

Федеральное государственное учреждение «Федеральный
научно-исследовательский центр «Кристаллография и фотоника» Российской
академии наук»

На правах рукописи

Рогов Олег Юрьевич

**Формирование и исследование хиральных фотонных
наноструктур методами электронной и ионной микроскопии**

Специальность 01.04.07 —

«Физика конденсированного состояния»

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физико-математических наук
Артемов Владимир Викторович

Москва — 2019

Оглавление

	Стр.
Введение	5
Глава 1. Обзор литературы	11
1.1 Оптические метаматериалы	11
1.2 Метаматериалы на основе структурированных поверхностей	11
1.3 Методы изготовления метаматериалов	14
1.3.1 Электронная литография	17
1.3.2 Литография наносферами	18
1.3.3 Коллоидная литография плазмонных нанокристаллов	19
1.3.4 Технология фокусированного ионного пучка (ФИП)	19
1.3.5 Изготовление наноструктур методом ФИП	22
1.3.6 Изготовление наноструктур трехмерной формы методами ФИП	24
1.3.7 ЭП- и ФИП- индуцированное осаждение (FIBID, EBID)	26
1.4 Проблемы изготовления наноструктур ФИП-методом	28
1.4.1 Имплантация галлия	28
1.4.2 Переосаждение материала образца	32
1.5 Методы исследования метаматериалов	32
1.5.1 Оптические измерения	34
1.5.2 РЭМ с применением внутрилинзовых детекторов	34
1.5.3 ПЭМ с применением рентгеноспектрального микроанализа	35
1.6 Применение ФИП в задач АСМ диагностики наноструктур	37
1.6.1 3D-реконструкция методами РЭМ и ФИП	38
Глава 2. Изготовление фотонных наноструктур методом ФИП	41
2.1 Субмикронное профилирование поверхности методом ФИП	41

	Стр.	
2.2	Образцы для экспериментов	42
2.3	Формирование цифрового шаблона для структурирования материалов. Параметры ФИП.	44
2.4	Особенности изготовления периодических массивов наноструктур методом ФИП для задач фотоники	48
2.5	Изготовление хиральных трехмерных наноструктур по цифровым шаблонам.	50
2.6	Краткие выводы к Главе 2	56
 Глава 3. Хиральные фотонные наноструктуры в тонких серебряных пленках		 57
3.1	Изготовление хиральные фотонных наноструктур в тонких свободноподвешенных пленках серебра	57
3.2	Оптические характеристики хиральных фотонных наноструктур в тонких свободноподвешенных пленках серебра	61
3.3	Краткие выводы к Главе 3	65
 Глава 4. Формирование оптических наноструктур в монокристаллическом кремнии		 67
4.1	Особенности применения ФИП для формирования наноструктур в кремнии	67
4.2	Оптическое пропускание хиральных фотонных наноструктур в КНС	75
4.3	Краткие выводы к Главе 4	77
 Глава 5. Восстановление формы хиральных наноструктур в КНС методами ФИП томографии		 78
5.1	Трехмерная реконструкция формы наноструктур	78
5.2	АСМ-диагностика хиральных фотонных наноструктур в КНС	78

	Стр.
5.3 ФИП-томография хиральных фотонных наноструктур в КНС . . .	80
5.4 Оптические характеристики хиральных фотонных наноструктур в КНС	83
5.5 Краткие выводы к Главе 5	86
Заключение	87
Список сокращений и условных обозначений	91
Словарь терминов	93
Публикации автора по теме диссертации	94
Список литературы	95
Список рисунков	111

Введение

Структурирование поверхностей в субмикронных масштабах, создание кластеров и массивов наночастиц для формирования наноструктур для видимого диапазона спектра являются одними из наиболее перспективных и динамично развивающихся направлений современной фотоники [1]. Существующие технологии обработки поверхности делают возможным изготовление метаматериалов — искусственно сформированных периодических структур, характеризующихся свойствами, формой и взаимным расположением отдельных элементов. Такие материалы представляют особый интерес для фотоники, поскольку обладают электромагнитными свойствами, не встречающимися в природе [2]. Современные оптические метаматериалы доказали свою высокую эффективность при использовании в качестве оптических спектральных и поляризационных фильтров [3–6], решении задач усиления стимулированной эмиссии [7], при детектировании концентрации газов [8], биологических объектов и химических соединений [9].

Изготовление таких оптических структур в субмикронном масштабе требует решения ряда сложных технологических задач, для решения которых применяются высокоэффективные и современные отработанные методики изготовления как планарных, так и трехмерных наноструктур: лазерная двухфотонная литография [10], осаждение при угле скольжения [11], литография наносферами [12], литография фокусированным ионным пучком (ФИП) с использованием ионов галлия [13], гелия [14], золота [15]. На сегодняшний день, технология ФИП сравнительно проста и доступна в реализации на коммерческих двулучевых микроскопах и специализированных ФИП-литографах. В таких устройствах обеспечивается прецизионный контроль процесса литографии, что позволяет достичь высокого пространственного разрешения для субволновых наноструктур [16]. Использование программируемых цифровых шаблонов позволяет изготавливать наноструктуры сложной трехмерной

геометрической формы, трудно достижимой другими методами литографии субмикронных структур [4; 17; 18]. Необходимость совершенствования существующих методов литографии оптических наноструктур, разработки новых подходов изготовления и исследования структуры сформированных фотонных хиральных наноструктур в тонких слоях благородных металлов и полупроводников определяет актуальность темы настоящей диссертационной работы.

Целью данной работы является формирование хиральных фотонных наноструктур в тонких слоях серебра и структурах вида кремний-на-сапфире (КНС) с использованием фокусированного ионного пучка (ФИП), обладающих высоким оптическим пропусканием, круговым дихроизмом и оптическим вращением в видимом диапазоне светового спектра; и исследование изготовленных наноструктур методами растровой электронной микроскопии (РЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и рентгеновского микроанализа.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Определить оптимальные параметры ФИП-литографии единичных наноструктур и их двумерных массивов в тонких слоях серебра и кремния. Подготовить программируемые цифровые шаблоны формирования наноструктур по трехмерным моделям.
2. Изготовить по запрограммированным шаблонам методом ФИП: щелевые решетки в свободноподвешенных пленках из серебра; массивы хиральных фотонных наноструктур в тонких свободноподвешенных серебряных пленках и на подложке из стекла.
3. Исследовать методами РЭМ изготовленные щелевые решетки в свободноподвешенных пленках из серебра; массивы хиральных фотонных наноструктур в тонких свободноподвешенных серебряных пленках и на подложке из стекла.
4. Изготовить по запрограммированным шаблонам методом ФИП хиральные фотонные наноструктуры симметрии 4 порядка в кремнии в платформе КНС.

5. Исследовать методами РЭМ и ПЭМ изготовленные хиральные фотонные наноструктуры симметрии 4 порядка в кремнии в платформе КНС.
6. Предложить способ уменьшения толщины нарушенного слоя в обработанном ФИП кремнии с помощью термического окисления с сохранением симметрии наноструктуры.
7. Методами трехмерной РЭМ и ФИП томографии определить рельеф наноструктур, изготовленных в платформе КНС.

Научная новизна:

1. Впервые методом ФИП по запрограммированным цифровым шаблонам изготовлены массивы хиральных фотонных наноструктур в свободно-подвешенной серебряной пленке с симметрией 4 порядка. Структуры обладают экстремальными значениями кругового дихроизма и оптического вращения.
2. Впервые методом ФИП по запрограммированным цифровым шаблонам изготовлены массивы фотонных хиральных наноструктур с симметрией 3, 4 и 6 порядка в пленке серебра на подложке из стекла. Структуры обладают экстремальными значениями кругового дихроизма и оптического вращения.
3. Впервые методом ФИП в платформе КНС изготовлены хиральные наноструктуры симметрии 4 порядка; с применением технологии термического окисления с сохранением симметрии наноструктуры получено значительное повышение оптического пропускания, оптического вращения и кругового дихроизма.
4. Впервые методами растровой электронной и ионной, просвечивающей микроскопии и рентгеновского микроанализа выполнены исследования фотонных хиральных наноструктур на основе кремния в платформе КНС до и после их термического окисления.
5. Впервые методами трехмерной ФИП-томографии определен рельеф хиральных фотонных наноструктур в платформе КНС после термического окисления в виде трехмерной модели.

Практическая значимость Предложен комплекс методов разработки, изготовления и структурной диагностики наноструктур для видимого диапазона: растровая и просвечивающая электронная микроскопия, анализ изображений РЭМ и ПЭМ для изучения метаматериалов в тонких слоях благородных металлов и полупроводников, трехмерная ФИП-томография.

Результаты, полученные в работе, применимы для промышленного изготовления оптических метаматериалов с экстремальными показателями оптического вращения и кругового дихроизма. Исследование влияния имплантации галлия при использовании ФИП для обработки эпитаксиальных структур КНС и предложенный технологический подход к уменьшению нарушенного слоя в кремнии с сохранением симметрии наноструктур обладают высоким прикладным потенциалом для создания новых функциональных материалов и решения широкого спектра практических задач в современной оптике.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Применение метода ФИП по программируемым цифровым шаблонам для формирования хиральных фотонных наноструктур обеспечивает экстремальные показатели кругового дихроизма и оптического вращения:
 - Для симметрии 4 порядка, в свободноподвешенных пленках серебра.
 - Для симметрии 3,4,6 порядка, в тонкой пленке серебра на подложке из стекла.
 - Для симметрии 4 порядка, в эпитаксиальной структуре кремний-на-сапфире (КНС).
2. Использование термического окисления обеспечивает значительное повышение оптической прозрачности и уменьшение нарушенного слоя кремния в хиральных фотонных наноструктурах, изготовленных с применением ФИП в КНС.

3. Симметрия определенных методом ФИП томографии хиральных фотонных наноструктур в КНС после термического окисления соответствует симметрии исходной модели.

Достоверность полученных результатов подтверждается исследованиями растровой, просвечивающей микроскопии, результатами исследований, опубликованных в авторских работах и других научных групп [19–23], проверкой серией экспериментов оптической эллипсометрии для всех исследуемых образцов наноструктур, выполненной А. А. Ежовым в Центре Коллективного Пользования МГУ им. М.В. Ломоносова

Апробация работы. Результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях: XXV Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 2014), Международной конференции Института инженеров электротехники и электроники (IEEE) по нанотехнологиям (Рим, 2015), 1-ом Международном форуме по электронно-лучевым технологиям для микроэлектроники - "Техноюнити - ЭЛТМ 2016" (Зеленоград, 2016), XX Международной конференции Королевского Микроскопического Общества Великобритании по микроскопии полупроводниковых материалов (MSM XX) (Оксфорд, 2017), XXVII Российской конференции по электронной микроскопии (Черноголовка, 2018), Frontiers in Optics (Washington, DC, United States, 2019).

Личный вклад. Результаты диссертационной работы получены автором лично или при его непосредственном участии. Автор принимал активное участие в подготовке публикаций в рецензируемых научных изданиях, а также лично представлял результаты работы в виде устных докладов на ведущих международных и российских конференциях.

Публикации. Основные результаты по теме диссертации изложены в 6 печатных изданиях, 6 из которых изданы в журналах, рекомендованных ВАК, 6— в тезисах докладов.

Объем и структура работы. Диссертация состоит из введения, трёх глав, заключения и двух приложений. Полный объём диссертации составляет

115 страниц, включая 43 рисунка и 1 таблицу. Список литературы содержит 137 наименований.

