

0-497618

На правах рукописи



ХАСАН МАЗЕН

**ОПТИЧЕСКИЕ СХЕМЫ МАЛОГАБАРИТНЫХ СПЕКТРОГРАФОВ
НА ОСНОВЕ ВОГНУТЫХ ОТРАЖАТЕЛЬНЫХ ГОЛОГРАММНЫХ
ДИФРАКЦИОННЫХ РЕШЕТОК ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ
НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**Специальность: 05.11.07 – Оптические и оптико-электронные приборы
и комплексы**

**Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Казань 2012

Диссертация выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н. Туполева-КАИ» (КНИТУ-КАИ) на кафедре «Оптико-электронные системы»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Павлычева Надежда Константиновна

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Воронов Виктор Иванович, профессор
кафедры РЭКУ КНИТУ-КАИ, г. Казань
кандидат технических наук,
старший научный сотрудник
Нагулин Юрий Семенович
ОАО Центральное конструкторское бюро
«ФОТОН», г. Казань

НАУЧНАЯ БИБЛИОТЕКА КФУ



0000796091

Ведущая организация: ОАО "Научно-производственное
объединение «Государственный институт
прикладной оптики»", г.Казань

Защита состоится « 16 » октября 2012 г. в 14 часов на заседании диссертационного совета Д 212.079.06 при Казанском национальном исследовательском техническом университете им. А.Н. Туполева-КАИ по адресу 420015, г.Казань, ул. Толстого, д. 15, учебный корпус № 3, ауд. 216.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке КНИТУ-КАИ. Электронный вариант автореферата размещен на сайте Министерства образования и науки Российской Федерации (referat_vak@mon.gov.ru) и на сайте КНИТУ-КАИ (www.kai.ru).

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью организации, просим присылать по адресу: 420111, г. Казань, ул. К.Маркса, 10, КНИТУ-КАИ, на имя ученого секретаря диссертационного совета.

Автореферат разослан « 14 » сентября 2012 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета

Бердников А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Наноматериалы со своими особыми свойствами открыли новую эпоху в технике и технологии материалов. Уникальные свойства наноматериалов, в частности, квантовых точек (КТ), углеродных нанотрубок (УНТ) и фуллеренов, открывают широкие перспективы для их применения во многих областях науки и техники: в производстве конструкционных материалов, оптоэлектронике, микроэлектронике, медицине и биологии. Свойства наноматериалов в значительной мере зависят от размеров и структуры наночастиц. Поэтому одной из приоритетных задач нанотехнологии является контроль этих параметров.

Спектроскопические методы, в том числе рамановское рассеяние и флуоресценция, дают возможность быстрого и неразрушающего контроля характеристик наноматериалов. Имеется достаточно много задач, для решения которых требуются малогабаритные приборы с высоким спектральным разрешением, например, подтверждение наличия УНТ или фуллеренов в крупных композиционных изделиях; проведение надежного экспресс-анализа характеристик наноматериалов «на месте» в случае массового их производства; контроль флуоресценции КТ внутри организма больного человека при их использовании для визуализации патологий, детекции маркеров заболевания, получения изображений живых клеток или доставки лекарств. Последняя задача требует, чтобы спектральный прибор создавал пространственное изображение («изображающие» спектрографы).

Спектральные приборы, предназначенные для исследования рамановского рассеяния и флуоресценции, представляют собой, в основном, двойные и тройные монохроматоры, имеющие низкий коэффициент пропускания, большие габариты и высокую цену. В таких приборах отсутствует одновременная регистрация спектра, которая необходима при использовании многоэлементных фотоэлектрических приемников излучения, применяемых в современных малогабаритных приборах. Используемые в настоящее время спектрографы либо являются малогабаритными, но не обладают достаточным спектральным разрешением, либо используются совместно с микроскопами и обладают высоким спектральным разрешением, но имеют большие габариты.

Спектрографы на основе вогнутых отражательных голограммных дифракционных решеток (ВОГДР) более полно отвечают требованиям к малогабаритным спектральным приборам.

Существенный вклад в разработку оптических схем спектральных приборов на основе ВОГДР внесли: Пейсахсон И.В., Павлычева Н.К., Нагулин Ю.С., Бажанов Ю.В., Namioka T., Seya M., Passeran G. и др.

Известны работы, посвященные спектральным методам исследования наноматериалов: Dresselhaus M.S., Kuzmany H., Saito R., Jorio A., Thomson C., Reich S., Klepp K., Hyungbin S., Fei X., Yang X., Олейников В.А., Дирин Д.Н. и др.

Однако научно-обоснованная методика разработки оптических схем малогабаритных спектральных приборов, предназначенных для исследования наноматериалов, в настоящее время отсутствует, и ее создание является актуальной задачей оптического приборостроения.

Объектом исследования являются малогабаритные спектрографы на основе вогнутых отражательных голограммных дифракционных решеток для исследования наноматериалов.

Предмет исследования: оптические схемы малогабаритных спектрографов для исследования наноматериалов и их аберрационные характеристики.

Целью диссертационной работы является разработка малогабаритных спектрографов с высоким разрешением для исследования спектральных характеристик углеродных нанотрубок, фуллеренов и квантовых точек.

Научная задача диссертации заключается в разработке научно-обоснованной методики построения оптических схем малогабаритных спектрографов для исследования спектров углеродных нанотрубок, фуллеренов и квантовых точек, основанных на ВОГДР и использовании многоэлементных фотоэлектрических приемников излучения.

Решение поставленной задачи проводилось по следующим основным направлениям:

1. Аналитический обзор литературных данных для выявления наиболее популярных методов для исследования спектральных особенностей и характеристик углеродных нанотрубок (УНТ), фуллеренов и квантовых точек (КТ) и перспективных схем спектральных приборов, используемых для регистрации спектров этих наноматериалов с требуемым спектральным разрешением.

2. Анализ методов расчета оптических схем спектрографов на основе ВОГДР.

3. Экспериментальные исследования спектров поглощения и рамановского рассеяния в УНТ на установке с малогабаритным спектрографом.

4. Обоснование технических требований к оптическим схемам малогабаритных спектрографов на основе ВОГДР для исследования спектров наноматериалов.

5. Разработка оптических схем малогабаритных спектрографов на основе ВОГДР для исследования спектров флуоресценции КТ, рамановского рассеяния в фуллеренах и УНТ и поглощения в УНТ.

6. Разработка оптических схем на основе «изображающих» ВОГДР для исследования спектров флуоресценции КТ в узких спектральных диапазонах.

Методы исследования. В диссертационной работе использовались аналитические методы, основанные на теории аберраций ВОГДР, методы компьютерного моделирования с применением современных программ расчета оптики, проводились экспериментальные исследования.

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

1. Сформулированы требования к оптическим схемам малогабаритных спектрографов для исследования наноматериалов.

