

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
«ВЫСШАЯ ШКОЛА ЭКОНОМИКИ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
ОПТИКО-ФИЗИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ»

На правах рукописи

МИНЬКОВ КИРИЛЛ НИКОЛАЕВИЧ

**ИССЛЕДОВАНИЕ ОПТИЧЕСКОГО ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО
МИКРОРЕЗОНАТОРА ДЛЯ ДЕТЕКТИРОВАНИЯ НАНОЧАСТИЦ**

РЕЗЮМЕ ДИССЕРТАЦИИ

на соискание ученой степени кандидата технических наук НИУ ВШЭ

Научный руководитель:
к.т.н., доцент
Юрин Александр Игоревич

Москва — 2018

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Постановка проблемы

Проблема контроля наличия твердых частиц, в том числе наночастиц, в чистой газовой среде имеет критическое значение в большом числе приложений, начиная от обеспечения безопасной атмосферы для дыхания людей, в том числе в ходе космических полетов, и заканчивая контролем атмосферы внутри литографических машин, изготавливающих микросхемы высокой степени интеграции с наноразмерными элементами. В последнем случае для исключения брака речь идет даже о единичных частицах.

В условия цифровой трансформации отраслей экономики, проектирования фабрик будущего и перехода к промышленному интернету вещей возникает необходимость в создании не просто высокочувствительных детекторов наночастиц, а недорогих, малогабаритных, не нуждающихся в настройке и обслуживании. И если для относительно крупных частиц ($> 0,5$ мкм) такая задача решена на основе регистрации рассеяния света, то для наноразмерного диапазона частиц решение пока не найдено.

Существующие приборы контроля концентрации наночастиц не обладают чувствительностью к единичным наночастицам, имеют большие габаритные размеры, требуют сложной пробоподготовки, имеют высокую стоимость. Для работы на таком приборе необходим высококвалифицированный оператор.

Использование методов регистрации наночастиц, основанных на применении оптических диэлектрических микрорезонаторов, позволяет создать детекторы, удовлетворяющие требованиям, предъявляемым цифровой экономикой к измерительным системам.

Степень разработанности проблемы

На данный момент большое количество научных групп занимаются изучением вопроса детектирования наночастиц при помощи оптических диэлектрических микрорезонаторов (далее по тексту — ОДМР). Группа из University of Wisconsin-Madison, USA показывает возможность детектирования нанотрубок разных размеров при помощи установки, собранной в составе электронного микроскопа. В своих исследованиях группа использует литографические резонаторы с добротностью 10^6 , а также метод детектирования сигнала при помощи сдвига частоты. Одними из лидеров в этой области являются коллектив из Max Planck Institute for the Science of Light, Germany. В своих работах группа исследует биологические объекты в жидкости. Стоит особо отметить их работы по сравнению показателей чувствительности различных методов детектирования объектов разного размера. Еще одной группой являются исследователи из Center for Photonics Technology, USA, здесь делались попытки детектировать наночастицы в воздухе при помощи цилиндрических резонаторов из стекла, однако их добротность очень низкая - 10^6 , в связи с чем чувствительность оставляет желать лучшего.

Цель и задачи

Исследование методов и средств контроля концентрации наночастиц при помощи оптических диэлектрических микрорезонаторов.

Для достижения поставленной цели было необходимо решить ряд задач, к которым относятся:

1. Исследование методов изготовления ОДМР.
2. Исследование факторов, влияющих на метрологические характеристики ОДМР в процессе изготовления.
3. Исследование влияния внутренних неоднородностей ОДМР на его метрологические характеристики.

4. Исследование и разработка методов оптической связи, обеспечивающих максимальную добротность ОДМР.

5. Исследование и анализ методов контроля счетной концентрации наночастиц в воздушной среде.

6. Разработка методов создания счетной концентрации наночастиц для определения метрологических характеристик детектора на основе ОДМР в воздушной среде.

7. Исследование и разработка методов повышения чувствительности ОДМР при взаимодействии с наночастицами в жидкой среде.

Актуальность темы

В настоящее время ОДМР находят широкое применение в науке и технике. ОДМР является высокодобротным селективным элементом, являющимся аналогом высокодобротного контура или СВЧ резонатора, имеющим узкую резонансную кривую, возможность перестраиваться по частоте и устойчивость к помехам. Их используют в качестве фильтров частот, в которых перестройка может осуществляться за счет механического сдвигания или растяжения, а также вследствие изменения температуры. ОДМР позволяют реализовать высокочастотные генераторы сигнала с малыми фазовыми шумами. В литературе описывается возможность соединения нескольких микрорезонаторов в различные конфигурации узкополосных фильтров, теоретическая ширина пропускания амплитудно-частотной характеристики такого фильтра ничем не ограничена. Также на основе ОДМР изготавливают многокаскадные фильтры с пропускной способностью до 100 ГГц.

