
**ПРИБОРЫ, ИЗГОТОВЛЕННЫЕ
В ЛАБОРАТОРИЯХ**

УДК 502.2.08:543.456

**ПРИСТАВКА К ОПТИЧЕСКОМУ ЛЮМИНЕСЦЕНТНОМУ
МИКРОСКОПУ ЛЮАМ-ИУФ1 ДЛЯ НАБЛЮДЕНИЯ НАНОЧАСТИЦ
В ГЛУБОКОМ УФ-ДИАПАЗОНЕ**

© 2024 г. В. И. Соколов*, В. Н. Глебов, И. О. Горячук, А. М. Малютин

Поступила в редакцию 18.07.2024 г.

После доработки 29.07.2024 г.

Принята к публикации 23.09.2024 г.

DOI: 10.31857/S0032816224060193 EDN: EJZSRA

Современное развитие интегральной оптики, микроэлектроники и технологий синтеза функциональных наночастиц приводит к необходимости создания метрологических средств контроля, обладающих все более высоким пространственным разрешением. Многие ведущие мировые оптические компании, такие как Leica Microsystems [1–5], Hitachi [6, 7], Olympus [8], Corning Tropol Corporation [9] и др. проводят исследования в области создания оптических микроскопов глубокого УФ- (ГУФ-) диапазона, работающих на длинах волн $\lambda = 266, 248, 213, 193$ нм и обладающих улучшенным пространственным разрешением. В России аналогичные исследования проводятся в ряде институтов РАН [10, 11], а также в некоторых компаниях [12].

Как известно, согласно критерию Рэлея, разрешение R оптического микроскопа определяется рабочей длиной волны света λ и числовой апертурой NA объектива [13]:

$$R = 0.61 \lambda / NA, \quad (1)$$

где R — минимальный размер объекта, форма которого может быть разрешена на оптическом микроскопе. При этом также используется критерий полупериода рэлеевского разрешения $R_{hp} = R/2$ (half pitch Rayleigh resolution) [3, 4], который лучше соответствует экспериментальной практике, например при анализе литографических

масок. Из выражения (1) следует, что улучшение пространственного разрешения (уменьшение R) может быть достигнуто либо за счет уменьшения рабочей длины волны λ , либо путем использования объективов с более высокой числовой апертурой.

В 2006 г. фирма Olympus (Япония) представила на рынке научных приборов приставку U-UVF248, оснащенную “сухим” объективом MAPO248NC 100x/0.90 [8]. Приставка работает в диапазоне длин волн 248 ± 4 нм, может быть сопряжена со стандартным оптическим микроскопом, производимым фирмой Olympus (например, с моделью MX51), и обеспечивает латеральное разрешение на уровне $R_{hp} \approx 84$ нм. Аналогичную систему разработала компания Leica [10]. При этом на Ленинградском оптико-механическом объединении (ЛОМО) еще в 1970-х гг. были созданы линзовые (кварц-флюоритовые) и зеркально-линзовые объективы для работы в ГУФ-области спектра [14, 15], предназначенные для микроскопов с длиной тубуса 160 мм, например для люминесцентного микроскопа ЛЮАМ-ИУФ1. В настоящей статье сообщается о создании приставки к ЛЮАМ-ИУФ1 для работы в спектральном диапазоне 248–590 нм. Разработанная приставка была использована для анализа размеров и формы фторидных нанокристаллов

$\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ как в проходящем свете, так и в свете их фотолюминесценции (ФЛ).

Оптическая схема микроскопа ЛЮАМ-ИУФ1 с приставкой показана на рис. 1а, на рис. 1б дана его фотография. Микроскоп позволяет получать фотографии наночастиц в свете их фотолюминесценции (режим работы “на отражение”), а также при подсветке ГУФ-излучением в режиме “на пропускание”. В первом случае наночастицы $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ освещались ИК-светом полупроводникового лазера с длиной волны 980 нм и регистрировалось их излучение в ап-конверсии в полосе 343 ± 3 нм. Во втором случае частицы освещались светом с длиной волны 235–590 нм, который выделялся из спектра излучения ксеноновой лампы ДКсШ-120 с использованием полосовых оптических фильтров и монохроматора M266 (СОЛАР ЛС, Беларусь) с фокусным расстоянием 284 мм. Для записи изображения использовалась УФ-камера SCM2020-UV (EHD Imaging GmbH), оснащенная сенсором GSENSE2020BSI (2048×2048 пикселей размером 6.5×6.5 мкм²), чувствительная в диапазоне длин волн 200–1300 нм.