2. Получена аналитическая зависимость числа штрихов дифракционной решетки от дисперсии, средней длины волны спектрального диапазона и радиуса кривизны дифракционной решетки и предложена методика расчета оптических схем на ее основе.

3. Разработана методика расчета оптических схем малогабаритных спектрографов на основе ВОГДР для исследования спектров:

- флуоресценции различных типов КТ в широких спектральных диапазонах: 300-700 нм, 600-1000 нм и 800-1600 нм;

- рамановского рассеяния в фуллеренах и УНТ в различных спектральных диапазонах длин волн: 534-622 нм, 637-765 нм, 791-997 нм и 1075-1495 нм;

- поглощения в УНТ в спектральном диапазоне 600-1050 нм.

4. Разработана методика расчета оптических схем малогабаритных спектрографов на основе «изображающих» ВОГДР для исследования КТ в узких спектральных диапазонах.

Практическая ценность работы заключается в следующем:

1. Разработана установка для исследования рамановского рассеяния в УНТ и фуллеренах на малогабаритном спектрографе, оптическая схема которого построена на основе ВОГДР, с источником излучения - малогабаритным диодным лазером и диодной линейкой в качестве приемника излучения.

2. Экспериментально полученный рамановский спектр позволил определить размер, структуру, тип нанотрубок, тип проводимости, качество порошка и оценить примеси и структурные дефекты УНТ.

3. На основе рассчитанных схем выработаны рекомендации на построение мобильных малогабаритных и сравнительно дешевых приборов, позволяющие делать «на месте» надежный быстрый анализ характеристик наноматериалов и их композитов.

Достоверность и обоснованность полученных результатов подтверждается хорошим совпадением экспериментальных результатов исследования рамановского рассеяния в УНТ, полученных автором, с результатами, опубликованными в зарубежной литературе, а также

совпадением поверочных расчетов аберраций спектрографов с помощью двух программ: отечественной «Kvantsp» и зарубежной «Zemax».

Основные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Технические требования к оптическим схемам малогабаритных спектрографов, предназначенных для исследования наноматериалов.

2. Аналитическая зависимость числа штрихов дифракционной решетки от дисперсии, средней длины волны спектрального диапазона и радиуса кривизны дифракционной решетки и методика расчета оптических схем на ее основе.

3. Методика расчета и оптические схемы малогабаритных спектрографов на основе ВОГДР для исследования спектров:

- флуоресценции КТ в широких спектральных диапазонах длин волн: 300-700 нм, 600-1000 нм, 800-1600 нм, позволяющие создать мобильные установки;
- рамановского рассеяния в фуллеренах и УНТ в различных спектральных диапазонах длин волн: 534-622 нм, 637-765 нм, 791-997 нм и 1075-1495 нм, позволяющие создать мобильные установки;
- поглощения в УНТ в спектральном диапазоне 600-1050 нм, позволяющие создать мобильную установку.

4. Методика расчета и оптические схемы малогабаритных спектрографов на основе «изображающих» ВОГДР в узких спектральных диапазонах, дающие пространственное изображение КТ при использовании матрицы в качестве фотоприемника или позволяющие использовать две входных щели и две линейки и регистрировать флуоресценцию двух КТ одновременно.

Реализация результатов исследования. Результаты работы внедрены:

- при выполнении государственного контракта №П333 от 28.07.2009г., создан макет малогабаритной установки и получены спектры рамановского рассеяния нанотрубок;

- в учебном процессе на кафедре «Оптико-электронные системы» КНИТУ-КАИ в рамках дисциплины «Оптические методы и приборы для научных исследований»;

- при выполнении темы «Разработка аванпроекта системы солитонов, управляемых дисперсией, для сетей доступа» в Казанском отделении Международной общественной организации «Международная общественная академия связи».

Апробация работы. Основные положения, выводы и результаты диссертационной работы докладывались на II-й Всероссийской межвузовской научной конференции «Наука и образование в развитии промышленности» г.Муром, 5 февраля 2010 г., IX Международной конференции «Прикладная оптика», г.Санкт-Петербург, 18-22 октября 2010г., Международной конференции «Нанотехнология в промышленности», г.Казань, 8-10 декабря

2010г., XIV Международной конференции «Туполевские чтения», г.Казань, 26-28 мая 2011г. и 1-st International conference «Nanomaterials Applications & Properties NAP-2011», Alushta Crimea Ukraine, 27-30 September 2011 г..

Личный вклад автора. Автором проведен аналитический обзор литературных данных, получена аналитическая формула для расчета числа штрихов дифракционной решетки и предложена методика расчета оптических схем на ее основе, проведены экспериментальные исследования поглощения и рамановского рассеяния в УНТ, разработаны оптические схемы малогабаритных спектрографов на основе ВОГДР и «изображающих» ВОГДР для исследования наноматериалов и проведено их компьютерное моделирование.

Публикации: По результатам исследования опубликовано 10 научных работ, в том числе 4 статьи, из них 3 в журналах, рекомендованы ВАК и 1 зарубежная, 6 материалов докладов.

Структура и объем диссертации:

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка литературы из 189 наименований. Объем работы 180 страниц машинописного текста, в том числе 74 рисунков, 48 формул и 43 таблиц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность и важность вопросов, рассматриваемых в диссертации, формулируется цель работы.

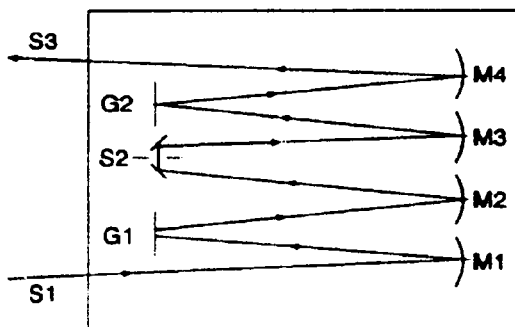
В первой главе рассмотрены спектральные особенности УНТ, фуллеренов и КТ, основные методы их исследования и современные спектральные приборы, используемые для исследования спектров наноматериалов.

Проведенный анализ показывает, что спектроскопия рамановского рассеяния света является наиболее популярным и информативным методом для исследования характеристик УНТ и фуллеренов, для исследования КТ используют метод флуоресценции. С помощью этих методов с большой точностью определяют размеры и структуру УНТ, фуллеренов и КТ.

В настоящее время для исследования спектров наноматериалов используют сложную дорогостоящую аппаратуру (в основном - двойные и тройные монохроматоры), имеющую большие габариты. Оптическая схема таких приборов построена по схеме Черни-Турнера (рис.1). Используемые в настоящее время спектрографы либо являются малогабаритными, но не обладают достаточным спектральным разрешением, либо используются совместно с микроскопами и обладают высоким спектральным разрешением,

но имеют большие габариты. В тоже время имеется большое количество задач, для решения которых требуются малогабаритные дешевые приборы с простой оптической схемой и высоким спектральным разрешением.

