

СПЕКТРОГРАФ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ РАМАНОВСКОГО РАССЕЙЯНИЯ В УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ

© 2012 г. Н. К. Павлычева, доктор техн. наук; М. Хасан, аспирант

Казанский государственный технический университет им. А.Н. Туполева, г. Казань

E-mail: pavlych@oes.kstu-kai.ru

Описана установка для исследования рамановского рассеяния в углеродных нанотрубках. Представлены результаты экспериментов. На основе полученных результатов выработаны требования к оптическим характеристикам специализированного малогабаритного спектрографа для анализа углеродных нанотрубок, проведен расчет оптической схемы по методике расчета спектрографа “с плоским полем”. Предлагаемый спектрограф обеспечивает спектральное разрешение $3,5 \text{ см}^{-1}$.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, рамановское рассеяние, спектрограф, вогнутая голограммная дифракционная решетка, абберации.

Коды OCIS: 160.4236, 300.6330, 050.1950, 090.2890.

Поступила в редакцию 18.05.2011.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – перспективные наноматериалы, благодаря уникальным свойствам они широко используются во многих областях науки и техники [1].

Наиболее часто для исследования УНТ используется рамановское рассеяние, так как при этом требуется минимальная подготовка образцов и обеспечивается высокая информативность. Однако поскольку рамановский сигнал очень слабый, для повышения его уровня чаще всего используют резонансное рамановское рассеяние (RRS) или поверхностное усиленное рамановское рассеяние (SERS) в видимой и ближней инфракрасной областях спектра с различными лазерами, в зависимости от вида УНТ и ее диаметра [2–4].

На рис. 1 представлен типичный спектр однослойных УНТ, полученный “рамановским” методом [5]. Положения и формы линий в спектре имеют непосредственное отношение к характеристикам УНТ. Например, можно оценить качество порошка (дефекты трубок) из отношения интенсивностей G и D линий, диаметр трубок связан с частотой линии RBM (ν_{RBM}), вид УНТ (металлическая или полупроводниковая) определяется формой линии G [5–6]. Спектр многослойных УНТ может немного отличаться от спектра однослойных УНТ [6–7].

Оптические системы спектральных приборов, предназначенных для исследования ра-

мановского рассеяния, в основном – двойные и тройные монохроматоры, имеющие низкий коэффициент пропускания и большие габариты. Кроме того, в таких приборах используются перестраиваемые лазеры. Следовательно, на их основе невозможно создание мобильных установок. Это делает актуальной задачу создания специализированной малогабаритной спектральной аппаратуры для экспресс-анализа УНТ.

Для выяснения возможности создания малогабаритной переносной установки на новой элементной базе – малогабаритных диодных

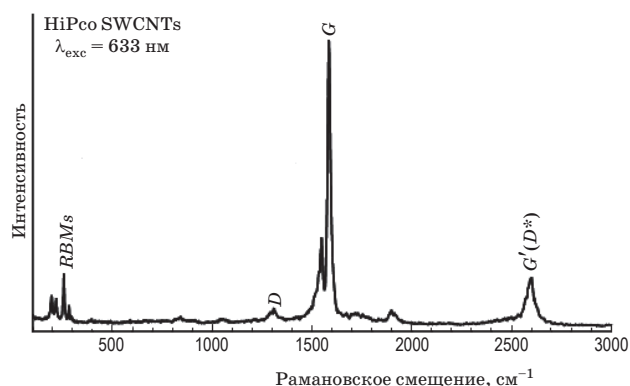


Рис. 1. Рамановский спектр углеродных нанотрубок.

лазерах, вогнутых голограммных дифракционных решетках и диодных линейках в качестве приемников излучения – была создана лабораторная установка на основе спектрографа “Сириус”. В состав установки входят источник лазерного излучения, коллиматор, короткофокусный светосильный объектив, подложка, на которую наносится исследуемое вещество; сферическое зеркало, собирающее рассеянное излучение и направляющее его на входную щель; Notch-фильтр, светосильный спектрограф.