В лаборатории Jet Propulsion Laboratory, Пасадина, США используют ОДМР в составе интегрированного гироскопа в спутниках и космических кораблях. Детекторы на основе ОДМР способны измерять температуры от криогенных до комнатных с разрешением 10^{-6} К. ОДМР возможно

использовать как приставки для стабилизации лазеров. Посредством связи с ОДМР сужается спектр излучения лазера, а также появляется возможность создавать перестраиваемые по частоте лазеры.

Резонаторы позволяют создавать оптические гребенки. Особый интерес представляет использование детекторов наночастиц на основе резонаторов, способных значительно увеличить предел чувствительности современных методов измерения концентрации наночастиц.

Наночастицы различных материалов широко применяются на производстве, в науке, а также медицинских исследованиях. Среди них наиболее распространены частицы Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 и ZnO . Из параметров наночастиц наиболее часто исследуют геометрические размеры, морфологию поверхности, массовую и счетную концентрацию и заряд.

Одной из важных задач при изучении наночастиц является определение малых концентраций наночастиц в различных средах. Эта задача может решаться при помощи большого количества методов, которые можно разделить на две группы: детерминированные и вероятностные. К детерминированным относятся сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия, пьезобалансный метод. К вероятностным методам относятся: метод дифракции на краю, метод динамического рассеивания света, метод дифференциальной электрической подвижности, а также метод акустической спектроскопии.

Использование вышеописанных методов в большинстве случаев позволяет производить измерение какого-то одного из вышеприведенных параметров наночастиц. Также на рынке не представлены приборы, способные работать как в воздушной, так и водной среде, за исключением микроскопии, где это возможно сделать посредством трудоемкой подготовки пробы. Другим существенным недостатком всех обозначенных методов является отсутствие возможности измерять сверхмалые концентрации наночастиц размером до 5 нм.

Другим перспективным методом является использование в качестве детекторов наночастиц оптических диэлектрических микрорезонаторов с модами шепчущей галереи. Микрорезонатор представляет собой тело вращения диаметром от сотен нанометров до десятков микрометров.

Для создания ОДМР, предназначенных для детектирования наночастиц особое значение имеют два параметра: локализация поля, которая определяет объем чувствительной области и добротность, которая прямо пропорциональна чувствительности ОДМР к минимальной концентрации наночастиц.

Личный вклад

В диссертации приведены результаты работы, выполненные автором в течение 4 лет. Личный вклад автора в диссертационную работу:

- 1) постановка цели и задач исследования;
- 2) анализ литературы и методов исследования;
- 3) конструирование, сбор и отладка экспериментальных установок;
- 4) проведение экспериментов в полном объеме;
- 5) обработка результатов и формулирование выводов исследования.

Практическая ценность работы заключается в том, что на основе проведенных исследований был создан прототип ОДМР, пригодный для определения концентрации наночастиц в воздушной среде. Получены акты внедрения и 2 патента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках выполнения соглашения №14.625.21.0041 от 26.09.2017 г. (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI62517X0041).

Методы исследования

В теоретических исследованиях применялись методы разработки средств измерений, эмпирические и статистические методы исследования метрологических характеристик. Обработка измерительных сигналов производилась в пакетах программ MATLAB, WinPython, Origin.

При проведении эксперимента применялись методы растровой электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии, метод дифференциальной электрической подвижности, метод динамического рассеивания света, оптической микроскопии, конфокальной микроскопии, интерференционной микроскопии. Все методы имели метрологическую прослеживаемость к государственным первичным эталонам.

Основные результаты, выносимые на защиту

Положения, выносимые на защиту:

1. Формирование однородного теплового поля при помощи кольцевого нагрева при наличии в окружающей среде частиц с размером 0,5 мкм и 1 мкм и концентрацией не более 4×10^5 шт./см³ и 8×10^4 шт./см³ соответственно, обеспечивает изготовление ОДМР с отклонением диаметра не хуже 10% в диапазоне от 160 мкм до 1800 мкм, отклонением плоскости касательной экватора от осевой линии ножки не более 2% и добротностью $1 \times 10^9 \pm 20\%$.

2. Наличие внутренних неоднородностей показателя преломления в ОДМР $\Delta n = 3 \times 10^{-3}$ и диаметром не более 10 мкм не влияет на его добротность.

3. Использование волокна с длинной параболической перетяжкой обеспечивает максимальную чувствительность детектора наночастиц при добротности ОДМР $1 \times 10^9 \pm 20\%$.