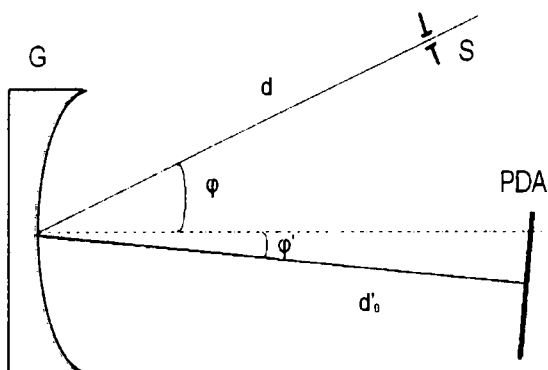
Рис.1. Оптическая схема двойного монохроматора по схеме Черни-Турнера: G-решетка, S-щель, M-зеркало



В завершающей части главы сформулированы требования к спектральному прибору, предназначенному для регистрации слабых сигналов, таких как рамановское рассеяние и флуоресценция: высокая светосила, низкий уровень рассеянного света, минимальное количество оптических деталей, большой коэффициент пропускания и высокое спектральное разрешение.

Спектрографы с плоским полем на основе ВОГДР (рис.2) удовлетворяют этим требованиям. Кроме того спектрографы позволяют использовать многоэлементные приемники излучения, обеспечивающие автоматизацию процесса измерения и обработки сигналов.

Рис.2. Принципиальная оптическая схема спектрографа с плоским полем на основе ВОГДР: G-решетка, S-щель, PDA-многоэлементный фотоприемник



Во второй главе проведен анализ методов расчета оптических схем спектрографов на основе ВОГДР, рассмотрено программное обеспечение для автоматизации расчетов и компьютерного моделирования оптических схем.

Для разработки методик расчета схем малогабаритных спектрографов выбраны методы, основанные на исследовании абберационных свойств дифракционных решеток, используя разложение в ряд функции оптического пути:

$$V(y,z) = -yF_0 + \frac{y^2}{2r} F_1 + \frac{z^2}{2r} F_2 + \frac{y^3}{2r^2} F_3 + \frac{yz^2}{2r^2} F_4 + \quad (1)$$

$$+ \frac{y^4}{8r^3} F_5 + \frac{y^2z^2}{4r^3} F_6 + \frac{z^4}{8r^3} F_7 + \dots$$

Коэффициент F_1 характеризует фокусировку лучей в меридиональной плоскости, F_2 - в сагиттальной, F_3 характеризует меридиональную кому, F_4 - сагиттальную, F_5 , F_6 , F_7 характеризуют абберации 3-го порядка.

Равенство $F_i=0$ является условием коррекции аббераций, характеризуемой этим коэффициентом. Коэффициенты F_i имеют вид:

$$F_i = M_i - \frac{k\lambda}{\lambda_0} H_i,$$

где M_i содержат параметры схемы (d , d'_0 , φ и φ'). H_i содержат параметры голографирования или параметры записи решетке (d_1 , d_2 , i_1 и i_2), которые определяют конструктивные параметры решетки (радиус кривизны штрихов и расстояния между ними), λ_0 - длина волны записи.

Специфика расчета схем с ВОГДР состоит в том, что расчет их конструктивных параметров невозможен без расчета параметров записи решетки.

Налагая определенные условия на коэффициенты характеристической функции, можно исправлять абберации решетки в определенных схемах. При этом добиваются либо выполнения условий минимизации отдельных членов функции F_i в некотором диапазоне длин волн, либо условий равенства нулю этих членов для определенных длин волн.

Изложены методы расчета спектрографов с плоским полем и спектрографа с расширенным спектральным диапазоном. Приведены краткие описания программ, используемых для проведения расчета этих схем.

Проектирование современных спектральных приборов проходит через этап компьютерного моделирования. Компьютерное моделирование и проверочные расчеты проводятся с помощью программы Zemax. Для расчета аббераций используются программы KvantSp и Zemax. Для расчета аппаратных функций спектрографа используется программа KvantSp.

Для вычисления частоты штрихов дифракционной решетки (N в мм^{-1}) была получена следующая ее зависимость от $d\lambda/dl$, λ_{cp} , d'_0 и 2θ :

$$N = \frac{\cos(\text{Arctg} \left[\frac{\lambda_{cp} - d'_0 \cdot d\lambda/dl \cdot \sin 2\theta}{d'_0 \cdot d\lambda/dl \cdot (1 + \cos 2\theta)} \right]) \cdot 10^6}{d'_0 \cdot d\lambda/dl} \quad (2)$$

где d'_0 – расстояние от вершины дифракционной решетки до изображения входной щели в мм. λ – средняя длина волны диапазона в нм, 2θ – угол, между падающим лучом и лучом средней длины волны, дифрагированным в вершине решетки, выбирается из конструктивных соображений (он должен позволять разместить входную щель и приемник излучения без использования дополнительных зеркал).

Выражение (2) позволило усовершенствовать расчет оптических схем спектрографов.

В третьей главе приведены результаты экспериментального исследования поглощения и рамановского рассеяния в УНТ, проведенного для выяснения возможности создания малогабаритной мобильной установки.

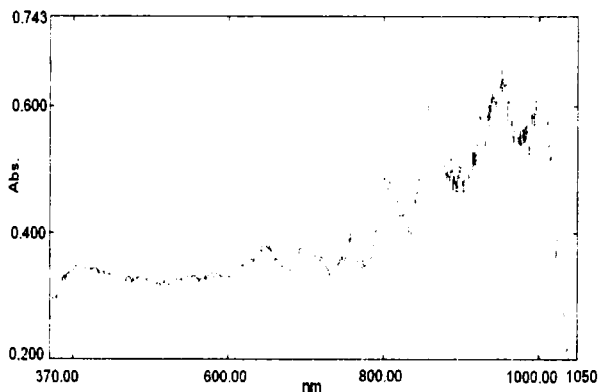
На спектрофотометре UV-2550 был записан спектр поглощения УНТ в диапазоне длин волн 370-1050 нм (рис.3). Для получения суспензии наночастиц был использован полисахарид (Arabic gum).

Пики на спектре используют для определения типа УНТ (проводниковая или полупроводниковая) и их диаметров с помощью следующих эмпирических выражений:

$$S_{11}=0,824/d, \quad S_{22}=1,65/d, \quad M_{11}=2,47/d,$$

где d – диаметр трубки, S_{ii} , M_{ii} - резонансная энергия электронных переходов (в эВ) для полупроводниковой и проводниковой нанотрубки, соответственно. S_{ii} и M_{ii} можно рассчитать, как hc/λ , где h - постоянная Планка, c – скорость света, λ - длина волны, которая соответствует максимумам на рис. 3.