Глава 1. Обзор литературы

1.1 Оптические метаматериалы

1.2 Метаматериалы на основе структурированных поверхностей

Оптика материалов на основе субмикро- и наноструктурированных поверхностей, кластеров и массивов наночастиц является одним из самых динамичных направлений современной фотоники со значительным прикладным потенциалом [24]. Структурирование по заданным цифровым шаблонам на масштабах от десятков до сотен нанометров приводит к появлению принципиально новых функциональных оптических свойств, недоступных для традиционных материалов [1; 2]. В частности, многие органические материалы, прежде всего биологического происхождения, обладают хиральными свойствами, однако такая естественная хиральность приводит лишь к слабым оптическим эффектам в однородных материалах. В ряде случаев внутренняя хиральность молекул способна вызвать появление макроскопической неоднородности – закрутки, но и здесь необходимы значительные количества материала (например, холестерического жидкого кристалла [25]) для достижения заметного оптического вращения и кругового дихроизма [26]. Активно развивается теория, объясняющая сложные спектральные зависимости наблюдаемых оптических свойств метаматериалов [27]. Принципиальным преимуществом материалов с хиральной наноразмерной структурой является возможность достижения аномально высоких значений оптического вращения и кругового дихроизма у структур толщиной в сотни нанометров. Оптические свойства таких наноматериалов напрямую связаны с так называемым резонансом вида Фано [28] и возбуждением локализованных поверхностных плазмонных резонансов [29; 30].

Наряду с возможностью применения для создания суперлинз [2], оптические метаматериалы показали свою эффективность при использовании в качестве оптических спектральных и поляризационных фильтров [6] (Рис. 1.1), усилении стимулированной эмиссии [7], а также в задачах обнаружения концентрации газов [8] и биологических объектов и химических соединений в роли сенсоров [9] (Рис. 1.2). Основное требование эффективной оптической од-

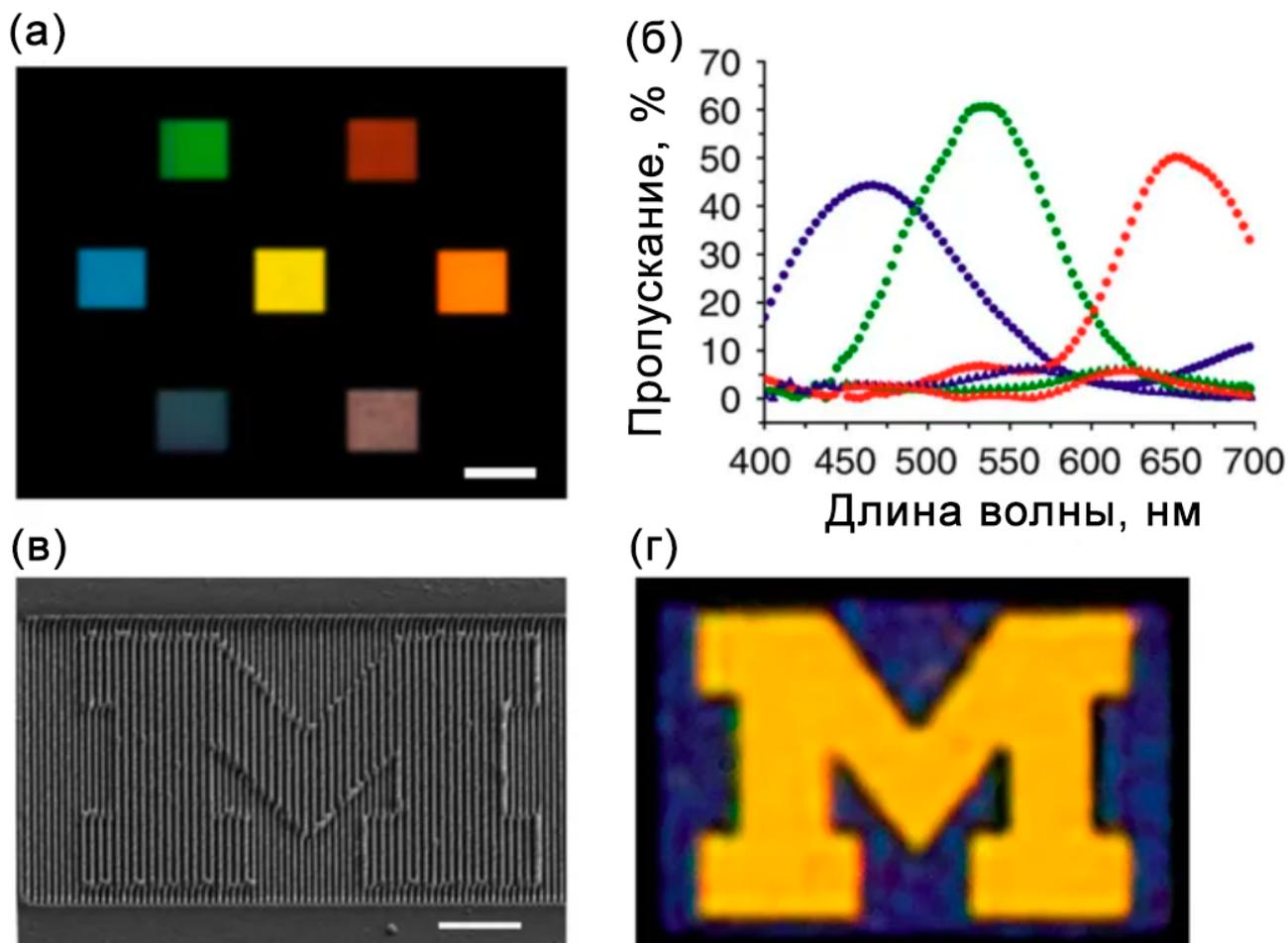


Рисунок 1.1 — Спектральные фильтры на основе метаматериалов. (а) Фотография щелевых массивов с различным периодом, метка 10 мкм; (б) Измеренные спектры пропускания, цвета соответствуют цветам (красный, зеленый, синий); (в) РЭМ-изображение фильтра в в форме буквы М, метка 3 мкм; (г) оптическое изображение фильтра в форме буквы М. Из работы [6]

нородности материалов – отсутствие дифракции и рассеяния. Это требование накладывает существенные ограничения на размеры структурных элементов, которые для эффективного функционирования в видимом диапазоне светового

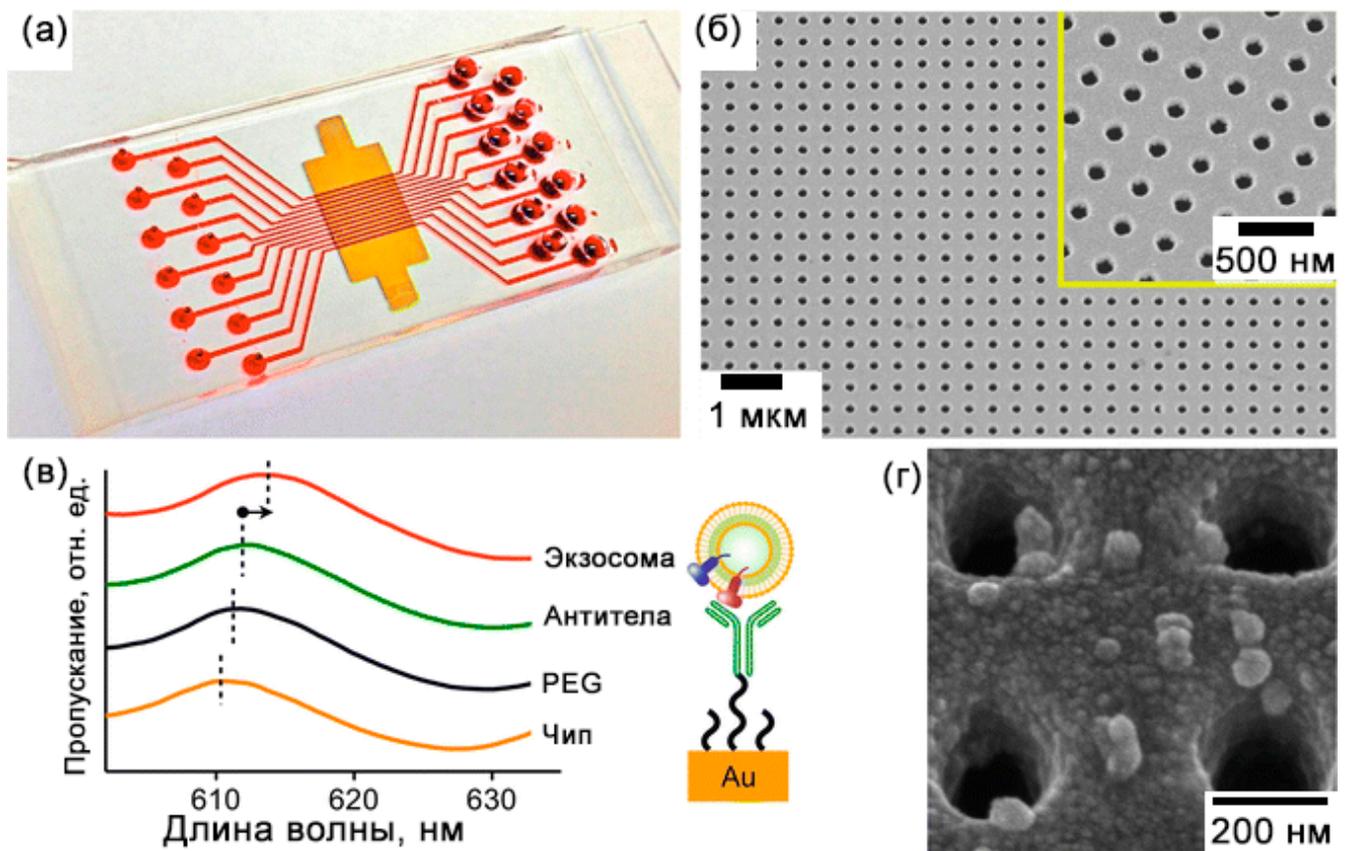


Рисунок 1.2 — Микрочип с основным компонентом - метаматериалом на основе пленки золота, обработанного ФИП. (а) Фотография изготовленного микрочипа; (б) Фрагменты РЭМ-изображения регулярно перфорированной пленки золота с различным масштабом; (в) Спектры пропускания в видимом диапазоне для различных состояний микрочипа (наличие исследуемого материала); (г) Увеличенный фрагмент РЭМ-изображения метаматериала – отдельные элементы массива отверстий. Из работы [9]

спектра не должны превышать 300-400 нм, как и период массива изготавливаемых наноструктур. Наличие у элементов истинной трехмерной хиральности предполагает придание им достаточно сложной объемной формы, которая требует точности изготовления на уровне 10 нм. В настоящее время также существует большое число активно развивающихся технологических методов, результатом применения которых являются хиральные структуры, однако, изготовление оптических наноструктур с субволновыми периодами представляет большую сложность [31]. Принципиальным преимуществом субволновых наноструктур является возможность широко варьировать оптические свойства за счет изменения формы и размеров структурных элементов. В этой связи большое

внимание в последние годы стало уделяться созданию искусственных материалов с повышенной (аномально высокой) хиральностью [32]. Создание материала, способного существенно повернуть плоскость поляризации света и отфильтровывать свет по знаку круговой поляризации может быть широко востребовано в современных оптических технологиях. Наблюдаемая у традиционных материалов оптическая хиральность невелика и даже в тех случаях, когда хиральность приводит к появлению макроскопической неоднородности материала, как в холестерических жидких кристаллах и полимерах, необходимо нанесение дополнительных слоев вещества толщиной в десятки микрометров. Поскольку наблюдаемые эффекты оптической хиральности достаточно слабы в обычных материалах, изготовление композитов с существенным вращением плоскости поляризации и круговым дихроизмом является одной из приоритетных задач современных оптических технологий. При этом простые модели, описывающие пропускание света через отверстия или решетки [33], неприменимы к трехмерным хиральным структурам сложной формы [34; 35]. В целом, проблема создания наноструктур с трехмерной хиральностью [36], высокой оптической активностью и сильным круговым дихроизмом на данный момент в мире не решена [37], но в данном направлении прилагаются активные усилия. Решение этой проблемы даст мощный импульс к развитию оптических приборов и систем нового поколения, способных эффективно анализировать и преобразовывать свет круговой поляризации.