4. Детектор на основе ОДМР позволяет детектировать частицы TiO₂ с интегральной счетной концентрацией не менее $(1,55 \pm 0,12) \times 10^5$ ед./см³.

5. Для использования ОДМР в качестве детектора наночастиц серебра в жидкой среде необходимо гидроксिलирование резонаторов в дистиллированной воде в течение не менее 60 минут при нормальных условиях.

Научная новизна

1. Разработана методика изготовления ОДМР из оптического волокна, позволяющая воспроизводить геометрические размеры ОДМР с погрешностью до 10% при добротности не менее $1 \times 10^9 \pm 20\%$.

2. Впервые в мире посредством оптической томографии получено распределение показателей преломления в центре ОДМР. Показано, что наличие неоднородностей показателя преломления $\Delta n = 3 \times 10^{-3}$ с диаметром более 10 мкм не снижает добротность ОДМР более, чем на 20%.

3. Разработана методика изготовления растянутого оптического волокна, имеющего специальную форму перетяжки, для связи с ОДМР, что позволяет измерять добротность до 10^9 .

4. Экспериментально показана возможность детектирования малых концентраций наночастиц аэрозоля TiO_2 , вплоть до $(1,55 \pm 0,12) \times 10^5$ ед./см³ в воздухе при помощи ОДМР. Показано, что в результате активации высокотемпературным нагревом силоксановых связей в поликристаллическом кварце возникает адгезия наночастиц диоксида титана к поверхности ОДМР в воздушной среде, что дает возможность детектирования единичных наночастиц диоксида титана.

5. Разработана методика предварительной активации силоксановых связей за счет взаимодействия поверхности резонатора с гидроксильными ионами, что обеспечивает адсорбцию наночастиц серебра в жидкой среде.

Общие выводы исследования

- 1) Разработанная методика на основе кругового нагрева оптоволокна позволяет создавать ОДМР с воспроизводимыми метрологическими характеристиками. Практическая значимость подтверждается актом внедрения в ФГУП «ВНИИОФИ».
- 2) Показано, что внутренние неоднородности показателя преломления ОДМР не влияют на его добротность.
- 3) Разработанная методика изготовления растянутого оптоволокна с параболической формой перетяжки и диапазоном рабочей длины от 3 до 15 мм обеспечивает плавный переход между диаметрами, значение коэффициента пропускания не менее 98,5 %. Полученная геометрия волокна обладает необходимой жесткостью, позволяя минимизировать влияние электрического заряда, накопленного на элементах связи волновод-резонатор, тем самым позволяя обеспечить стабильную связь с ОДМР. Научная новизна подтверждается патентом № 52645040 и регистрацией ПО № 2016618965. Практическая значимость подтверждается актам внедрения в МЦКТ.
- 4) Экспериментально подтверждена возможность детектирования малых концентраций наночастиц в воздушной среде с помощью ОДМР на примере аэрозоля наночастиц TiO_2 .
- 5) Разработанная методика активации поверхности ОДМР позволяет измерить концентрацию наночастиц серебра в водной среде при концентрации 0,05 ppm и выше.
- 6) Впервые продемонстрирована возможность визуализации пространственного положения наночастицы без применения микроскопии с размерами «зонда» нанометрового диапазона.

Список публикаций

Основные положения диссертации представлены в работах, опубликованных автором в ведущих рецензируемых научных журналах, рекомендованных ВАК Министерства образования и науки РФ:

1. Ivanov A.D., Min'kov K.N., Samoilenko A.A. Method of producing tapered optical fiber // Journal of Optical Technology. 2017, Vol. 84, Issue 7, pp. 500-503, Scopus, Q2.
2. Samoilenko A.A., Levin G.G., Lyaskovskii V.L., Min'kov K.N., Ivanov A.D., Bilenko I.A. Application of Whispering-Gallery-Mode Optical Microcavities for Detection of Silver Nanoparticles in an Aqueous Medium // Optics and Spectroscopy. 2017, Vol. 122, № 6, pp. 1002–1004, Scopus, Q3.
3. Ruzhitskaya D.D., Samoilenko A.A., Ivanov A.D., Min'kov K.N. Analysis of the Transmission Spectra of Optical Microcavities Using the Mode Broadening Method // Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing. 2018, Vol.54, № 1, pp. 61-68, Scopus, Q4.
4. Min'kov K.N., Ivanov A.D., Samoilenko A.A., Ruzhitskaya D.D., Levin G.G., Efimov A.A. Measurement of Low Concentrations of Nanoparticles in Aerosols Using Optical Dielectric Microcavity: The Case of TiO₂ Nanoparticles // Nanotechnologies in Russia. 2018, Vol 13, № 1-2, pp. 38-44, Scopus, Q2.