscow, Troitsk, 2018. pp. 214–216. (in Russ.).
3. Kireev V.B., Sheshin E.P. Nanomaterials for Effective Auto-Emission Cathodoluminescent Disinfecting Light Sources. *Naukosfera*, 2022, Iss. 4(1), pp. 1–12. DOI: 10.5281/zenodo.6390489
4. Bugaev A.S., Eroshkin P.A., Romanko V.A., Sheshin E.P. Low-power X-ray tubes: the current status. *Phys. Usp.*, 2013, Vol. 56, pp. 691–703. DOI: 10.3367/UFNe.0183.201307c.0727
5. Gorelik V.S., Sushchinskii M.M. Raman Scattering of Light in Crystals. *Physics–Uspekhi*, 1969, Vol. 12, Iss. 3, pp. 399–429. DOI: 10.1070/PU1969v012n03ABEH003897
6. Fialkov A.S., Baver A.I., Sidorov N.M., Chaikun M.I., Rabinovich S.M. Pyrographite (Preparation, Structure, Properties). *Russian Chemical Reviews*, 1965, Vol. 34, Iss. 1, pp. 46–58. DOI: 10.1070/RC1965v034n01ABEH001405
7. Sadrjahani M., Hosseini Ravandi S.A. Microstructure of Heat-Treated PAN nanofibers. *Fibers Polym.*, 2013, Vol. 14, no. 8, pp. 1276–1282. DOI: 10.1007/s12221-013-1276-z
8. 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. DOI: 10.1016/0008-6223(95)00117-V

9. Wojdyr M. Fityk: A General-Purpose Peak Fitting Program. *Journal of applied crystallography*, 2010, Vol. 43, part 5, pp. 1126–1128. DOI: 10.1107/S0021889810030499

10. Bokobza L., Bruneel J.L., Couzi M. Raman Spectroscopy as a Tool for the Analysis of Carbon-Based Materials (Highly Oriented Pyrolytic Graphite, Multilayer Graphene and Multiwall Carbon Nanotubes) and of Some of their Elastomeric Composites. *Vib. Spectrosc.*, 2014, Vol. 74, pp. 57–63. DOI: 10.1016/j.vibspec.2014.07.009

11. Panapoy M., Dankeaw A., Ksapabutr B. Electrical Conductivity of PAN-based Carbon Nanofibers Prepared by Electrospinning Method. *Thammasat Int. J. Sc. Tech.*, 2008, Vol. 13, pp. 11–17.

Received April 27, 2023

Information about the authors

Belov Kirill Nikolaevich is Assistant Professor, Optoinformatics Department, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: belovkn@susu.ru

Berdnikov Alexey Sergeevich is student, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: et1951bas35@susu.ru

Kireev Viktor Borisovich is Cand. Sc. (Physical and Mathematics), Associate Professor, Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: kireev.vb@mipt.ru

Kundikova Nataliya Dmitrievna is Dr. Sc. (Physical and Mathematics), Professor, Optoinformatics Department, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation; Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russian Federation, e-mail: kundikovand@susu.ru

Prosekov Danila Nikolaevich is student, South Ural State University, Chelyabinsk, Russian Federation, e-mail: prosekov97@mail.ru

Fung Duc Man is PhD student, Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: phungducmanh@phystech.edu

Sheshin Evgeny Pavlovich is Dr. Sc. (Physical and Mathematics), Professor, Moscow Institute of Physics and Technology, Moscow, Russian Federation, e-mail: sheshin@mail.mipt.ru