1.3 Методы изготовления метаматериалов

Получившие широкое применение и хорошо изученные методы планарной обработки поверхностей, такие как электронная литография, ограничиваются получением структур с так называемой 2D – хиральностью [5; 38] .

Отсутствие 3D-хиральности изготавливаемых объектов приводит к существенному снижению показателя кругового дихроизма [39]. Планарные технологии позволяют достичь большого показателя кругового дихроизма лишь при двулучепреломлении в изготовленных наноструктурах [38]. Используя многоэтапную обработку слоев образца возможно изготовление хиральных 3D структур в микронном масштабе, обеспечивая таким образом работу полученного метаматериала в инфракрасном диапазоне [40]. Одним из современных способов

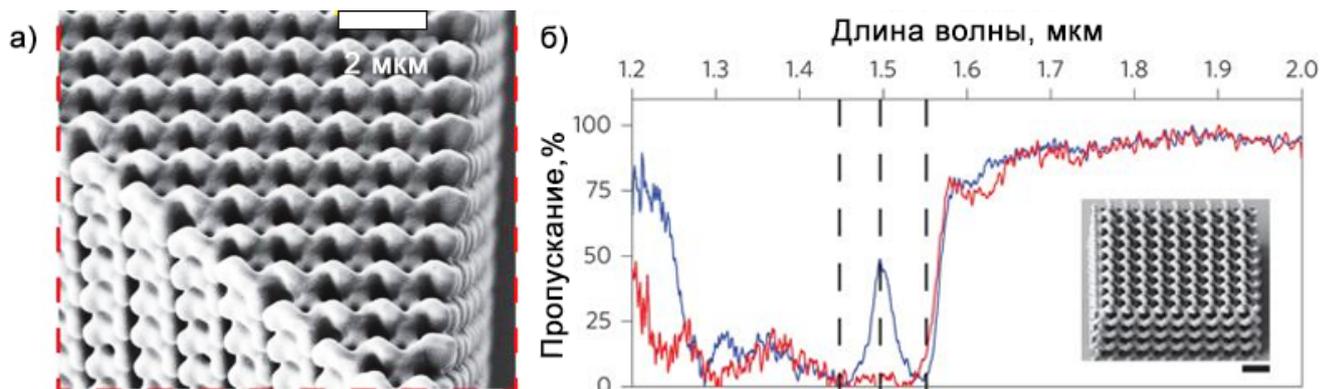


Рисунок 1.3 — Метаматериал, изготовленный по технологии двухфотонной полимеризации. а) РЭМ-изображение фрагмента структуры, б) Измеренный спектр пропускания. Изображение из работы [41]

создания трехмерных метаматериалов является двухфотонная лазерная литография (Selective Laser Etching (SLE), Two-Photon Polymerization). Используя данный метод, удалось получить объемную полимерную структуру, обладающую заметной селективностью пропускания инфракрасного света круговых поляризаций [41] (Рис. 1.3). Двулучевая объемная полимеризация допускает изготовление сложных объектов, однако, данный подход имеет точность на уровне сотен нанометров, что недостаточно для изготовления оптически однородных материалов с периодом меньшим длины волны света по причине пространственного разрешения получаемых структур. Основное ограничение такого метода связано с дифракционным пределом [42].

Метод напыления при малом угле по отношению к поверхности образца (англ., Glancing angle deposition, GLAD) показал свою эффективность при

формировании винтовых диэлектрических структур [43], покрытых металлическими наночастицами. Это позволило изготовить элементы хиральной формы и получить заметный оптический отклик, но существенное поглощение света на наночастицах и рассеяние вследствие пространственной неупорядоченности привели к существенному росту потерь световой энергии и малой прозрачности. Полученные данным методом 3D хиральные наноструктуры обладают заметным круговым дихроизмом порядка нескольких градусов и существенным коэффициентом экстинкции. Изготавливая схожим методом винтовые структуры в благородных металлах также можно добиться высоких показателей наблюдаемой оптической хиральности, однако, до 90% световой энергии оказывается поглощенным [44]. Использование технологии литографии сфокусированным ионным лучом с переменным временем травления позволяет решить проблему формирования трёхмерного рельефа на поверхности образца в наномасштабе. С одной стороны, данный подход имеет необходимое для нанофабрикации пространственное разрешение. С другой – методика позволяет изготавливать трехмерные элементы сложной формы, в том числе хиральные, за счет заданной модуляции дозы облучения образца лучом ионов в каждой отдельной точке (варьирование времени экспозиции, обозначаемого также “dwell time”). То есть, метод фокусированного ионного пучка (ФИП) с использованием изменяемого времени экспозиции позволяет осуществлять контролируемую обработку поверхности образца, и изготавливать трехмерные наноструктуры [45; 46], обеспечивает возможность изготовления оптических наноструктур, обладающих большими значениями кругового дихроизма и оптического вращения, а также гигантской нелинейностью [4; 47]. Основным технологическим преимуществом ФИП является возможность напрямую создавать трехмерные объекты в субмикронном масштабе, что достижимо только поэтапно другими методами.

1.3.1 Электронная литография

Электронная литография представляет эффективный способ изготовления наноструктур с использованием фоторезиста-полимера (полиметилметакрилат (ПММА), водород-силсесквиоксан (HSQ) и аналогов), чувствительного к облучению сфокусированным электронным пучком. В основе технологического процесса лежит разрыв под действием электронного пучка межмолекулярных связей фоторезиста, характерная энергия разрыва которых составляет 10 эВ [48; 49]. Электронный пучок в РЭМ может быть, как правило, сфокусирован для травления с разрешением до 10 нм [50], а при ряде условий до 5 нм [51–53] (Рис. 1.4).

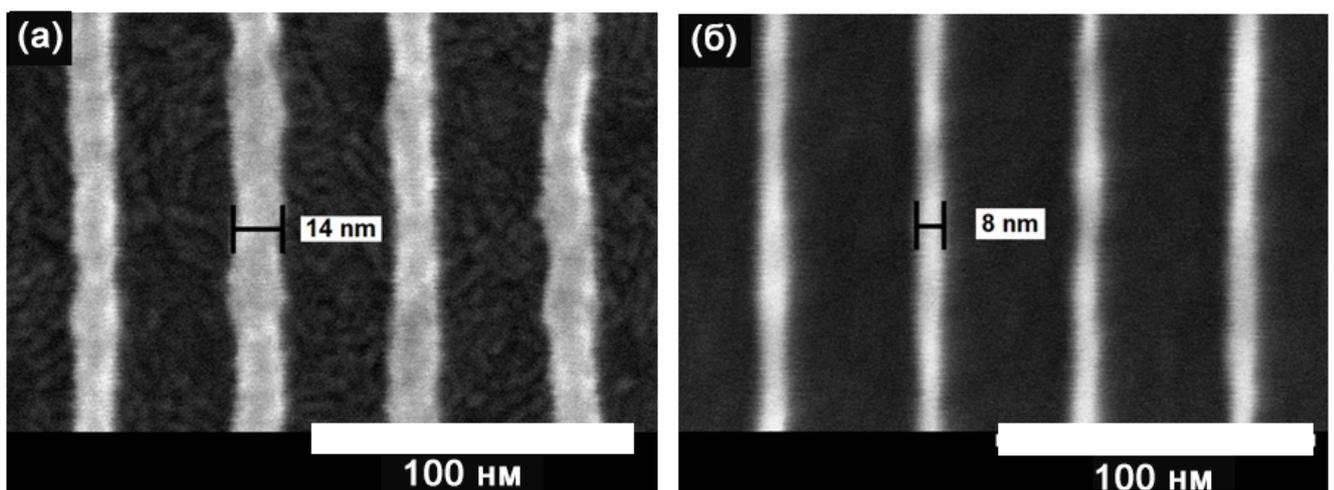


Рисунок 1.4 — РЭМ-изображение фрагмента двух наноструктур в виде щелевых массивов различной скважности, изготовленных по технологии электронной литографии: а) Структура с шириной щели 14 нм, б) Структура с шириной щели 8 нм. Изображение из работы [53]

К недостаткам метода можно отнести то, что разрешение зависит от применяемого в травлении фоторезиста. Прямое рассеяние электронов зависит от фоторезиста, что может привести к уменьшению разрешения травления. Обратно рассеянные электроны в материале подложки могут стать причиной дополнительной ”засветки” фоторезиста и, как следствие, снизить качество изготавливаемой структуры.

1.3.2 Литография наносферами

Литография наносферами (англ., Nanosphere lithography, (NSL)) была предложена как экономичный, но эффективный гибридный подход к изготовлению периодических фотонных наноструктур [54].

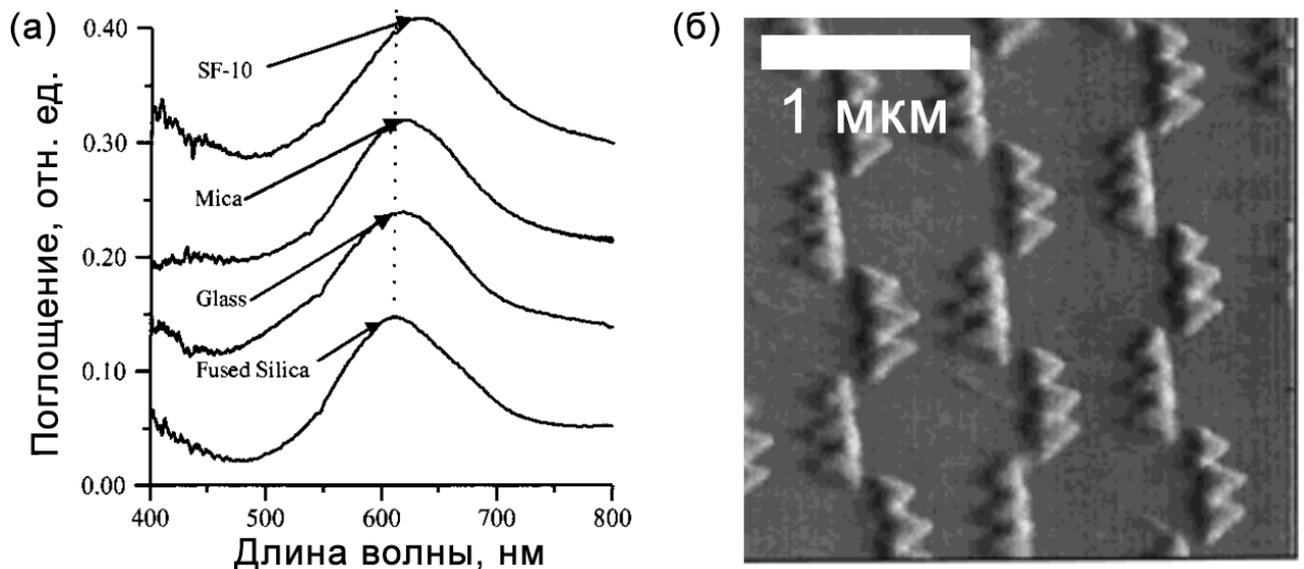


Рисунок 1.5 — Массив наноструктур, изготовленных методом литографии наносферами: а) Измеренный спектр поглощения для наноструктуры, б) АСМ-изображение рельефа поверхности образца. Изображение из работы [54]

Метод позволяет создавать различные по форме и физическим характеристикам массивы упорядоченных наночастиц благородных металлов в диапазоне от 20 нм до 1 мкм. Возможность регулировать размер наночастиц обеспечивает методике существенные преимущества по созданию фотонных наноструктур, свойства которых определяются геометрией и размерами наночастиц, образующих массив. В эксперименте использовались наночастицы серебра и проводились исследования влияния диэлектрического окружения плазмонный отклик наносистемы.