Рис.3. Спектр поглощения углеродных нанотрубок



Из рис. 3 видно, что максимумы поглощения находятся в диапазоне 650-1000 нм, который соответствует S_{11} переходам полупроводниковых УНТ с диаметрами $0,45 + 0,66$ нм и/или S_{22} переходам полупроводниковых УНТ с

В состав установки входят (рис.4): 1- малогабаритный диодный лазер с длиной волны 532,5 нм, 2- коллиматор, 3- фокусирующий объектив, 4- серебряная подложка с исследуемым веществом, 5- сферическое зеркало с относительным отверстием 1:2, собирающее рассеянное излучение и направляющее его на входную щель, 6- Notch-фильтр - для подавления рассеянного в приборе лазерного излучения в узкой полосе частот, 7- входная щель, 8- поворотное зеркало, 9- ВОГДР, 10- корректирующая линза, 11- диодная линейка с размером пикселя 14*150 мкм. 12- ловушка нулевого порядка.

Большое расстояние между 2 и 3 элементами в установке необходимо, чтобы избавиться от некогерентных излучений лазера. Это расстояние можно уменьшить до 40 мм при использовании интерференционного фильтра.

Исследования проводились с различными значениями ширины входной щели и относительного отверстия для определения их оптимальных значений. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Рамановское смещение $\Delta\nu$ для линий RBM_1 , RBM_2 , D и G составило 175 см^{-1} , 454 см^{-1} , 1442 см^{-1} и 1535 см^{-1} , соответственно (рис.5).

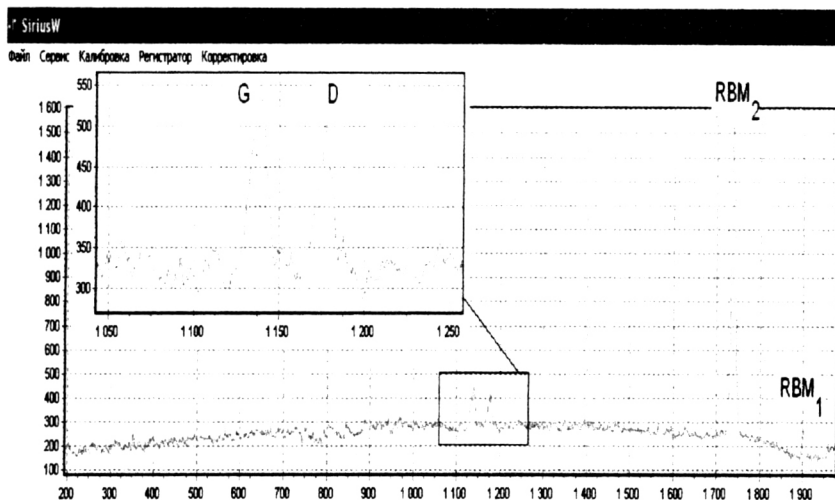


Рис.5. Спектр УНТ, полученный при следующих условиях: мощность лазера 200 мВ на длине волны 532,5 нм с Notch-фильтром, относительное отверстие 1:4, ширина входной щели 50 мкм. По оси абсцисс отложены номера пикселей

Анализ результатов показывает, что в исследуемом порошке большинство УНТ являются многослойными полупроводниками, имеющими внутренний

диаметр 10-20 нм и внешний 20-80 нм, что близко к данным, приведенным в сертификате. Однако имеется большой процент структурных дефектов и аморфного углерода (не указано в сертификате). Также присутствуют однослойные нанотрубки с диаметрами 0,54 нм и 1,42 нм (не указано в сертификате), что согласуются с результатами, полученными при исследовании спектра поглощения УНТ.

Таким образом, эксперименты подтвердили возможность получения рамановского сигнала на малогабаритном спектрографе на основе ВОГДР и показали, что исследование спектра рамановского рассеяния в УНТ позволяет полностью их охарактеризовать.

В четвертой главе представлены оптические схемы малогабаритных спектрографов для исследования флуоресценции квантовых точек.

Анализ научно-технической литературы позволил сформулировать следующие требования к оптическим схемам малогабаритных спектрографов для регистрации флуоресценции:

- оптическая схема должна быть построена на основе ВОГДР;
- должна быть предусмотрена возможность использования многоэлементных приемников излучения (диодных линеек или матриц);
- спектральный диапазон должен соответствовать области флуоресценции;
- радиус кривизны дифракционной решетки ≤ 200 мм;
- относительное отверстие $\geq 1:4$ и спектральное разрешение < 5 нм.

В соответствии с этими требованиями разработаны оптические схемы малогабаритных спектрографов на основе ВОГДР с плоским полем для исследования спектра флуоресценции КТ в широких спектральных диапазонах (табл. 1).

Таблица 1

Спек. диап. (нм)	R (мм)	d (мм)	d_0' (мм)	φ	φ'_{cp}	N (1/мм)	Шир. щели	Отн отв.	$\delta\lambda$ (нм)
300-700	200	195,7	195,714	13,817	-3,372	360	0,1	1/4	2
600-1000	200	195,5	195,436	16,968	-0,22	360	0,1	1/4	2
800-1600	200	197,9	197,887	11,266	-0,193	160	0,06	1/4	2,9

Астигматизм полностью исправлен в центре спектрограммы. На краях спектрограммы астигматическое удлинение изображения входной щели не превышает 1,4 мм.

Разработаны оптические схемы малогабаритных спектрографов на основе «изображающих» ВОГДР для исследования флуоресценции различных типов

КТ в узких спектральных диапазонах с высоким спектральным разрешением и большим относительным отверстием (табл. 2).

Таблица 2

Спек. диап. (нм)	R (мм)	d (мм)	d_0' (мм)	φ	φ'_{cp}	N (1/мм)	Шир. щели	Отн. отв.	$\delta\lambda$ (нм)
650-750	100	98.64	101,625	25,652	10,705	880	0,04	1/2	0,6
360-500	100	99.38	100,715	17,328	7,346	700	0,06	1/3	1
480-660	100	99.33	100,766	17,893	7,565	660	0,06	1/3	1,3
300-460	100	99.16	100,673	19,766	8,3036	1270	0,1	1/4	1,15
630-860	100	99,3 3	100,774	17,921	7,576	590	0,06	1/3	1,5

Рассмотрены разные варианты схем для каждого типа КТ. Все разработанные схемы были рассчитаны по методике спектрографа с расширенным спектральным диапазоном. В рассчитанных схемах удалось уменьшить астигматизм в 40-70 раз по сравнению со схемами, рассчитанными по методике расчета спектрографа с плоским полем, дефокусировка также уменьшалась, что привело к увеличению спектрального разрешения. Меридиональная кома практически отсутствовала по всему полю.

При расчете спектрографа для исследования CdSe квантовых точек в спектральном диапазоне 480-660 нм разработаны два варианта, ориентированные на существующие диодные линейки. первый вариант с длиной спектра 9 мм и относительным отверстием 1/2, а второй вариант с длиной спектра 14 мм и относительным отверстием 1/3. Расчеты показали, что разработку спектрографа с длиной спектра 9 мм конструктивно трудно выполнить, т.к. угол падения $\varphi = 0,19718$ рад. и угол дифракции крайней длины волны $\varphi'_{660} = 0,1345$ рад. близки. Более целесообразным вариантом является спектрограф с длиной спектра 14 мм и относительным отверстием 1/3.