Спектральные приборы для исследования спектров рамановского рассеяния должны иметь большую светосилу, низкий уровень рассеянного света и большую дисперсию. Используемый в установке спектрограф “Сириус” удовлетворяет этим требованиям: он имеет относительное отверстие 1:3, его оптическая схема основана на голограммных дифракционных решетках с коррекцией aberrаций и имеет минимальное количество оптических деталей [8–9]. Исследования проводились с дифракционной решеткой (1153 штр/мм), которая обеспечивает рабочий спектральный диапазон 486–680 нм. Спектрограф оснащен многоканальной системой регистрации спектра на основе диодной линейки с числом пикселей 2048 и размером пикселя $14 \times 150 \text{ мкм}^2$. В спектрографе предусмотрена возможность перемещения приемника излучения по полю, так как длина спектра составляет 56 мм, а длина фоточувствительной площадки – 29 мм. Это дало возможность исключить попадание возбуждающей лазерной линии на линейку.

При проведении экспериментов спектры получены SERS-методом на серебряной под-

ложке. Исследования проводились с различными значениями ширины входной щели (50 и 25 мкм) и относительного отверстия (1:3 и 1:4) для определения их оптимальных значений. Все эксперименты проводились при комнатной температуре.

Для уменьшения рассеянного в приборе лазерного излучения перед входной щелью установлен Notch-фильтр – объемная фазовая отражательная решетка (голограммное зеркало) – обеспечивающий сильное подавление проходящего через него лазерного излучения в узкой полосе частот [10].

На рис. 2 представлен спектр УНТ, полученный при оптимальных параметрах. По оси абсцисс отложены номера пикселей. Для расшифровки спектра были определены значения обратной линейной дисперсии $d\lambda/dl$ из расчета хода лучей в спектрографе: для длин волн 546, 577 и 579 нм $d\lambda/dl$ составляют 3,915, 3,951 и 3,953 нм/мм соответственно.

Основные линии в полученном спектре имеют следующие значения смещения $\Delta\lambda$ от основной линии лазера: *RBM* – $\Delta\lambda = 13,7$ нм, линия *D* – $\Delta\lambda = 44,8$ нм, линия *G* – $\Delta\lambda = 47,3$ нм.

При исследованиях спектров рамановского рассеяния принято вместо длин волн использовать волновые числа $\Delta\nu$. Переход от $\Delta\lambda$ к $\Delta\nu$ выполнялся по формуле

$$\Delta\nu = \Delta\lambda / (\lambda^2 + \lambda\Delta\lambda),$$

где λ – длина волны излучения лазера.

Рамановское смещение $\Delta\nu$ для линий *RBM*, *D* и *G* составило 472, 1457 и 1535 см^{-1} соответственно.

Проведенные эксперименты позволили сформировать следующие требования к опти-

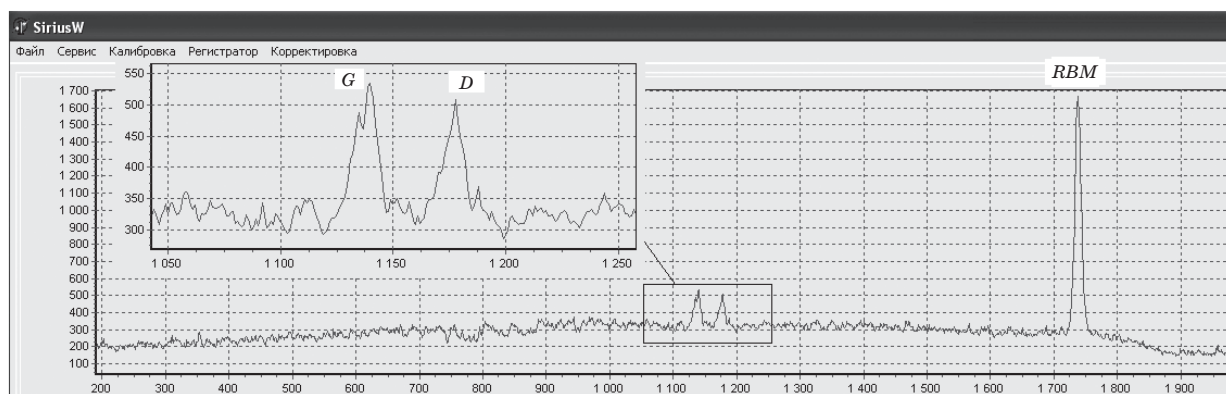


Рис. 2. Спектр УНТ, полученный при следующих условиях: мощность лазера 200 мВ на длине волны 532 нм с Notch-фильтром, относительное отверстие 1:4, ширина входной щели 50 мкм.