1.3.3 Коллоидная литография плазмонных нанокристаллов

Коллоидная литография позволяет создавать наноструктуры в виде массивов нанодисков, наноотверстий и нанокольцев путем абсорбции частиц полистирола подложкой образца за счет сил электростатического взаимодействия [55]. Для управления расстоянием между образующимися наносферами и их размером, применяется изменяемая концентрация электролита коллоидного раствора [56]. Главным отличием коллоидной литографии от литографии наносферами технологии является то, что коллоидные сферы не образуют монослой в гексагональной фазе (*hcp*) на подложке.

Существенным ограничением методов травления по маске из монослоев является гексагональное расположение наночастиц и невозможность однородно распределить наночастицы различного размера по поверхности подложки и обеспечить регулярность структурных элементов массива [57].

1.3.4 Технология фокусированного ионного пучка (ФИП)

В основе технологии ФИП лежит взаимодействие заряженных ионов с поверхностью твердого тела в виде каскадов столкновений. В современных двулучевых (*dual beam*) системах микроскопии применяются, как правило, жидкометаллические ионные источники [58]. В большинстве источников применяется галлий как источник ионов Ga^+ , так как температура плавления галлия сравнительно низкая 302.91 К (29.76 С) и при температурах до 1100 К (826.75 С) галлий обладает низким давлением пара и в то же время ионы галлия достаточно тяжелые для эффективного использования в ионном травлении. Электрическое поле вызывает эмиссию и формирует положительно заряженные ионы галлия из жидкого галлиевого конуса в источнике [59], а путем выбора различных

диафрагм, пучок может быть сфокусирован в соответствии с требуемыми параметрами травления. В ряде случаев, программное обеспечение двулучевых систем позволяет контролировать такие параметры как дозу облучения, перекрытие пучка, время экспозиции в точке (dwell time), а также основные параметры работы в режиме ФИП – ток (1 пА – 60 нА) и ускоряющее напряжение (500 В – 30 кВ). Таким образом, используя механизм выбора диафрагм для ФИП и подбирая параметры травления, возможно настроить ионный пучок для изготовления наноструктур с высоким разрешением (радиус закругления отдельных элементов порядка 5 нм). Также важным условием успешного изготовления наноструктур сложных форм является высокий вакуум в камере (до 10^{-7} мбар), а также стабильное расположение образца внутри камеры и отсутствие заряда на рабочей поверхности образца. Основные параметры РЭМ для травления ФИП можно условно разделить на несколько групп, зависящих от поставленной задачи [60].

1. Сканирование

- а) Порядок сканирования
- б) Порядок травления

2. Параметры пучка

- а) Тип источника ионов (галлий, гелий и др.)
- б) Энергия ионов
- в) Ионный ток
- г) Размер пучка

3. Управление пучком

- а) Время экспозиции ФИП (Dwell time)
- б) Пересечение зон облучения (Beam overlapping)
- в) Время прерывания облучения

Для GIS-систем (англ., системы подачи газа):

- 1. Вещество прекурсора и, в частности, присутствие углерода в веществе прекурсора $C_9H_{16}Pt$ влияет на контаминацию образца, что является

критическим для изготовления оптически активных наноструктур для плазмоники.

2. Положение трубки подачи газа GIS определяет равномерность осаждения металла из вещества прекурсора.

Преимуществом современных двулучевых микроскопов является многофункциональное управляющее программное обеспечение, которое обеспечивает создание условий, необходимых для изготовления метаматериалов, использующих особенности физических взаимодействий в нанометровом масштабе. Во-первых, возможность настраивать параметры пучка реализована на языке XML в виде файла установок (application file). Файл непосредственно доступен для редактирования на управляющем компьютере. В системе предусмотрено наличие предустановленных шаблонов для работы с различными материалами и предварительно настроенных геометрических шаблонов (линия, круг, прямоугольник и различные многоугольники). Дополнительно доступен режим контроля ионного пучка по шаблонам Bitmap (черно-белое растровое изображение, в котором каждый пиксель соответствует одному из двух цветов, которые сопоставлены с временем экспозиции по заводской шкале).

Во-вторых, предусмотрен режим управления ФИП с помощью управляющих шаблонов stream file. Программируемые цифровые шаблоны записываются в ASCII формате в текстовый файл, который при вызове в ПО микроскопа задает координаты травления пучком одного пиксела и время экспозиции. Также, файл содержит информацию о количестве точек и числе повторных выполнений операций шаблона травления (loop). При выборе режима травления с использованием цифрового шаблона требуется предварительный расчет координат x, y, z , а также различные настройки: времени прерывания облучения (refresh time), системы подачи газа прекурсора (в случае напыления с прекурсором), дозы облучения ионами. Величина дозы облучения на единицу объема особенно важна для контроля излучения, получаемого образцом в процессе травления [21]. Информация о дозе облучения ионами галлия, в частности, играет важную роль при обработке структур кремний-на-сапфире (КНС) (англ., silicon-on-sapphire) и

кремний-на-изоляторе (КНИ) (англ., silicon-on-insulator). Оптимальный выбор дозы важен и при изготовлении оптических метаматериалов с использованием ФИП [61; 62].

Данные массива чисел в файле передаются системой управления микроскопом в цифро-аналоговый преобразователь для последующего управления ФИП. Использование программируемых цифровых шаблонов наряду с правильно настроенными файлами установок позволяет значительно расширить заводские возможности двулучевого микроскопа за счет прецизионного контроля пучка. Контроль за временем экспозиции и порядком травления обеспечивает новый технологический уровень работы с различными материалами в нанометровом диапазоне.

На сегодняшний день, двулучевые системы представляют собой не только высокотехнологичный аналитический инструмент, но также позволяют осуществлять анализ и обработку широкого спектра материалов. Переключение между двумя источниками (электронный луч и ионный) позволяет достичь прецизионного контроля травления слоёв материала в субмикронных масштабах за счет получения РЭМ-изображений при изготовлении наноструктуры, а применение электронного и фокусированного ионного пучков на коротком рабочем отрезке до образца позволяет проводить исследования с высоким пространственным разрешением.

1.3.5 Изготовление наноструктур методом ФИП

Особый интерес представляет управление процессом изготовления наноструктур в тонких слоях благородных металлов, диэлектриках и полупроводниках. Изготовление больших массивов наноструктур для получения требуемых характеристик метаматериалов, в частности — оптических, зависит от ряда факторов, включая пространственное разрешение, требуемую форму элементов

метаматериала и их размер, а также взаимодействие ионного пучка с поверхностью образца, глубину проникновения ионов, переосаждение материала образца [63]. Точность изготовления напрямую зависит от диаметра ионного пучка [64] и, как следствие, приводит к увеличению времени обработки поверхности материала. Применение структурированных материалов лежит в областях молекулярной электроники [65], для изготовления био- и химических сенсоров [66], задачах наногидродинамики [67; 68] и нанoeлектромеханических системах (НЭМС) [68; 69]. В последнее десятилетие все больший интерес проявляется к изготовлению массивов наноструктур сложной формы и метаматериалов. Нанопоры — одна из наиболее простых форм, доступных для изготовления ФИП шаблонами, формируются отдельные цилиндрические отверстия или каналы в материале образца размером от 1 до 100 нм [70]. Наиболее предпочтительным является твердый материал образца в качестве основы для изготовления таких наноструктур, поскольку стабильность работы таких наноструктур, например, в оптике, зависит непосредственно от микрогеометрии и формы каждого элемента, из которых сформирована структура всего массива. Для изготовления нанопор используется и электронная литография, однако, именно применение ФИП как подхода прямого изготовления (direct writing) [71] показало высокую эффективность для изготовления массивов нанопор в тонких пленках [72]. Также, совершенствование методов высокоточной ФИП литографии имеет высокую практическую ценность при обработке кремниевых ваферов, поскольку требуется контроль за фокусировкой ионного пучка. Поэтому для изготовления отдельных нанопор или массивов нанопор, ФИП является предпочтительным методом, поскольку позволяет проконтролировать как расстояние между отдельными элементами, так и геометрию элементов массива. Процесс формирования нанопор можно условно разделить на два шага. Первый шаг — создание цифрового шаблона травления материала образца. Второй шаг — изготовление наноструктуры в виде массива элементов. При изготовлении массивов наноструктур, цифровой шаблон позволяет автоматизировать однотипные операции

управления ФИП и повысить точность изготовления наноструктуры при больших временах травления. Ток ионного пучка является ключевым параметром в рассматриваемой задаче: по мере увеличения тока будет уменьшаться время травления структуры. Напротив, выбор меньшего тока означает меньшую апертуру и диаметр зонда. То есть, увеличение времени травления наноструктуры может существенно повлиять на качество изготавливаемого массива и его физические свойства, так как с увеличением времени травления более заметно влияние дрейфа. При травлении глубоких пор (например, диаметром менее 100 нм и глубиной порядка 100 нм при токе 0.1 нА) проявляется другой значимый негативный фактор – переосаждение материала образца (англ., redeposition), что накладывает ограничения на форму и размеры отдельных элементов. Переосаждение отрицательно влияет на качество нанофабрикации и выражается в искажении формы изготавливаемого элемента.

1.3.6 Изготовление наноструктур трехмерной формы методами ФИП

Одним из наиболее перспективных современных направлений ФИП-технологий является создание трехмерных наноструктур сложных форм как непосредственно травлением, так и осаждением материала прекурсора при облучении электронным пучком, что открывает новые возможности изготовления перестраиваемых и нелинейных метаматериалов [73]. Наиболее эффективным подходом к изготовлению наноструктур сложной геометрической формы показала именно технология ФИП. Была доказана важная роль точности травления в процессе нанофабрикации структур, изготовленных в биметаллических пластинах на основе вольфрама и серебра по технологии ФИП прямого травления без повторов хода ионного луча [74]. Как следствие, выбор параметров травления ФИП и, соответственно, точность изготовления наноструктур определяет воспроизводимость экспериментальных результатов, полученных с использованием

оптическими метаматериалами. На сегодняшний день методы включают как аддитивное, так и субтрактивное наноструктурирование материалов с использованием ФИП: для непосредственного травления наноструктур в материале образца (milling) – создание гибридных материалов в биметаллических пластинах [74], ФИП травление по маске (ion-assisted etching) – изготовление фотонных кристаллов [75], напыление с прекурсором под действием ионного пучка (FIBID) – для изготовления компактных датчиков давления [76]. Так, в 2008 г. в журнале Nature были опубликованы результаты изготовления с помощью ФИП трехмерного оптического метаматериала с отрицательным показателем преломления [77]. Характерно, что трехмерные метаматериалы, функционирующие в микроволновом и терагерцовом диапазоне уже существовали к тому моменту и активно применялись в различных задачах [78; 79]. Однако изготовление 3D-метаматериалов, работающих в видимом диапазоне представляло сложную задачу, прежде всего из-за ограничений в пространственном разрешении ФИП и диссипации энергии в металлах [80]. Появление отработанной ФИП-технологии изготовления материалов со сложной трехмерной структурой открыло новые перспективы создания суперлинз и приборов оптического туннелирования (волноводы с наполнением из материалов с околонулевым значением ϵ (Epsilon-near-zero materials)) [81]. В работе [47] была исследована гибридная наноструктура SHR (split-hole resonator), изготовленная с использованием технологии ФИП. В наноструктуре была реализована высокая эффективность нелинейных процессов генерации третьей гармоники (ГТГ) и многофотонной люминесценции (порядка единицы для единичной наноструктуры) и рекордно высокая чувствительность к поляризации излучения. Наличие сильного плазмонного резонанса наноструктуры вида SHR позволяет создавать нанолокализованные эффективные источники ГТГ. Структура характеризуется особой геометрической формой, обусловленной тем, что отверстие выполняет функцию резонатора, а заострение – концентратора на определенной длине волны.