Конструктивные параметры схемы были рассчитаны по методике расчета спектрографа с расширенным спектральным диапазоном и имеют следующие значения при $N=660$ штр./мм:

$$d = 99,331 \text{ мм}, d_0' = 100,766 \text{ мм}, \varphi = 17^\circ 53' 36'', \varphi'_{570} = 07^\circ 33' 55'',$$

где d – расстояние от входной щели до вершины решетки, расстояние d_0' соответствует фокусировке излучения средней длины волны 570 нм, φ – угол падения лучей, φ'_{570} – угол дифракции средней длины волны и N - частота штрихов ВОГДР.

Параметры записи дифракционной решетки минимизируют в плоскости приемника астигматизм и меридиональную кому для двух длин волн 525 нм и 615 нм, расположенных симметрично относительно центральной длины волн.

Параметры записи имеют при длине волны записи 441,6 нм следующие значения:

$$d_1 = 99,493 \text{ мм}, d_2 = 99,365 \text{ мм}, i_1 = 17^\circ 21' 53'', i_2 = -02^\circ 22' 59'',$$

где: d_1, d_2 – расстояния от источников голографирования до вершины решетки, i_1, i_2 – углы, под которыми излучение от источников падает в вершину решетки.

В таблице 3 приведены aberrации спектрографа для CdSe.

Таблица 3

y	z	$\lambda = 480 \text{ нм}, y' = -7,029 \text{ мм}$	$\lambda = 570 \text{ нм}, y' = 0 \text{ мм}$	$\lambda = 660 \text{ нм}, y' = 7,095 \text{ мм}$			
		$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$		
17	0	-0,064	0	0,022	0	-0,058	0
8,5	0	-0,032	0	0,011	0	-0,029	0
-8,5	0	0,031	0	-0,011	0	0,028	0
-17	0	0,061	0	-0,022	0	0,055	0
0	8,5	-0,001	-0,001	-0,001	0,001	-0,002	0,005
0	17	-0,002	-0,003	-0,003	0,003	-0,007	0,009

Расчет аппаратных функций спектрографа проводился для центра входной щели шириной 0,06 мм. Ширина аппаратной функции на половине высоты (полуширина) спектрографа по всему полю не превышает 0,1 мм (рис.6), что обеспечивает спектральное разрешение 1,3 нм. Астигматизм полностью исправлен в центре спектрограммы. На краях спектрограммы астигматическое удлинение изображения входной щели не превышает 0,016 мм.

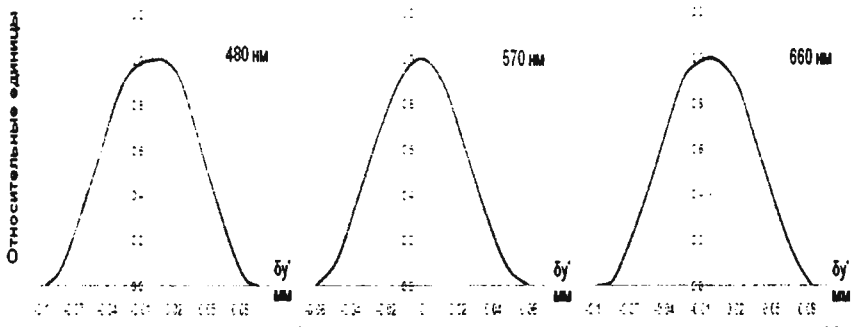


Рис.6. Аппаратные функции спектрографа для CdSe

Принципиальная схема установки для исследования флуоресценции КТ, в которой могут быть использованы разработанные спектрографы, приведена на рис.7 (в качестве примера представлена оптическая схема для CdSe).

В состав установки входят (рис.7): 1- малогабаритный диодный лазер с длиной волны в УФ области спектра, 2- коллиматор, 3- фокусирующий объектив, 4- исследуемое вещество, 5- короткофокусный светосильный

объектив, собирающий излучение флуоресценции. 6- фокусирующий объектив. 7- Notch-фильтр, 8- входная щель. 9- ВОГДР. 10- диодная линейка, 11- ловушка нулевого порядка.

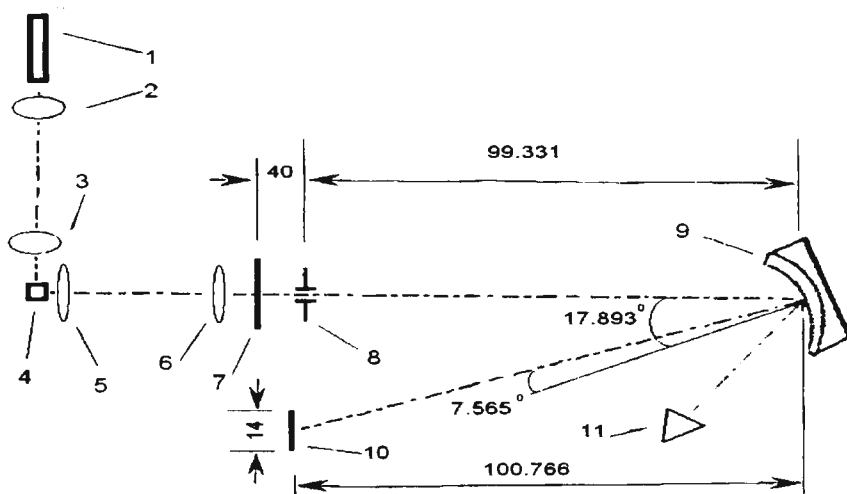


Рис.7. Оптическая схема установки для исследования флуоресценции КТ CdSe

При расчете аппаратных функций спектрографов для входной щели с высотой ± 1 мм, спектральное разрешение и астигматизм не меняются. Следовательно, можно отнести ВОГДР, на основе которых рассчитаны эти схемы, к "изображающим" решеткам.

Таким образом, сформулированные в начале главы технические требования к оптическим схемам малогабаритных спектрографов для исследования КТ выполнены в полном объеме.

В пятой главе представлены оптические схемы малогабаритных спектрографов для исследования поглощения и рамановского рассеяния в углеродных нанотрубках и фуллеренах.

Экспериментальные исследования рамановского рассеяния в УНТ позволили сформулировать следующие требования к оптическим схемам малогабаритных спектрографов для исследования рамановского рассеяния в УНТ и фуллеренах:

- оптическая схема должна быть построена на основе ВОГДР;
- должна быть предусмотрена возможность использования многоэлементных приемников излучения (диодных линеек или матриц);

- спектральный диапазон, соответствует рамановскому смещению $100-2700 \text{ см}^{-1}$ от длины волны лазера;
- радиус кривизны дифракционной решетки $\leq 200 \text{ мм}$;
- относительное отверстие = $1/4$;
- обратная линейная дисперсия $< 4 \text{ нм/мм}$ при использовании для возбуждения зеленого лазера;
- ширина входной щели $25-50 \text{ мкм}$;
- спектральное разрешение $\leq 4 \text{ см}^{-1}$.