При регистрации ФЛ наночастиц $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ в режиме “на отражение” излучение полупроводникового лазера 14 с помощью волоконно-оптического кабеля 12 и системы линз 11 направлялось на светоделительную пластину 5. Специально изготовленная пластина 5 со спектрально-делительным интерференционным покрытием

имела коэффициент отражения $R \approx 90\%$ при угле 45° и коэффициент пропускания $T \approx 10\%$ на длине волны накачки 980 нм. Это позволило избавиться от попадания излучения накачки на сенсор УФ-камеры. Коэффициент пропускания пластины 5 в диапазоне 248–345 нм лежал в пределах 50–90%. Светофильтры 2 и 4 вырезали из спектра ФЛ наночастиц спектральную полосу 343 ± 3 нм, соответствующую переходу $^1I_6 \rightarrow ^3F_4$ в ионах Tm^{3+} .

Работа микроскопа в режиме “на пропускание” осуществлялась следующим образом. Излучение лампы 17 с помощью конденсора 16 через предварительный светофильтр 15 фокусировалось на входную щель монохроматора M266 10. Ширина входной и выходной щелей монохроматора составляла 1 мм, что при использовании дифракционной решетки 1800 штр/мм обеспечивало спектральную ширину выходящего из него излучения $\Delta\lambda \approx 2$ нм. Это излучение собиралось волоконно-оптическим кабелем (ВОК) 9 производства компании “Optofiber” (Россия) и направлялось на исследуемый объект 7 через объектив подсветки 8 (ОК-58 [14, 15]). Для наблюдения наночастиц использовался зеркально-линзовый объектив 6 (ОНЗ-125 [14, 15]) с увеличением 125х и числовой апертурой 1.1. Для фотографирования наночастиц применялась фотонасадка МФН-10У4.2 с кварцевым фотоокуляром 3, обеспечивающим увеличение 8х, а в качестве детектора — камера SCM2020-UV. Размер поля зрения камеры составлял 40×40 мкм².

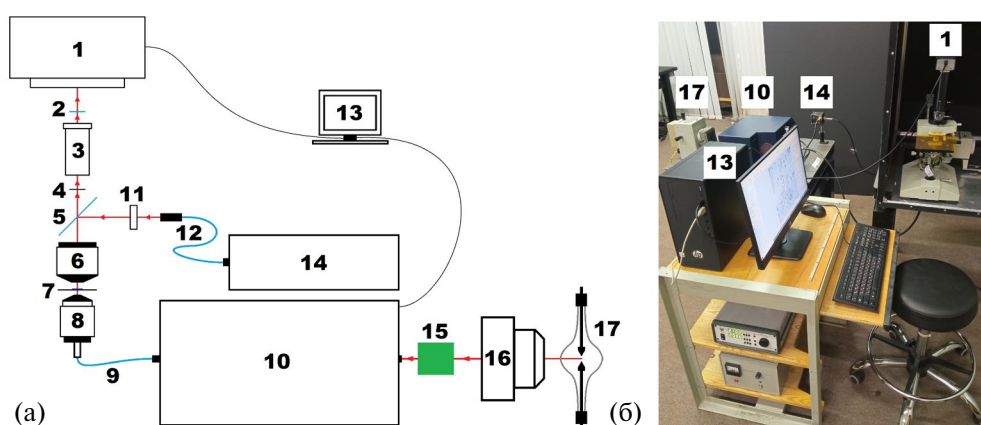


Рис. 1. Схема оптического микроскопа ЛЮАМ-ИУФ1 с приставкой (а) и его фотография (б): 1 — УФ-камера SCM2020-UV, 2 — узкополосный интерференционный фильтр, 3 — фотоокуляр, 4 — оптический фильтр, 5 — светоделительная пластинка, 6 — объектив ОНЗ-125, 7 — исследуемый образец, 8 — объектив подсветки ОК-58, 9 — волоконно-оптический кабель, 10 — монохроматор M266, 11 — система линз, 12 — оптоволоконный кабель, 13 — управляющий ПК, 14 — полупроводниковый лазер возбуждения ФЛ наночастиц $\beta\text{-NaYF}_4\text{:Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ с волоконным выводом излучения (длина волны 980 нм), 15 — предварительный полосовой светофильтр, 16 — кварцевый конденсор, 17 — лампа ДКсШ-120 в фанаре. Стрелками обозначен ход световых лучей.

Микроскоп размещался на специальном вибрационно-изолированном столе.

Фторидные нанокристаллы β - NaYF_4 , легированные редкоземельными элементами Yb, Tm, Er, Ce, востребованы для создания компактных волноводных усилителей света и лазеров [16, 17]. Такие наночастицы диаметром от 600 до 800 нм и толщиной 200–350 нм были синтезированы нами методом термического разложения трифторацетатов редкоземельных элементов и натрия в бескислородной среде с контролем *in situ* фотолюминесценции в ап-конверсии [18]. Частицы наносились на специально изготовленные кварцевые стекла толщиной 0.17 мм, на которую рассчитан объектив ОНЗ-125. Особенность наблюдения наночастиц состояла в том, что глубина фокуса объектива ОНЗ-125, определяемая соотношением $0.5 \lambda / NA^2$ (см. [14, 15]), на длине волны $\lambda = 343$ нм составляет 142 нм, что меньше толщины наночастиц. Это не позволяет получить четкое изображение всей частицы по высоте и, как правило, требует применения 3D-моделей для анализа изображений.