1.3.7 ЭП- и ФИП- индуцированное осаждение (FIBID, EBID)

Следует упомянуть сравнительно новый, но уже зарекомендовавший себя как перспективный метод с использованием системы GIS и ФИП/ЭП. Технологии осаждения, индуцированного электронным (англ., Electron beam induced deposition EBID) и ионным пучками (англ., Focused ion beam induced deposition FIBID). Методика представляет собой химическое парофазное осаждение углерода и молекул газа прекурсора под действием электронного (EBID) или ионного пучка (FIBID). Метод EBID был впервые предложен для изготовления углеродных пленок путем осаждения углерода на поверхность кремниевой подложки из смеси газов H_2 и CH_4 под действием электронного пучка с ускоряющим напряжением 10 кВ в течение 10 часов для обработки поверхности 1 мкм^2 [82]. Развитие технологий ФИП и использования шаблонов травления обеспечило более высокую эффективность метода в приложении к созданию наноструктур, а также выявило проблемы и ограничения данного метода. Было показано, что изготовление массивов наноструктур с высоким аспектным соотношением (например, наподобие вискеро́в высотой до 500 нм и толщиной до 50 нм) с периодом порядка высоты наноструктур, приводило к нарушению регулярности формы отдельных элементов массива [83]. На сегодняшний день не существует единого мнения о всех физических предпосылках искажений геометрии таких наноструктур. Рост в высоту и утолщение наноструктуры при использовании метода EBID реализуется программно за счет изменения параметра прерывания пучка, его перекрытия, а также при выборе материала прекурсора и параметров системы GIS (скорость потока и положение трубки подачи газа прекурсора) [84]. Как следствие, вторичные электроны вызывают дополнительное осаждение материала в окрестности координаты фокусировки электронного луча, где. Облучение в заданной точке способно спровоцировать искажение формы элементов (в том числе за счет Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий) и «припаивание» материалом прекурсора одного элемента наноструктуры к другому, нарушая

тем самым порядок и регулярность расположения элементов в массиве. Это может приводить как к положительным, так и отрицательным характеристикам наносистемы в зависимости от назначения [85]. Понижение электрического сопротивления элементов может быть использовано в элементах микроэлектроники. Однако, например, в контексте применения такого массива для задач современной фотоники, получаемый в результате спайки двух элементов радиус закругления будет затруднять возбуждение локализованных плазмонных резонансов. Для индуцированного осаждения также применяется сфокусированный ионный пучок, который используется в методе FIBID, примененном для изготовления датчиков Холла с осаждением углерода и кобальта в разных пропорциях из молекул прекурсора $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ [86]. Технология позже была применена в работе по изготовлению кластеров геликоидов (наноразмерных спиралей с хиральной формой), предложенных в работе [87] (Рис. 1.6). Исследовались и оптические характеристики массива наноструктур на подложке из гетероструктур GaN, AlGaN и SiO_2 – коэффициент поглощения и круговой дихроизм [88].

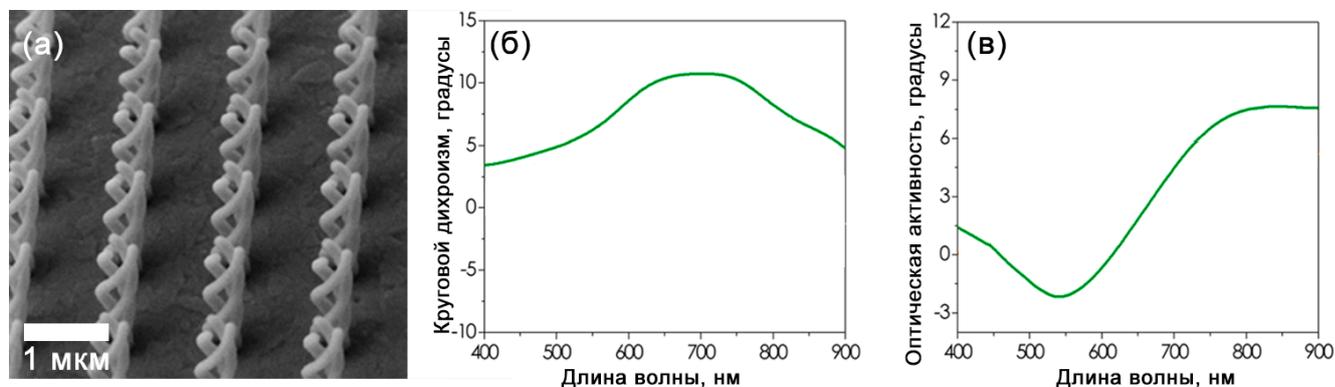


Рисунок 1.6 — Массив хиральных наноструктур из платины, изготовленных методом FIBID: а) РЭМ-изображение наноструктуры под углом 52° , б) Измеренный круговой дихроизм, в) Измеренная оптическая активность.

Изображение из работы [87]

Авторы отмечают, что полученные наноструктуры состояли из углерода, платины и галлия, так как в процессе осаждения в наноструктуры имплантировался галлий под действием ФИП. Структурная неоднородность изготовленных методом FIBID геликоидов не позволила достичь экстремальных показателей

кругового дихроизма при высоком оптическом пропускании массива. Проблема имплантации галлия, характерная для FIBID, является его существенным недостатком при нанофабрикации фотонных метаматериалов и значительно ограничивает функционал применения изготовленных по этой технологии наносистем в оптике.

1.4 Проблемы изготовления наноструктур ФИП-методом

Уменьшение масштаба изготавливаемых наноструктур и высокие требования к таким оптическим материалам, выражающиеся в измеряемых оптических характеристиках (например, пропускание и оптическая активность), требует высокой точности прибора на этапе изготовления. Поскольку размер ионного пучка имеет конечную величину, до которой он может быть сфокусирован, возникает ряд ограничений, которые необходимо устранить для успешной реализации поставленной технологической задачи.

1.4.1 Имплантация галлия

При травлении ионами галлия полупроводников происходит явление, известное как имплантация ионов. Как следствие – серьезное ухудшение электрических свойств материала за счет нарушения кристаллической структуры полупроводника. Кремниевые технологии развиваются интенсивно в течение последних 50 лет и явление достаточно хорошо изучено и зависит от величины дозы ионного облучения [89]. На сегодняшний день, проблема имплантированного галлия не стала менее актуальной по причине использования некоторых полупроводников в качестве исходной конструкции для изготовления сложных оптических наноструктур и в настоящее время нет однозначных представлений

о механизме оптических потерь в обработанном ФИП кремнии. Повреждение приповерхностного слоя ионами галлия представляет для оптических метаматериалов не меньшую проблему, чем для микроэлектроники. Масштаб макроскопических изменений в полупроводнике после облучения фокусированным ионным пучком с ускоряющим напряжением до 30 кВ сопоставим с размерами отдельных структурных элементов, формирующих метаматериал. Для 30 кВ ФИП толщина нарушенного слоя в кремнии составляет порядка 20-30 нм для облучения с дозой 2.3×10^{16} [ионов / см^2] [90]. Первые аморфизованные кластеры в кремнии образуются уже при дозе облучения 10^{14} [ионов / см^2], а при дозе 2×10^{16} [ионов / см^2] происходит образование аморфизованного слоя кремния толщиной 65 нм. Для используемого режима травления в двулучевом микроскопе (ускоряющее напряжение 30 кВ, ток 0,1 нА, диаметр пучка 30 нм, время экспозиции 4,6 мсек) в рассматриваемом эксперименте доза составляет порядка 1×10^{17} [ионов / см^2], при которой в результате обработки ФИП образуется нарушенный слой толщиной более 60 нм. Последние исследования также показывают, что нагревание кремния при температуре 800 °С в течение 60 минут позволяет снизить потери поглощения в видимом диапазоне, так как при относительно высоких температурах, атомы галлия мигрируют на поверхность образца и сформированный поверхностный слой может быть удален с помощью ультразвуковой чистки при температуре выше температуры плавления галлия 29.8 °С . Экспериментально показано, что величина оптических потерь уменьшается в пределах 1 дБ/мкм при снижении дозы с 1×10^{18} до 1×10^{16} [ионов / см^2]. Появление разнородных по структуре слоев после использования ФИП в кремнии отрицательно сказывается на оптических характеристиках материала. В настоящее время нет четких представлений о механизме оптических потерь в обработанном ФИП кремнии. Осаждение металлического галлия в кремнии происходит при дозах свыше 1×10^{14} [ионов / см^2], что могло бы объяснить значительные оптические потери, однако, наблюдается оптическое поглощение для меньших значений доз при которых галлий не обнаружен. Следует отметить,

что для образцов, приготовленных с помощью ФИП для диагностики методами просвечивающей микроскопии (толщина до 100 нм), величина нарушенного слоя существенно затрудняет исследование структуры образца. Ряд последних исследований показал, что нарушенный слой в кремнии представляет собой аморфный кремний, образующийся из кристаллического состояния под действием имплантации ионов галлия [91].

Одним из эффективных способов решения проблемы формирования нарушенных слоев в кремнии является его термическое окисление [92]. Существует ряд эффективных и отработанных математических моделей окисления кремния широко применяемых на практике в полупроводниковых технологиях. Аналитически взаимосвязь толщины оксида x_0 и времени окисления t описывается уравнением:

$$(A + 2x_0)dx_0 = Bdt \quad (1.1)$$

где:

$$A = 2D\left(\frac{1}{k_s} + \frac{1}{h}\right), B = 2D\frac{C^*}{N} \quad (1.2)$$

Широко применяются следующие модели:

Модель Дила-Гроува, описывающая формирование слоя оксида на поверхности материалов, в частности, кремния при производстве полупроводниковых приборов.

$$t + \tau = \frac{x_o^2 + x_i^2}{B} + \frac{x_o + x_i}{B/A} \quad (1.3)$$

$$\tau = \frac{x_i^2 + Ax_i}{B} \quad (1.4)$$

Для толщины оксида аналитическое выражение примет вид:

$$x_o = \frac{A}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4B}{A^2}(t + \tau)} - 1 \right) \quad (1.5)$$

Основным ограничением данной модели является некорректность её использования для описания процесса в поликристаллическом кремнии. Этому есть две основных причины: случайная ориентация граней кристалла p-Si

усложняет выбор значения постоянной величины для линейного участка реакции окисления. Кроме того, следует учитывать диффузию кислорода вдоль границ зёрен — поликристаллический кремний окисляется быстрее монокристаллического.

Модель Массуда [94] обеспечивает более точное описание начального этапа формирования оксида за счет введения дополнительных параметров и учесть быстрый временной характер образования оксида на начальном этапе отжига, дополняя тем самым модель Дила-Гроува:

$$\frac{dx_o}{dt} = \frac{B}{A + 2x_o} + C_1 e^{\left(-\frac{x_o}{L_1}\right)} + C_2 e^{\left(-\frac{x_o}{L_2}\right)} \quad (1.6)$$

Тогда, толщина слоя оксида по модели Массуда аналитически определяется в следующем виде:

$$x_o = \sqrt{\left(\frac{A}{2}\right)^2 + B \cdot t + M_1 \left[1 - e^{\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}\right] + M_0 \left[1 - e^{\left(-\frac{t}{\tau_2}\right)}\right] + M_0 - \frac{A}{2}} \quad (1.7)$$

Пороговым значением температуры является 350°C , при котором были зафиксирована трансформация аморфного кремния в поликристаллический. Модели взаимодействия ионов галлия с поверхностью образца были изложены в исследовании по численному моделированию процесса с помощью метода Монте-Карло [95]. Ранее, для ускоряющего напряжения 30 кВ были рассчитаны величины глубины внедрения имплантированных ионов галлия, распределение вакансий и примесей, среднеквадратичный разброс по пробегу ионов [96].