ческой системе спектрографа: относительное отверстие 1:4, ширина входной щели 50 мкм, рабочий спектральный диапазон 536–622 нм, обратная линейная дисперсия 3 нм/мм, длина спектра 29 мм. В соответствии с этими требованиями была рассчитана оптическая схема по методике расчета спектрографа с плоским полем [8].

Конструктивные параметры схемы:

- расстояние от входной щели до вершины решетки – $d = 206,5$ мм,
- расстояние, соответствующее фокусировке излучения $\lambda = 579$ мкм (плоскость регистрации спектра перпендикулярна лучу этой длины волны, дифрагированному в вершине решетки), $d'_0 = 207,165$ мм;
- угол падения лучей $\varphi = 33^\circ 28' 34''$,
- угол дифракции средней длины волны $\varphi'_{579} = 18^\circ 28' 34''$,
- частота штрихов дифракционной решетки $N = 1500$ штр/мм.

Параметры записи дифракционной решетки минимизируют в плоскости приемника дефокусировку, астигматизм и меридиональ-

ную кому и при длине волны записи 441,6 нм имеют следующие значения:

- расстояния от источников голографирования до вершины решетки – $d_1 = 477,407$ мм, $d_2 = 210,305$ мм;
- углы, под которыми излучение от источников падает в вершину решетки, – $i_1 = 71^\circ 56' 24''$, $i_2 = 16^\circ 45' 29''$.

В табл. 1 приведены aberrации спектрографа (y, z – координаты луча на поверхности решетки).

Расчет аппаратных функций спектрографа проводился для центра входной щели шириной 0,05 мм. Аппаратная функция спектрографа по всему полю не превышает 0,1 мм (кривые а на рис. 3), что обеспечивает спектральное разрешение 0,3 нм или 10 см^{-1} .

При необходимости более высокого разрешения перед приемником следует установить цилиндрическую вогнуто-плоскую линзу с радиусом кривизны 50 мм (стекло К8). Конструктивные параметры схемы с линзой имеют следующие значения: $d = 205$ мм, $d'_0 = 205,47$ мм, $\varphi = 31^\circ 37' 45''$, $\varphi'_{579} =$

Таблица 1. Aberrации спектрографа

y	z	$\lambda = 536 \text{ нм}, y' = -13,963$		$\lambda = 579 \text{ нм}, y' = 0,0001$		$\lambda = 622 \text{ нм}, y' = 14,286$	
		$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$
25	0	-0,0733	0	0,0263	0	-0,0915	0
12,5	0	-0,0352	0	0,0158	0	-0,0394	0
-12,5	0	0,0377	0	-0,0168	0	0,0286	0
-25	0	0,0836	0	-0,0304	0	0,0487	0
0	12,5	-0,006	-0,115	-0,006	-0,0001	-0,0045	0,120
0	25	-0,0248	-0,23	-0,0242	-0,0008	-0,0179	0,241

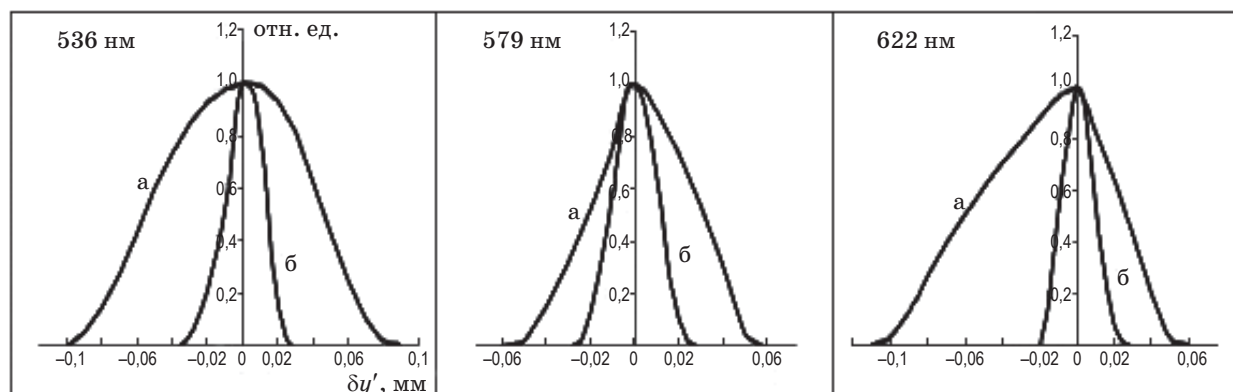


Рис. 3. Аппаратные функции спектрографа. а – без корректирующей линзы, б – с корректирующей линзой.