На рис. 2 представлены фотографии частиц β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ со средним диаметром $D \approx 710$ нм, полученные в свете ФЛ в ап-конверсии на длине волны 343 нм и в режиме “на просвет” при подсветке излучением с длиной волны 343 и 248 нм. Расположение наночастиц на всех фотографиях на рис. 2 (в свете ФЛ и в проходящем ГУФ-свете) идентично, что позволяет заключить, что наблюдаемые нанообъекты действительно являются частицами β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$. Четко видна гексагональная форма частиц с диаметром $D \approx 710$ нм, подтверждающая, что наночастицы находятся в гексагональной β -фазе. Разработанная приставка позволяет получать изображения наночастиц и на более малых длинах волн, например 235 нм. Однако следует иметь в виду, что зеркально-линзовый объектив ОНЗ-125 спроектирован для работы в спектральном диапазоне 250–590 нм. Поэтому его разрешающая способность на длинах волн меньше 250 нм может ухудшаться вследствие аберраций.

Средний размер $D \approx 710$ нм частиц β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, изображенных на рис. 2, оценивался путем измерения расстояния между противоположными углами соответствующего гексагона, при этом расстояние между противоположными сторонами гексагона составляет 610 нм. Оценим разрешающую способность микроскопа с при-

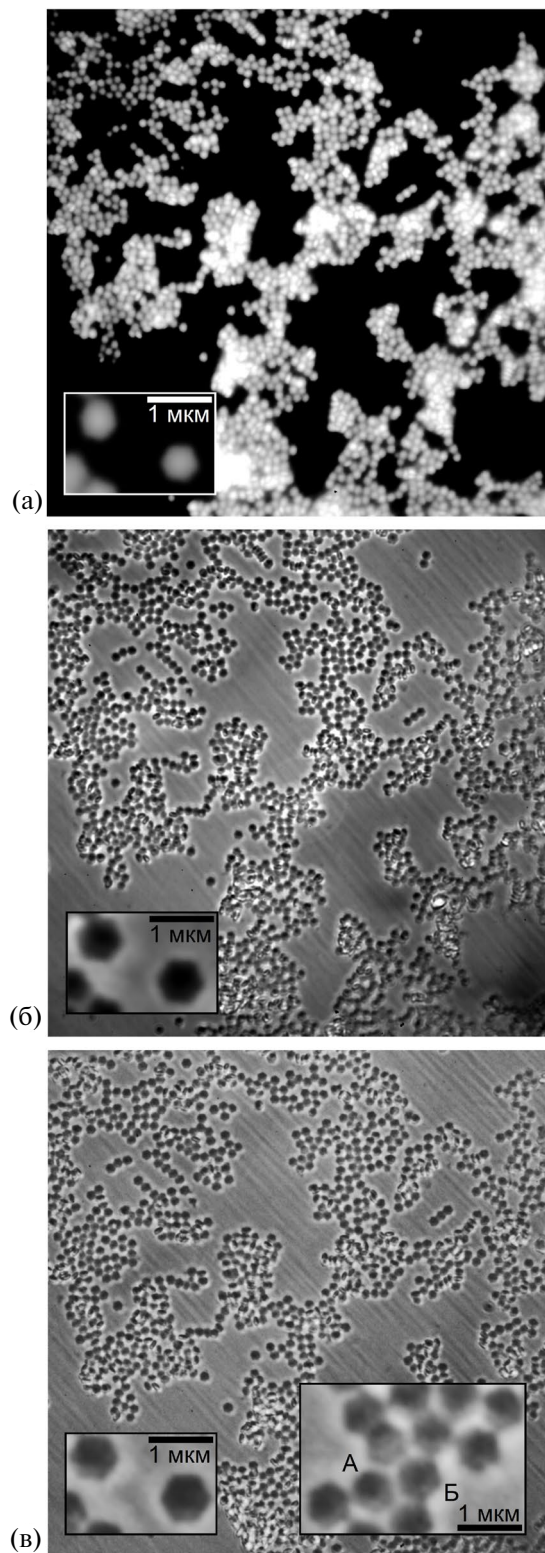


Рис. 2. Фотографии наночастиц β - $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ со средним диаметром $D \approx 710$ нм, полученные на длине волны 343 нм в свете ФЛ при накачке излучением с длиной волны 980 нм (а) и при подсветке в режиме “на просвет” с длиной волны 343 нм (б) и 248 нм (в). На вставках приведены увеличенные в 5 раз фрагменты этих фотографий.