Ряд современных исследований также указывает на возможность применения йода для образования SiI_x соединений, компенсирующих имплантацию галлия при облучении в ходе кинетического травления ФИП. В частности, технология нашла эффективное применение при изготовлении волноводов в кремнии, а также при формировании ламелей для ПЭМ.

1.4.2 Переосаждение материала образца

Кинетическое травление за конечный промежуток времени в рамках ограниченного объема пучком конечного диаметра сопровождается переосаждением материала образца, которое сопровождает любой процесс обработки материала ФИП [97]. Особое внимание к проблеме переосаждения было вызвано изготовлением прецизионных микромеханических устройств [98]. Использование стандартных приемов травления по доступным шаблонам приводило к значительному искажению микрогеометрии изготавливаемых структур. В частности, было показано вторичное осаждение при последовательном травлении материала в заданной точке образца с заданными значениями тока и ускоряющего напряжения, получены оценки формы искажений в зависимости от указанных параметров ФИП, показаны различия между переосаждением на вертикальных стенках структур (параллельны направлению ионного пучка) и на глубине (плоскость, перпендикулярная ФИП).

Моделирование взаимодействия ионного луча с поверхностью образца и, как следствие, формирование рельефа под действием ФИП, также представляет отдельный класс задач требующих решения. Современные подходы позволяют учитывать параметры ФИП, такие как доза облучения и относительное смещение области облучения (beam overlap) для качественного прогнозирования топографии поверхности после воздействия ФИП [99].

1.5 Методы исследования метаматериалов

Сложность технологического процесса изготовления оптических метаматериалов на основе наноструктур сложной формы требует непрерывного контроля качества как самой структуры образца, так и наноструктуры в целом

по завершении процесса нанофабрикации. Таким образом, требуется получение и обработка информации об образце, его элементном составе, физико-химических и оптических свойствах, форме и геометрии изготовленной на нем наноструктуры. Современные комплексные методы исследования и измерения характеристик оптических метаматериалов включают как оптические методы измерения с помощью оптических микроскопов и эллипсометров, применение электронной оптики в РЭМ и ПЭМ, АСМ-диагностику, так и различные методы спектрального анализа, включающие РСМА (рентгеноспектральный микроанализ) с применением ЭДС (энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия).

Современные аналитические двулучевые РЭМ-установки характеризуются высоким пространственным разрешением (до 3 нм), высокими эксплуатационными характеристиками при работе с широким диапазоном материалов образцов, обеспечивают получение изображений с высоким контрастом за счет применения внутрилинзовых детекторов вторичных электронов. Как правило, в современных двулучевых микроскопах ускоряющее напряжение может быть установлено в пределах от 200 В до 30 кВ, для ФИП — от 500 В до 30 кВ. Выбор ионной диафрагмы обеспечивает выбор тока ионного пучка от 1 пА до 400 нА. Современные просвечивающие электронные микроскопы обеспечивают высокое разрешение в диапазоне ускоряющих напряжений от 60 до 300 кВ для двухмерного и трехмерного анализа образцов с достижением пространственного разрешения до уровня 50 пм. Установки рентгеновского микроанализа, которыми возможно оснащение приборов РЭМ, ПЭМ, обеспечивают определение элементного состава образца с построением карт распределения элементов в образце. EBSD-системы широко применяются для анализа моно- и поликристаллических материалов: методы дифракции обратно-отраженных электронов эффективны при исследовании морфологии материала образца, его дефектов, исследования зерен и распределения фаз [100].

1.5.1 Оптические измерения

Оптические измерения проводятся с использованием высокоточных спектральных эллипсометров широкого спектрального диапазона (от 200 нм до 2000 нм) с возможностью фокусировки пучка до 50 мкм практически на всем диапазоне длин волн. Эллипсометр позволяет измерять такие характеристики как оптическая активность, круговой дихроизм и коэффициент пропускания, а также при необходимости определять оптическую ось кристалла для изучения характеристик оптически активных метаматериалов. Спектроскопическая эллипсометрия позволяет изучать плазмонные резонансы на границах метал-диэлектрик. Также, данный метод обладает существенным преимуществом – измерение амплитудных и фазовых параметров, по которым можно определить диэлектрические функции и их зависимость от материала наноструктуры и, соответственно, измерить плазмонные характеристики изготовленной наносистемы [101].

1.5.2 РЭМ с применением внутрилинзовых детекторов

Современные электронные микроскопы, помимо стандартных детекторов Эверхарта-Торнли (ETD), оборудуются внутрилинзовыми и внутриколонными высокочувствительными детекторами вторичных и обратно-отраженных электронов (“FEI Trinity Detection System”), которые допускают одновременную регистрацию сигнала с четырех источников, включая сегментированный детектор:

1. T1 сегментированный внутрилинзовый нижний детектор
2. T2 верхний внутрилинзовый детектор
3. T3 внутриколонный выводимый детектор

Дополнительно, возможно использование сегментированного детектора DBS и детектора вторичных ионов ICE.

В случае использования T1, обеспечивается высокий топографический контраст. Преимущество использования внутрилинзового детектора T2 заключается в возможности приложения к образцу тормозящего потенциала (stage bias), что дает возможность регистрировать отбратноотраженные электроны и достигать высокого Z-контраста при небольшом рабочем отрезке (WD) 5-7 мм [102].

1.5.3 ПЭМ с применением рентгеноспектрального микроанализа

Исследование отдельных элементов наноструктур с использованием РЭМ представляет в ряде случаев большую сложность. В частности, если наноструктура изготовлена в тонкой металлической пленке из серебра на подложке из слюды или другого минерала, в результате заряда электронным пучком происходит интенсивная контаминация с нарушением геометрии наноструктуры и её плазмонных свойств [103]. При получении изображения в режиме с током 50 пА и ускоряющем напряжении 2 кВ, в структурах вида Split-hole resonator (SHR), может искажаться форма наноотверстия (выполняет функцию концентратора) и наноострия (резонатор). Как следствие, необратимо ухудшаются оптические свойства такой наноструктуры. Следует отметить, что РЭМ изображения не предоставляют достаточно информации о структуре материала и отдельных элементов, так как пространственное разрешение электронного микроскопа обусловлено энергией ускоренных электронов. Данные, полученные о кристаллической структуре материала образца после облучения ФИП дают возможность скорректировать режим изготовления наноструктуры. Современные просвечивающие электронные микроскопы позволяют проводить энерго-дисперсионный рентгеновский спектральный анализ (EDX). Исследование сложных

наноструктур с помощью ПЭМ позволяет проанализировать влияние структурных изменений материала образца и, как следствие, концентрацию свободных носителей заряда и диэлектрических параметров на возбуждение локализованных плазмонных резонансов [104]. С помощью ПЭМ были получены результаты, свидетельствующие о важной роли процесса возбуждения локализованных плазмонных резонансов в допированных кремниевых нанокристаллах. Результаты исследования оптических метаматериалов на основе нанокомпозитов Au-SiO₂ методами высокоразрешающей просвечивающей электронной микроскопии (ВРЭМ) (англ., HRTEM) позволили дать ответ на вопрос о связи формы спектров поглощения ТЕ- и ТМ-поляризованного света, характеристик плазмонных резонансов Ми [105] и формы, размеров и плотности распределения наночастиц в материале. Было установлено, что нанокомпозиты с высокой плотностью наночастиц обеспечивают широкополосное поглощение за счет возбуждения локализованных плазмонных резонансов в видимом диапазоне [106]. Особого внимания заслуживает направление исследований оптических наноструктур с использованием EDX [107]. Элементный анализ массивов хиральных металлических и диэлектрических наноструктур, полученных методом FIBID позволил объяснить низкие показатели экспериментально измеренного кругового дихроизма. Основной причиной экстремального поглощения в видимом диапазоне для подобных наноструктур является геометрическая анизотропия платиновых кристаллов и углеродная контаминация. Для гибридных хиральных оптических наноструктур, в основе работы которых лежат наночастицы золота и магния, характерна возможность перестройки режимов хиро-оптического отклика системы за счет управления концентрацией атомов водорода в метамолекулах. Важную роль в процессе также играет динамика изменения структуры магния [108]. Исследование перестраиваемых гибридных наноструктур и понимание процессов формирования плазмонных резонансов в динамике открывает широкие перспективы на создание новых высокочувствительных приборов, включая датчики концентрации молекул газа в воздухе.

1.6 Применение ФИП в задач АСМ диагностики наноструктур

Для исследования наноструктур сложной формы и повышения степени достоверности полученных результатов, требуется проведение прецизионной АСМ-реконструкции топографии поверхности и решение сопутствующих задач конволюции сигнала [109]. Используя bitmap-шаблоны и программируемые цифровые шаблоны травления, с помощью ФИП возможно регулировать форму изготавливаемых АСМ зондов. Последние исследования доказали эффективность применения ФИП-АСМ-зондов (англ., AFM FIB probes), адаптированных для решения отдельных задач изучения топографии поверхности наноструктур [110]. Двухлучевые микроскопы также эффективно используются для создания различных сложных модификаций АСМ зондов с помощью технологий E/FIBID (англ., Electron- / FIB- induced deposition). Принцип методики заключается в контролируемом осаждении металлов или неметаллов (молекул углерода, вольфрама, платины и т.д.) под действием электронного или ионного пучка из материала прекурсора, подаваемого в камеру микроскопа из GIS [111]. Использование модифицированных зондов доказало свою высокую эффективность в задачах атомно-силовой микроскопии критических размеров (англ., Critical Dimension Atomic Force Microscopy - CD-AFM). Полученные результаты дают возможность использовать ФИП-модифицированные зонды для экспресс-диагностики поверхности материалов и контроля технологических процессов в микро- и нано-электронике [112].

1.6.1 3D-реконструкция методами РЭМ и ФИП

Использование современных высокочувствительных детекторов в РЭМ, автоматизация процесса травления поверхности образца и регистрации РЭМ-изображений позволило выстроить новые подходы к изучению наноструктур в выбранном объеме. Высокочувствительные АСМ-методики исследования дают информацию только о топографии поверхности, доступной для контакта с АСМ-зондом. Использование ПЭМ в силу физических особенностей взаимодействия электронов с поверхностью, напротив, требует создания тончайших ламелей толщиной менее 40 нм для исследования приповерхностных слоев образца. Тем не менее, в процессе изготовления массивов периодических наноструктур сложной формы с особым порядком расположения элементов массива, требуется информация о как об отдельных фрагментах структуры, так и приповерхностном объеме. На сегодняшний день, эффективным способом получения такой информации является трехмерная РЭМ-нанотомография [113; 114]. Для успешной трехмерной реконструкции исследуемого объема, необходимо произвести последовательность действий, включающих работу с ФИП и электронным пучком. На поверхность верхнего слоя материала образца с помощью электронного пучка по шаблону напыляется слой платины для защиты от воздействия ФИП. Затем, в области вокруг назначенного объема с помощью ФИП вытравливаются каналы глубже интересующей области. Затем, производится серия последовательных срезов фокусированным ионным пучком с заданным шагом по всему объему исследуемого объема образца в пределах заданной области [115; 116]. Контроль за процессом производится с помощью встроенного программного обеспечения микроскопа, например, "Auto Slice and View" для приборов компании FEI. Полученная серия изображений требует дополнительной обработки для компенсации дрейфа образца и уточнения расположения изображений в серии, так как сам процесс регистрации всего стека РЭМ-изображений требует значительного времени (более одного часа). Выравнивание изображений происходит

по методу МНК [117; 118]. Полученные изображения в серии после выравнивания необходимо подвергнуть процедуре сегментации материалов. Процесс сегментации позволяет разделить контрастные области, отвечающие известным материалам образца и в дальнейшем использовать их для формирования отдельных объектов трехмерной модели. Существует ряд алгоритмов сегментации данных, зачастую, предоставляющих неоднозначный результат обработки РЭМ-изображений [119]. На сегодняшний день, адаптированный алгоритм пороговой сегментации по гистограммам Отсу [120] признан наиболее эффективным в сравнении с существующими аналогами [119; 121]. По завершении сегментации материалов, полученная трехмерная модель может быть использована как для численных расчетов параметров наноструктуры, а также непосредственно для контроля процесса изготовления структуры. Современные методики трехмерной ФИП-томографии позволяют получать информацию об исследуемом объеме наноструктуры. Однако, данный метод дополняет цепь методик исследования наноструктур с помощью РЭМ, ПЭМ и АСМ, но не заменяет их и носит в значительной мере характер качественного и эмпирического контроля за процессом нанофабрикации. Основными ограничениями метода трехмерной реконструкции с помощью РЭМ являются:

1. Ограничение пространственного разрешения при получении изображений в режиме РЭМ, при травлении ФИП в заданном режиме (параметры размера пучка ограничивают шаг шаблона травления) [122].
2. Точность пороговой сегментации материалов в процессе восстановления трехмерной структуры и построения трехмерных моделей обусловлена эффективностью алгоритмов обработки изображений и расположения изображений друг относительно друга в серии снимков [123].
3. При создании трехмерных моделей используется программное сглаживание рельефа поверхности материала, что вносит дополнительную погрешность восстановления истинного (реального) рельефа наноструктуры [124].