Требования к оптической схеме малогабаритного спектрографа для исследования спектра поглощения в УНТ: спектральный диапазон $600-1050 \text{ нм}$ и спектральное разрешение $\leq 1 \text{ нм}$.

Предложены ряд схем малогабаритных спектрографов на основе ВОГДР для регистрации рамановского рассеяния в УНТ и фуллеренах при использовании для возбуждения лазеров с различными длинами волн (таб. 4).

Таблица 4

$\lambda_{\text{лазер}}$	Спек. диап.	N (1/мм)	Шир. щели	δv (см^{-1})	N с линзой	r (мм) линзы	Шир. щели	δv (см^{-1})
532	534-622	1500	0,05	11	1400	52	0,025	3,5
633	637-765	1080	0,075	14	1000	47	0,025	3,5
785	791 - 997	690	0,075	17	600	46	0,025	3,5
1064	1075-1495	300	0,075	18	270	48	0,025	4,5

В качестве примера ниже приведен расчет для лазера с длиной волны 532 нм , рабочий спектральный диапазон: $534-622 \text{ нм}$, оптическая схема рассчитана по методике спектрографа с плоским полем. Для увеличения разрешения перед приемником была установлена цилиндрическая вогнуто-плоская линза с радиусом кривизны 52 мм (стекло К8).

Конструктивные параметры схемы имеют следующие значения при $N=1400 \text{ штр./мм}$ ($N=1500 \text{ штр./мм}$ для схемы без корректирующей линзы):

$$d = 205,2 \text{ мм}, d_0' = 205,3 \text{ мм}, \varphi = 31^\circ 35' 06'', \varphi'_{578} = 16^\circ 35' 06''.$$

Параметры записи дифракционной решетки минимизируют в плоскости приемника дефокусировку, астигматизм и меридиональную кому и имеют при длине волны записи $441,6 \text{ нм}$ следующие значения:

$$d_1 = 488,806 \text{ мм}, d_2 = 211,46 \text{ мм}, i_1 = 72^\circ 34' 47'', i_2 = 19^\circ 37' 37''.$$

В таблице 5 приведены аберрации спектрографа с линзой.

На рис. 8, 9 и 10 представлены аппаратные функции спектрографа, пятна рассеяния и графики аберраций для 3-х длин волн, соответственно.

Таблица 5

y	z	$\lambda = 534 \text{ нм}, y' = -14,006 \text{ мм}$		$\lambda = 578 \text{ нм}, y' = 0$		$\lambda = 622 \text{ нм}, y' = 14,277 \text{ мм}$	
		$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$
25	0	-0,033	0	0,011	0	0,014	0
12,5	0	-0,009	0	0,007	0	0,003	0
-12,5	0	-0,006	0	-0,008	0	0,002	0
-25	0	-0,025	0	-0,015	0	0,011	0
0	12,5	0,004	-0,088	0,004	-0,025	0,005	0,089
0	25	0,013	-0,174	0,018	-0,05	0,021	0,179

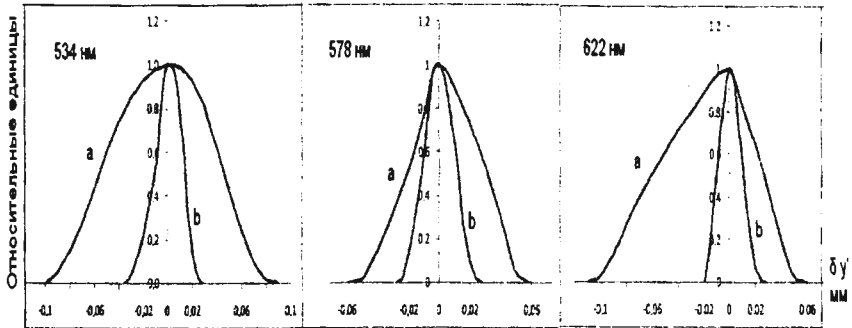


Рис. 8. Аппаратные функции спектрографа: а - без корректирующей линзы, б - с корректирующей линзой

Расчет аппаратных функций спектрографа проводился для центра входной щели шириной 0,025 мм (рис.8 кривая б) и 0,05 мм (рис.8 кривая а). Из рисунка видно, что полуширина аппаратной функции спектрографа с корректирующей линзой по всему полю не превышает 0,032 мм, что соответствует спектральному разрешению 0,1 нм или $3,5 \text{ см}^{-1}$.

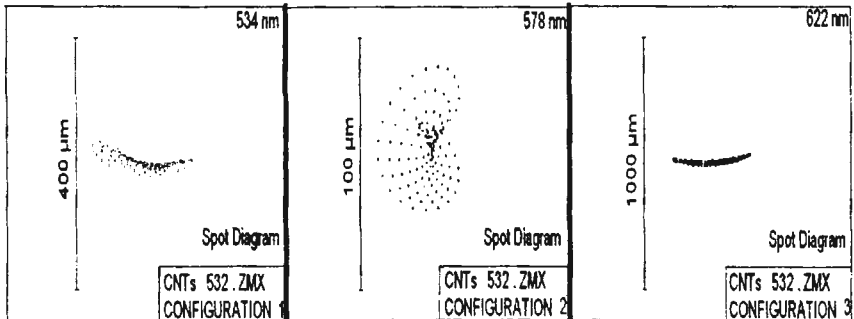


Рис.9. Пятно рассеяния для 3-х длин волн

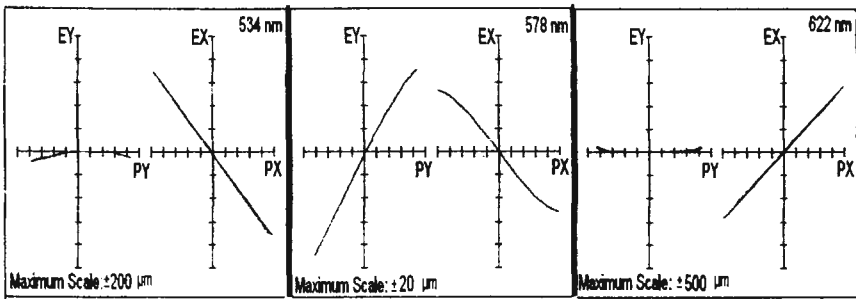


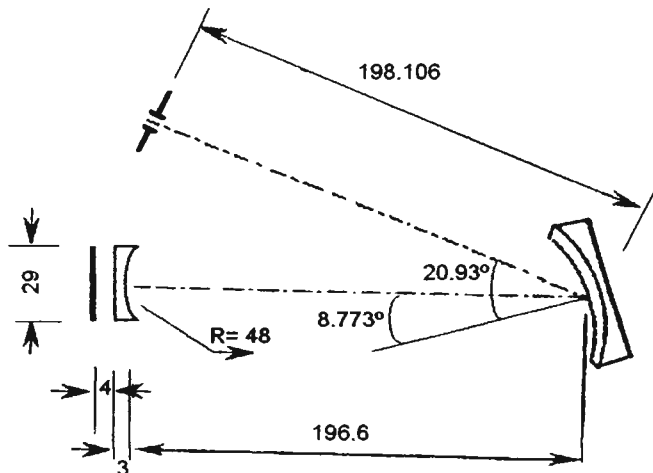
Рис.10. Графики aberrаций в меридиональной и в сагиттальной плоскостях