Таблица 2. Аберрации спектрографа с корректирующей линзой

y	z	$\lambda = 536 \text{ нм}, y' = -13,742$		$\lambda = 579 \text{ нм}, y' = 0,0004$		$\lambda = 622 \text{ нм}, y' = 14,002$	
		$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$	$\delta y'$	$\delta z'$
25	0	-0,031	0	0,007	0	0,017	0
12,5	0	-0,008	0	0,004	0	0,005	0
-12,5	0	-0,007	0	-0,005	0	0,002	0
-25	0	-0,028	0	-0,011	0	0,01	0
0	12,5	0,003	-0,088	0,0041	-0,027	0,005	0,085
0	25	0,013	-0,175	0,0176	-0,053	0,021	0,172

$= -16^{\circ}37'45''$, $N = 1400$ штр/мм; параметры записи дифракционной решетки: $d_1 = 488,048$ мм, $d_2 = 211,145$ мм, $i_1 = 72^{\circ}39'34''$, $i_2 = 19^{\circ}39'08''$.

В табл. 2 приведены аберрации спектрографа с корректирующей линзой. Расчет аппаратных функций спектрографа с корректирующей линзой проводился для входной щели шириной 0,025 мм. Аппаратные функции приведены на рис. 3 (кривые б). Из рисунка видно, что аппаратная функция спектрографа по

всему полю не превышает 0,035 мм, что соответствует спектральному разрешению 0,1 нм или $3,5 \text{ см}^{-1}$.

По аналогичной методике можно рассчитать спектрограф для установки, в которой используется лазер с другой длиной волны [10].

Таким образом, на основе предлагаемой схемы можно создать малогабаритный, светосильный спектральный прибор, максимально учитывающий специфику исследования спектров углеродных нанотрубок.

* * * * *

ЛИТЕРАТУРА

1. *Baughman R.H., Anvar A., Zakhidov and Walt A. de Heer.* Carbon Nanotubes-the route toward applications // Science. 2002. V. 297. P. 787–792.
2. *Nalwa H.S.* Structural characterization of single-wall carbon nanotubes // Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. 2004. V.10. P.125–147.
3. *Jorio A., Pimenta M.A., Souza Filho A.G., Saito R., Dresselhaus G., Dresselhaus M.S.* Characterizing carbon nanotube samples with resonance Raman scattering // New Journal of Physics. 2003. V. 5. P. 139–156.
4. *Kneipp K., Kneipp H., Dresselhaus M.S. and Lefrant S.* Surface-enhanced Raman scattering on single-wall carbon nanotubes // Phil. Trans. R. Soc. Lond. A. 2004. V. 362. P. 2361–2373.
5. *Graupner R.* Raman spectroscopy of covalently functionalized single-wall carbon nanotubes // J. Raman Spectrosc. 2007. V. 38. P. 673–683.
6. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Saito R., Jorio A.* Raman spectroscopy of carbon nanotubes // Phys. Rep. 2005. V. 409. P. 47–99.
7. *Zhao X., Ando Y., Qin L.-C., Kataura H., Maniwa Y., Saito R.* Characteristic Raman spectra of multi-walled carbon nanotubes // Physica B. 2002. V. 323. P. 265–266.
8. *Павлычева Н.К.* Спектральные приборы с неклассическими дифракционными решетками. Казань: Изд-во Казан. гос. техн. ун-та, 2003. 197 с.
9. *Павлычева Н.К., Пенлов А.А., Демин А.П.* Малогабаритный спектрометр широкого применения // Оптический журнал. 2007. Т. 74. № 3. С. 29–32.
10. *Павлычева Н.К., Вендеревская И.Г., Хасан М.* Спектрограф для исследования спектра углеродных нанотрубок // Сб. трудов. IX междунар. конф. “Прикладная оптика-2010”. Т. 1. Ч. 1. СПб., 18–22 октября 2010. С. 191–194.