Поэтому, для эффективного решения задач восстановления трехмерной структуры образца методом ФИП-томографии [125; 126] используются многоступенчатые методики с использованием адаптивных алгоритмов пороговой сегментации по гистограммам и комбинации с другими методами для уточнения рельефа (в частности, с использованием АСМ-диагностики поверхности и ПЭМ) [127].

Глава 2. Изготовление фотонных наноструктур методом ФИП

2.1 Субмикронное профилирование поверхности методом ФИП

Фокусированный ионный пучок (ФИП) эффективно применяется для контролируемой обработки поверхности с заданным периодом для изготовления функциональных приборов в различных материалах образцов. В частности, для решения современных задач фотоники в области видимого светового диапазона, используются метаматериалы на основе обработанных регулярным образом поверхностей металлов, обладающих высокой проводимостью (золото, серебро, алюминий) и диэлектрической проницаемостью ϵ_i – функции пространственных координат, времени, напряженности электрического поля волны. На основе таких метаматериалов созданы эффективные приборы с использованием пассивных плазмонных элементов (волноводы, линзы и ряд других структур, включающих нелинейные среды), и активных (генераторы высших гармоник, плазмонные элементы магнитооптики и др.).

Задачи создания волноводов решаются существующими эффективными методами литографии, описанными в Главе 1. Однако достижение экстремальных значений оптических наблюдаемых в видимом диапазоне света, таких как оптическая активность и круговой дихроизм, требуют совершенствования технологических методик изготовления элементов для плазмоники в субмикронных масштабах.

В оптоэлектронике ФИП применяется с высокой эффективностью для создания компонентов с высоким качеством микрогеометрии (surface roughness). Использование современных двулучевых приборов также дает существенное преимущество за счет использования режима компенсации заряда при обработке непроводящих материалов с помощью ФИП.

2.2 Образцы для экспериментов

Для экспериментов по изготовлению фотонных наноструктур были использованы образцы из благородных металлов и полупроводников. Контаминация образцов (их загрязнение углеводородной пленкой) может значительно повлиять на эффективность изготавливаемых наноструктур и плазмонных характеристик отдельных образцов в частности. Значительно снижается оптическое пропускание в видимом диапазоне спектра и с течением времени может приводить к деградации формы изготовленных наноструктур. Для снижения загрязнения образца перед выполнением всех экспериментов с использованием РЭМ, ФИП и ПЭМ выполнена очистка поверхности от углерода в плазме аргон-кислород в установке Plasma Cleaner Model 1070 (Fischione, Inc.).

В экспериментах использовались следующие образцы (измеренные линейные размеры с помощью РЭМ здесь и далее носят оценочный характер, относительная погрешность этих измерений может составлять от 5% до 20% в зависимости от диапазона измерения):

1. Тонкие золотые пленки толщиной 200 нм на подложке из слюды. Образцы из монокристаллического золота были использованы для формирования тестовых наноструктур и проверки предельного разрешения при изготовлении единичных наноструктур в двулучевых микроскопах Helios 660, Scios. Важно отметить, что золото на подложке из слюды подвержено значительной контаминации под действием электронного пучка в РЭМ, особенно – при регистрации РЭМ изображений наноструктур, полученных на предельном разрешении прибора.
2. Тонкие серебряные пленки:
 - а) Свободноподвешенные серебряные пленки толщиной 270 нм, изготовленные путем напыления на водорастворимый кристалл бифталата калия $C_8H_5KO_4$, схема подготовки представлена на Рис. 2.2.

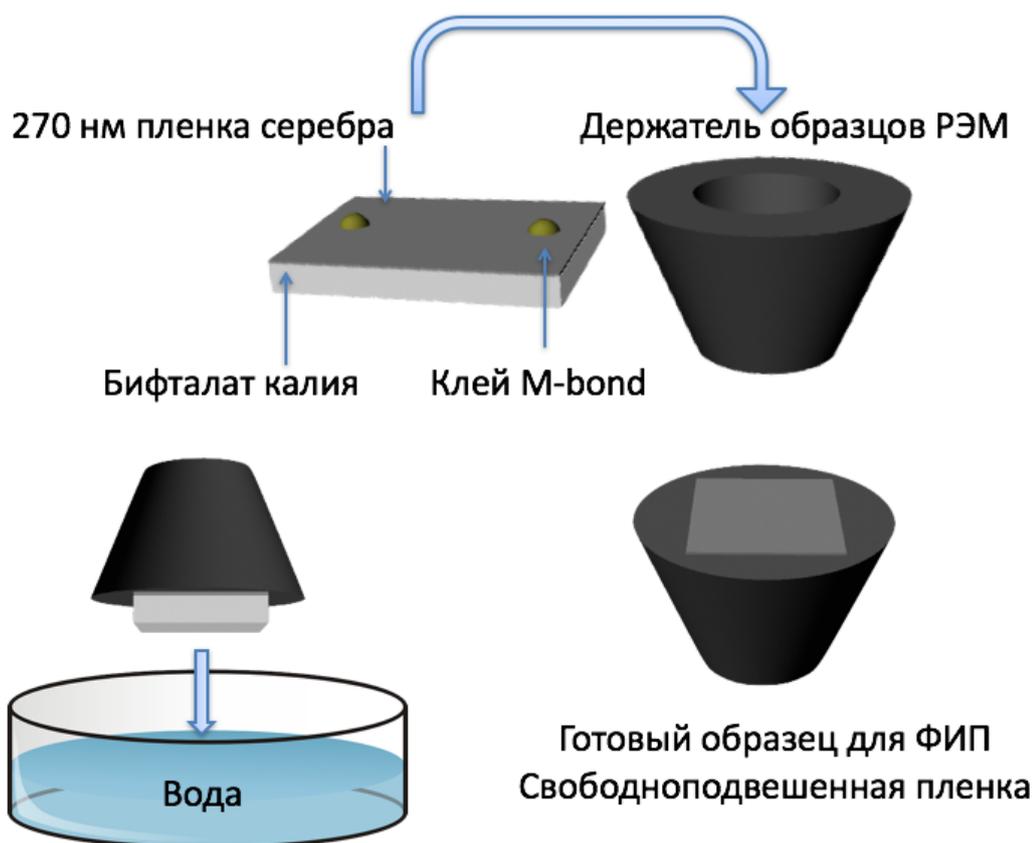


Рисунок 2.1 — Схема подготовки образцов с свободноподвешенными пленками серебра для последующей обработки ФИП

- б) Серебряные пленки толщиной 260 нм, напыленные на подложку в мембране из SiO_2 толщиной 40 нм (Ted Pella, Inc.). Использование тонких пленок серебра на стеклянных подложках на мембранах обеспечило формирование наноструктур, более устойчивых к механическим деформациям, в отличие от свободноподвешенных аналогов.
3. Эпитаксиальная структура кремний-на-сапфире (КНС), толщина монокристаллического кремния в которой составляет 300 нм. Использование кремниевых образцов для изготовления фотонных наноструктур позволяет получить более высокую добротность оптических резонансов в формируемых наноструктурах по сравнению с аналогами, изготовленными в тонких слоях благородных металлов. Для образцов КНС до очистки в плазме производилась очистка ацетоном в ультразвуковой ванне в течение 1 часа.

2.3 Формирование цифрового шаблона для структурирования материалов. Параметры ФИП.

Поле зрения (Field-of-view, т.е. экранное количество точек) в двулучевом микроскопе FEI Scios I составляет 4096×4096 пикселей. Пространственное разрешение в РЭМ, то есть минимальное расстояние между двумя отдельными точками, сигналы от которых можно разделить, зависит от выбранного ускоряющего напряжения ионной или электронной колонны, а также тока пучка (для ФИП – одной из доступных диафрагм). В настоящем исследовании при увеличении $5000\times$ в режиме Quad-view 4096×4096 пикселей соответствуют $60 \text{ мкм} \times 60 \text{ мкм}$, что соответствует $4,2 \text{ нм}$ для 1 пиксела. Здесь и далее полноэкранное увеличение соответствует выбранному режиму развертки для монитора с диагональю 23 дюйма.

Программное обеспечение используемого в настоящем исследовании двулучевого микроскопа FEI Scios (аналогично – FEI Helios 650, 660i) дает возможность применить встроенный графический программный модуль создания шаблонов травления (template pattern). Реализованы следующие предустановленные фигуры: линия, прямоугольник, круг, овал, многоугольники и загружаемые шаблоны из bitmap-файлов или потоковых файлов с расширением *.STR (далее – стрим-файлы). Для каждого из выше перечисленных шаблонов, кроме файлов bitmap и стрим-файла, доступен следующий выбор режимов травления ФИП:

1. Растровый – последовательное травление материала внутри области шаблона, начало травления – от любой выбранной стороны фигуры к противоположной. Ионный пучок проходит ”строки” фигуры в соответствии с параметрами пучка (перекрытие или сдвиг) до окончания травления (Рис 2.2 (а)).
2. Концентрический – последовательное травление материала ионами от краев шаблона к его центру или от центра к краям шаблона. ПО

микроскопа автоматически выбирает параметры пучка или задаются пользователем (Рис 2.2 (б)).