При необходимости плавно менять энергию лазера или использовать различные длины волн для возбуждения требуется рассчитать спектрограф со сменными дифракционными решетками. Разработана оптическая схема малогабаритного спектрографа со сменными дифракционными решетками для исследования рамановского рассеяния в фуллеренах и УНТ (рис.11). В таблице 6 приведены технические характеристики спектрографов.

Таблица 6

№ п/п	Спек. диап. (нм)	Диап. $\lambda_{\text{лазер}}$ (нм)	N (1/мм)	R (мм)	Шир. щели (мм)	Отн. отв.	$\delta \nu$ (см ⁻¹)
1	460 - 596,4	460 - 544	965	200	0,025	1/4	4
2	596,4 - 773,3	590 - 690	685	200	0,025	1/4	4
3	773,3 - 1002,6	765 - 865	574	200	0,025	1/4	4

Рис.11. Оптическая схема спектрографа со сменными решетками



Конструктивные параметры схемы спектрографа со сменными решетками рассчитаны по методике расчета спектрографа с расширенным спектральным диапазоном и имеют следующие значения:

$$d = 198,106 \text{ мм}, d_0' = 203,6 \text{ мм}, \varphi = 20^\circ 55' 41'', \varphi'_{cp} = 08^\circ 46' 22''.$$

Все разработанные оптические схемы спектрографов могут быть использованы для исследования рамановского рассеяния всех типах углеродных наноматериалов, в том числе и углеродных нанотрубок, и фуллеренов.

Разработана оптическая схема спектрографа на основе ВОГДР для исследования поглощения УНТ в спектральном диапазоне 600-1050 нм с высоким спектральным разрешением 0,6 нм.

Конструктивные параметры схемы с корректирующей линзой с радиусом кривизны 47 мм имеют следующие значения при $N=300$ штр./мм:

$$d = 196,5 \text{ мм}, d_0' = 196,503 \text{ мм}, \varphi = 14^\circ 40' 13'', \varphi'_{825} = -0^\circ 19' 48''.$$

В таблице 7 приведены аберрации спектрографа с плоским полем (y, z – координаты луча на поверхности решетки).

Параметры записи дифракционной решетки минимизируют в плоскости приемника дефокусировку, астигматизм и меридиональную кому и имеют при длине волны записи 441,6 нм следующие значения:

$$d_1 = 199,204 \text{ мм}, d_2 = 202,950 \text{ мм}, i_1 = 11^\circ 33' 52'', i_2 = 03^\circ 53' 54''.$$

Таблица 7

y	z	$\lambda = 600 \text{ нм}, y' = -14,29 \text{ мм}$		$\lambda = 825 \text{ нм}, y' = 0,001$		$\lambda = 1050 \text{ нм}, y' = 14,277 \text{ мм}$	
		$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$
25	0	-0,035	0	0,024	0	0,033	0
12,5	0	-0,01	0	0,011	0	0,007	0
-12,5	0	-0,008	0	-0,011	0	0,011	0
-25	0	-0,041	0	-0,024	0	0,042	0
0	12,5	0	0,253	0	-0,006	0,003	-0,19
0	25	0	0,509	0,002	-0,012	0,012	-0,378

На рис. 12 представлены аппаратные функции спектрографа для исследования спектра поглощения в УНТ для 3-х длин волн. Расчет аппаратных функций спектрографов проводился для центра входной щели шириной 0,025 мм (с линзой, кривая b) и 0,05 мм (без линзы, кривая a).

Из рисунка 12 видно, что полуширина аппаратной функции спектрографа с корректирующей линзой по всему полю не превышает 0,04 мм, что соответствует спектральному разрешению 0,6 нм. Меридиональная кома практически отсутствовала по всему полю. Астигматизм полностью исправлен для центральной длины волны. На краях спектрограммы астигматическое удлинение изображения входной щели не превышает 0,88 мм.

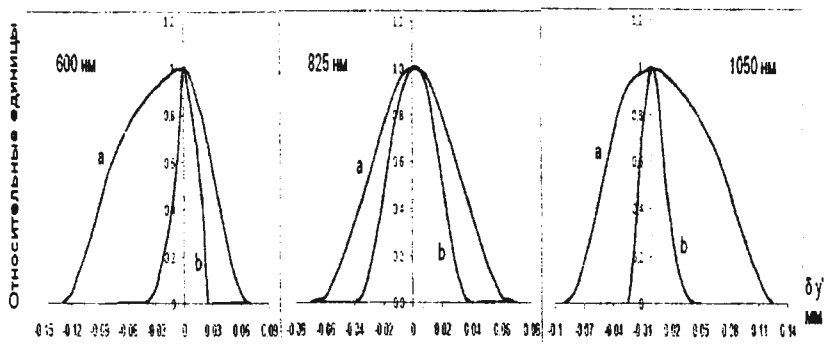


Рис. 12. Аппаратные функции спектрографа: а - без корректирующей линзы, б - с корректирующей линзой

Таким образом, сформулированные в начале главы технические требования к оптическим схемам малогабаритных спектрографов для исследования УНТ и фуллеренов выполнены в полном объеме.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Анализ научно-технической литературы показал, что для исследования характеристик УНТ и фуллеренов наиболее популярным и информативным методом является спектроскопия рамановского рассеяния света, для исследования КТ используют метод флуоресценции. Наиболее перспективными схемами приборов для исследования наноматериалов являются спектрографы на основе ВОГДР с плоским полем с одновременной регистрацией спектра.

2. На основе анализа методов расчета спектрографов с ВОГДР установлено, что целесообразным методом является исследование аберрационных свойств дифракционных решеток, используя разложение в ряд функции оптического пути. Получена аналитическая зависимость числа штрихов дифракционной решетки от дисперсии, средней длины волны спектрального диапазона и радиуса кривизны дифракционной решетки и предложена методика расчета оптических схем на ее основе.

3. Проведены экспериментальные исследования поглощения и рамановского рассеяния в УНТ на установке с малогабаритным спектрографом на основе ВОГДР, малогабаритным диодным лазером и диодной линейкой. Результаты экспериментов позволили полностью охарактеризовать УНТ: определить размер наночастиц, ее структуру, тип нанотрубки, тип ее проводимости, качество порошка и оценить примеси и структурные дефекты.