ставкой. На рис. 2в хорошо видны две частицы, обозначенные буквами А и Б. Расстояние между центрами этих частиц равно 760 нм, ширина зазора между ними равна 150 нм. Эту ширину можно считать экспериментальной оценкой латерального разрешения $R_{\text{экс}} \approx 150$ нм, которая близка к теоретическому значению $R = 138$ нм, рассчитанному по формуле (1) на длине волны 248 нм для иммерсионного объектива 125х/1.1 (ОНЗ-125, ЛОМО). Дальнейшее улучшение разрешающей способности микроскопа с приставкой может быть достигнуто путем применения ГУФ-объективов с более высокой числовой апертурой, а также переходом к более малым длинам волн (200–240 нм).

Таким образом, создана приставка для люминесцентного оптического микроскопа ЛЮАМ-ИУФ1, позволяющая проводить анализ размеров и формы наночастиц диаметром 600–800 нм в спектральном диапазоне $\lambda = 248\text{--}590$ нм. При ее изготовлении использовались только компоненты российского и белорусского производства (за исключением УФ-камеры). Система ГУФ-микроскопии может быть использована также для анализа критических размеров элементов кремниевых сверхбольших интегральных схем и литографических масок в микроэлектронике.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа проведена в рамках выполнения государственного задания НИЦ “Курчатовский институт”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Sure T., Heil J., Wesner J.* // Proc. of SPIE. 2003. V. 5180. P. 283.
<https://doi.org/10.1117/12.505803>
2. *Vollrath W., Bold A., Heiden M., Hoppen G., Paulus I.* // DGaO Proc. 2005. A28. P. 1/2.
<https://doi.org/10.1117/12.624560>
3. *Schlueter G., Steinberg W., Whitley J.* // Proc. of SPIE 2002. V. 4562. P. 379.
<https://doi.org/10.1117/12.458314>
4. *Vollrath W.* // Proc. of SPIE. 2005. V. 5865. P. 58650E-1.
<https://doi.org/10.1117/12.624560>
5. *Sure T., Bauer T., Heil J., Wesner J.* // Proc. of SPIE. 2005. V. 5965. P. 59651H-1.
<https://doi.org/10.1117/12.625009>
6. *Eguchi N., Oka M., Imai Y., Saito M., Kubota S.* // Proc. of SPIE. 1999. V. 3740. P. 394.
<https://doi.org/10.1117/12.347845>
7. *Watanabe K., Maeda S., Funakoshi T., Miyazaki Y.* // Hitachi Rev. 2005. V. 54. № 1. P. 22.
8. www.olympus.com. Deep Ultraviolet observation system for microscopes U-UVF248
9. <https://www.corning.com/ru/ru/products/advanced-optics/product-materials/precision-inspection-optics/tropel-ucat-uv-micro-objectives.html>
10. *Введенский С.А., Захарченко А.А., Троицкий В.Ю.* // Электроника: Наука, Технология, Бизнес. 2005. № 1. С. 59.
11. *Горячук И.О., Глазунова Е.Н., Молчанова С.И., Соколов В.И.* // Фторные заметки. 2023. Т. 151. С. 5.
<https://doi.org/10.17677/fn20714807.2023.06.03>
12. <https://www.labor-microscopes.ru/> Frolov D.N., Vinogradova O.A., Frolov A.D. // Advanced Photonics Congress (BGPP, IPR, NP, Networks, NOMA, Sensors, SOF, SPPCom). OSA 2018. P. JTu2A.25.
<https://doi.org/10.1364/BGPPM.2018.JTu2A.25>
13. *Ландсберг Г.С.*, Оптика. Москва: Наука, 1976.
14. *Панов В.А., Андреев Л.Н.* Оптика микроскопов. Расчет и проектирование. Ленинград: Машиностроение, Ленинградское отделение, 1976.
15. *Федин Л.А.* Микроскопы, принадлежности к ним и лупы. Справочная книга. Москва: Оборонгиз, 1961.
16. *Liu X., Zhang M., Hu G.* // Nanomaterials. 2022. V. 12. P. 2937.
<https://doi.org/10.3390/nano12172937>
17. *Хайдуков К.В., Крылов И.В., Николаева М.Е., Рочева В.В.* // Оптика и спектроскопия. 2023. Т. 131. № 5. С. 655.
<https://doi.org/10.21883/OS.2023.05.55718.75-22>
18. *Соколов В.И., Глазунова Е.Н., Горячук И.О., Молчанова С.И.* // Фторные заметки. 2023. Т. 146. С. 3.
<https://doi.org/10.17677/fn20714807.2023.01.02>

Адрес для справок: Россия, 119333, Москва, Ленинский проспект, 59; НИЦ “Курчатовский институт”, КК КуФ. E-mail: visokol@rambler.ru