определить размер наночастиц, ее структуру, тип нанотрубки, тип ее проводимости, качество порошка и оценить примеси и структурные дефекты.

4. Сформулированы на основе анализа литературных данных и результатов экспериментальных исследований технические требования к оптическим схемам малогабаритных спектрографов на основе ВОГДР для исследования спектров:

- флуоресценции квантовых точек;
- рамановского рассеяния в фуллеренах и УНТ;
- поглощения в УНТ.

5. Разработаны оптические схемы малогабаритных спектрографов на основе ВОГДР и определены их параметры записи для исследования спектров:

а) флуоресценции КТ в широких спектральных диапазонах (достигнуто спектральное разрешение 2-3 нм при астигматическом удлинении изображения входной щели 0,7-1,4 мм): в диапазоне 300-700 нм (для квантовых точек ZnS, CdS, ZnSe, CdSe, CdSe/ZnS, CdSe/ZnSe, CdSe/CdTe и CdS/CdSe); в диапазоне 600-1000 нм (для точек: CdTe, SnTe, CdTe/CdS, CdHgTe/ZnS, GaP и InP); в диапазоне 800-1600 нм (для квантовых точек InAs, GaAs, PbSe, PbTe и PbS);

б) рамановского рассеяния в УНТ и фуллеренах при использовании для возбуждения разных лазеров: лазера с длиной волны 532 нм, в спектральном диапазоне 534-622 нм со спектральным разрешением $\delta\nu = 3,5 \text{ см}^{-1}$; лазера с $\lambda = 633 \text{ нм}$, в спектральном диапазоне 637-765 нм с $\delta\nu = 3,5 \text{ см}^{-1}$; лазера с $\lambda = 785 \text{ нм}$, в спектральном диапазоне 791-997 нм с $\delta\nu = 3,5 \text{ см}^{-1}$; лазера с $\lambda = 1064 \text{ нм}$, в спектральном диапазоне 1075-1495 нм с $\delta\nu = 4,5 \text{ см}^{-1}$; для перестраиваемого лазера со сменными решетками в спектральном диапазоне 460 - 1003 нм с $\delta\nu = 4 \text{ см}^{-1}$;

в) поглощения в УНТ в спектральном диапазоне 600-1050 нм со спектральным разрешением 0,6 нм.

6. Разработаны оптические схемы малогабаритных спектрографов на основе "изображающих" ВОГДР и определены их параметры записи для исследования флуоресценции каждого типа КТ отдельно в узких спектральных диапазонах с уменьшением астигматизма в 40-70 раз и с повышенным спектральным разрешением $\delta\lambda$ и большим относительным отверстием: спектральный диапазон 650-750 нм (КТ: InP и GaP), $\delta\lambda = 0,6 \text{ нм}$ при ширине входной щели 0,04 мм и относительном отверстии 1/2; 360-500 нм (КТ: ZnSe), 480-660 нм (КТ: CdSe) и 630-860 нм (КТ: CdHgTe/ZnS), $\delta\lambda = 1-1,5 \text{ нм}$ при ширине входной щели 0,06 мм и относительном отверстии 1/3; 300-460 нм (КТ ZnS и CdS), $\delta\lambda = 1,15 \text{ нм}$ при ширине входной щели 0,1 мм и относительном отверстии 1/4.

Результаты работы подтвердили возможность получения спектров наноматериалов на установке с малогабаритным спектрографом на основе ВОГДР и с использованием диодного лазера и диодной линейки - для исследования спектров УНТ, фуллеренов и КТ.

На основе рассчитанных малогабаритных спектрографов выработаны рекомендации на построение мобильных малогабаритных и сравнительно дешевых приборов для регистрации спектров наноматериалов и их композитов с учетом их спектральных особенностей, позволяющие определить их свойства и оценить их качество.

Таким образом, настоящая работа является решением актуальной для оптического приборостроения задачи замены сложной дорогостоящей аппаратуры малогабаритными дешевыми приборами, имеющей существенное значение для оптического приборостроения.

Основные положения диссертации изложены в следующих работах:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. *Павлычева Н.К.* Спектрограф для исследования квантовых точек CdSe / Н.К. Павлычева, М. Хасан // Оптический Журнал. – 2010. – Т.77. – № 12. – С.3-5.
2. *Хасан М.* Спектроскопия углеродных наноматериалов / М. Хасан, Т.А. Филюнина // Вестник КНИТУ-КАИ. – 2011. – № 3. – С.137-140.
3. *Павлычева Н.К.* Спектрограф для исследования рамановского рассеяния в углеродных нанотрубках / Н.К. Павлычева, М. Хасан // Оптический журнал. – 2012. – Т.79. – № 3. – С.47-50.
4. *Pavlycheva N.K.* Portable spectrographs for investigating nanomaterials / N.K. Pavlycheva and M.A. Hassan // Journal of Materials Science and Engineering A. – 2012. – Vol.2. – № 3. – P.334-340.

Публикации в других изданиях

5. *Хасан М.* Наноматериалы и особенности их спектров / М. Хасан // II-Всероссийская межвузовская научная конференция «Наука и образование в развитии промышленности». – Муром, 2010. – Т.5. – С.186-188.
6. *Хасан М.* Исследование аналитических возможностей спектрофотометра UV 2550 / М. Хасан // XVIII Международная молодежная научная конференция «Туполевские чтения». – Казань, 2010. – Т.5. – С.5-7.
7. *Павлычева Н.К.* Спектрограф для исследования спектра углеродных нанотрубок / Н.К. Павлычева, И.Г. Вендеревская и М. Хасан // IX международная конференция «Прикладная оптика». – Санкт-Петербург, 2010. – Т.1. – Ч.1. – С.191-194.

8. *Хасан М.* Спектральные особенности углеродных нанотрубок / М. Хасан и Т.А. Филюнина // Международная конференция «Нанотехнология в промышленности». – Казань, 2010. – Т.1. – С.49-51.
9. *Хасан М.* Исследование спектра углеродных наноматериалов / М. Хасан // XIV Международная молодежная научная конференция «Туполевские чтения». – Казань, 2011. – Т.5. – С.20-21.
10. *Pavlycheva N.K.* Spectrographs for analyzing nanomaterials / N.K. Pavlycheva and M. Hassan // 1st International conference «Nanomaterials Applications & Properties NAP-2011». – Alushta, Crimea, Ukraine, 2011. Proceedings. – Vol.2. – part II. – P.328-336.

Формат 60x84 $\frac{1}{16}$. Бумага офсетная. Печать офсетная.

Печ. л. 1,5. Усл. печ. л. 1,4. Уч.-изд. л. 1,2.

Тираж 100. Заказ А131.

Типография издательства КНИТУ-КАИ. 420111, Казань, К. Маркса, 10

10²