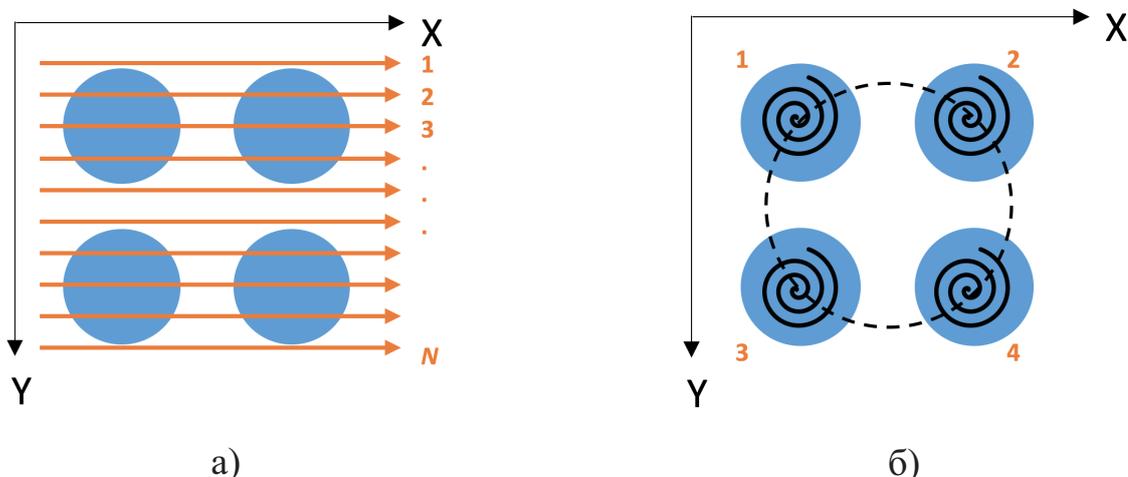


Рисунок 2.2 — Схема изготовления цилиндрических отверстий с помощью ФИП: а) растровый режим, б) концентрический режим

Травление по заданному шаблону обладает рядом существенных преимуществ перед встроенными фигурами и их возможными комбинациями, что обеспечивает более качественное воспроизведение наноструктуры по подготовленной модели и, как следствие, формирование методом ФИП трехмерных объектов.

Во-первых, стандартные шаблоны не обеспечивают точное воспроизведение наноструктуры по модели. Некоторые элементы наноструктуры невозможно изготовить путем последовательной комбинации стандартных шаблонов.

Во-вторых, в ряде приборов затруднен или отсутствует функционал создания массива элементов для травления. Порядок изготовления отдельных элементов особенно важен на больших временах травления наноструктур, когда форма массива может искажаться вследствие заряда поверхности образца или дрейфа.

В третьих, ряд исследований указывает на необходимость коррекции хода ионного пучка при изготовлении на предельных разрешениях приборов [128; 129]. В таком случае, отсутствие по-пиксельного определения значения времени экспозиции при обработке сфокусированным ионным пучком (*dwelltime*) уменьшает качество изготовления наноструктуры.

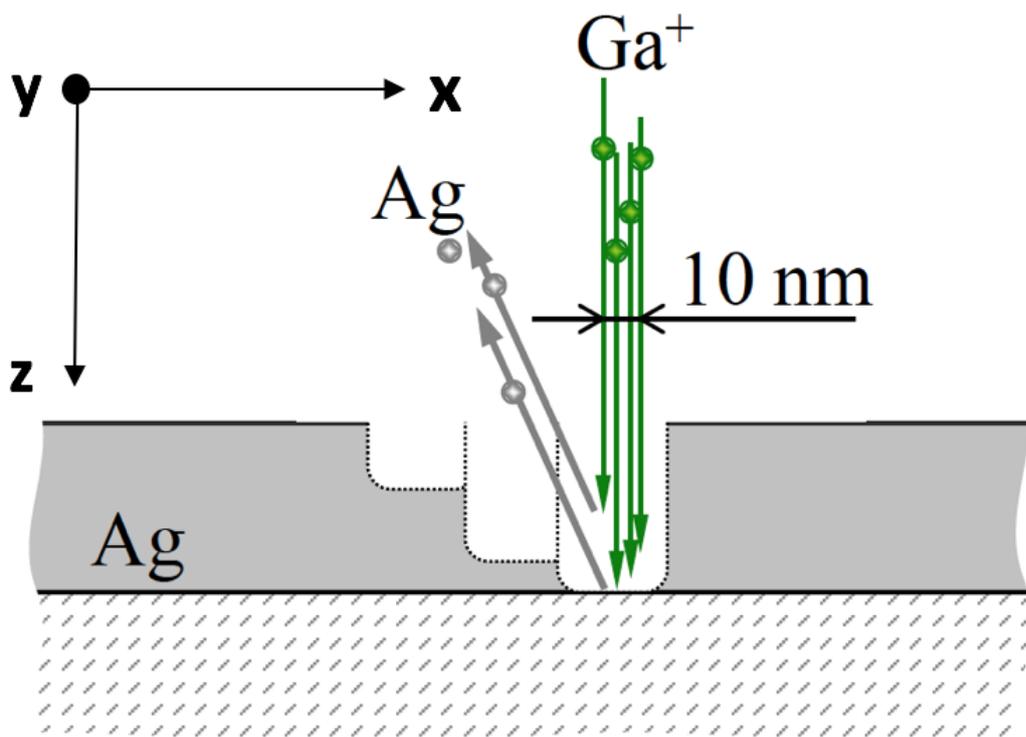


Рисунок 2.3 — Схема обработки поверхности серебра фокусированным ионным пучком

Большинство современных двулучевых микроскопов допускает загрузку и использование программируемых цифровых шаблонов для определения координат точек траектории x, y, z фокусированного ионного пучка и времени экспозиции *dwelltime* (в качестве координаты z) в течение которого происходит облучение в данной точке (Рис. 2.3). Результатом использования таких шаблонов является создание периодических и непериодических трехмерных наноструктур сложной формы с использованием предельно допустимого прибором высокого пространственного разрешения. В данной работе расширяются возможности контролируемого травления ФИП в задачах изготовления объемных наноструктур в субмикронном масштабе и впервые предложен метод изготовления трехмерных хиральных наноструктур методом ФИП по программируемым цифровым шаблонам. Предложено для повышения качества изготовления и усложнения формы изготавливаемых наноструктур использовать цифровые шаблоны, генерируемые специально скриптами в среде MATLAB, специально подготовленными для решения поставленных в настоящем исследовании задач [130; 131].

Пример использования цифрового шаблона для структурирования поверхности монокристаллической золотой пленки толщиной порядка 100 нм на подложке из слюды приведен на Рис. 2.4, на котором представлены изготовленные тестовые гибридные наноструктуры, состоящие из нанотверстий диаметром 200 нм и nanoострий, обладающих различными углами раствора $\simeq 36^\circ$ и $\simeq 100^\circ$, радиусами закругления неоднородностей до 10 нм. Форма изготовленных наноструктур обуславливается тем, что отверстие выполняет функцию резонатора, а заострение – концентратора на определенной длине волны [47]. Для формирования наноструктур на предельно высоких разрешениях ионной колоны определены следующие параметры ФИП: ток $I_{ion} = 7$ пА и ускоряющее напряжение $U = 30$ кВ при увеличении 300000 х.

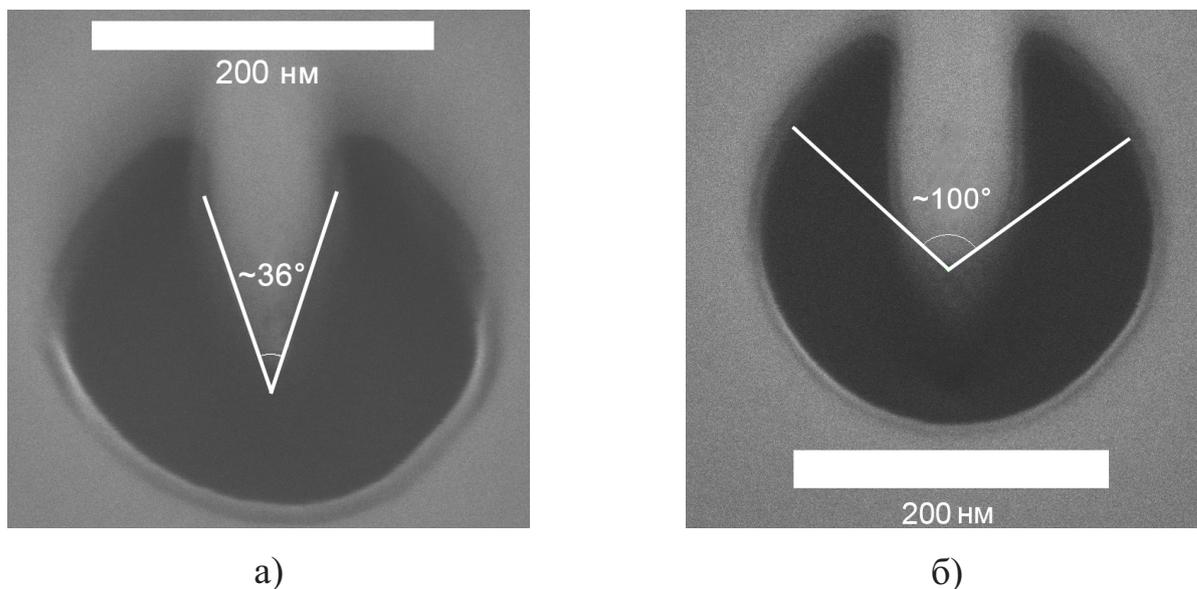
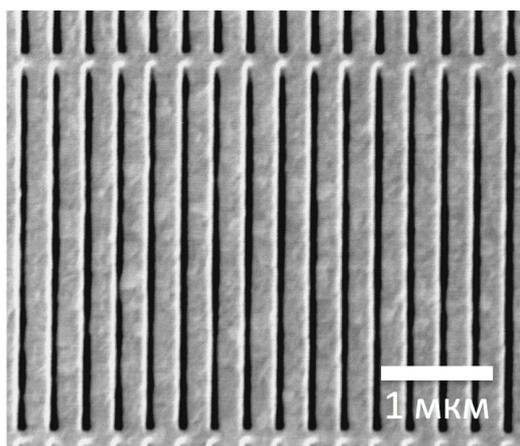


Рисунок 2.4 – РЭМ изображения наноструктур с центральными элементами, имеющими различные углы раствора: а) $\simeq 36^\circ$, б) $\simeq 100^\circ$

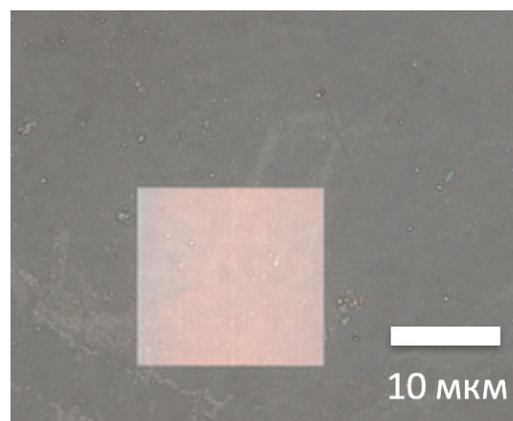
Таким образом, ионная литография методом ФИП с использованием программируемых цифровых шаблонов дает возможность устанавливать порядок травления элементов структуры, позволяет эффективно контролировать форму и геометрические параметры наноструктур и получать качественные образцы для оптических экспериментов.

2.4 Особенности изготовления периодических массивов наноструктур методом ФИП для задач фотоники

При изготовлении массивов процесс травления поверхности образца подвержен влиянию со стороны следующих существенных факторов: период наноструктуры должен быть меньше длины световой волны, чтобы исключить дифракцию. Оптическая диагностика таких наноструктур создает дополнительные ограничения на размер массива, поскольку при диагностике наноструктур используется пучок света конечного размера. Следует отметить, что использование ФИП также производится с учетом реального конечного диаметра ионного пучка при его фокусировке в соответствии с установленными на двулучевом микроскопе диафрагмами. В экспериментах ускоряющее напряжение составляет $U = 30$ кВ, что соответствует наиболее высокому разрешению прибора [132]. Для достижения минимальных возможных размеров сфокусированного пучка (beam spot size) для одного пикселя цифрового шаблона производится экспериментальное определение оптимального увеличения для травления ионами галлия, $10000 \times$ для $I = 0.1$ нА.



а)



б)

Рисунок 2.5 — Свобонеподвешенные щелевые массивы в тонкой серебрянной пленке толщиной 270 нм: а) РЭМ изображение фрагмента наноструктуры, б)

Оптическое изображение изготовленного массива

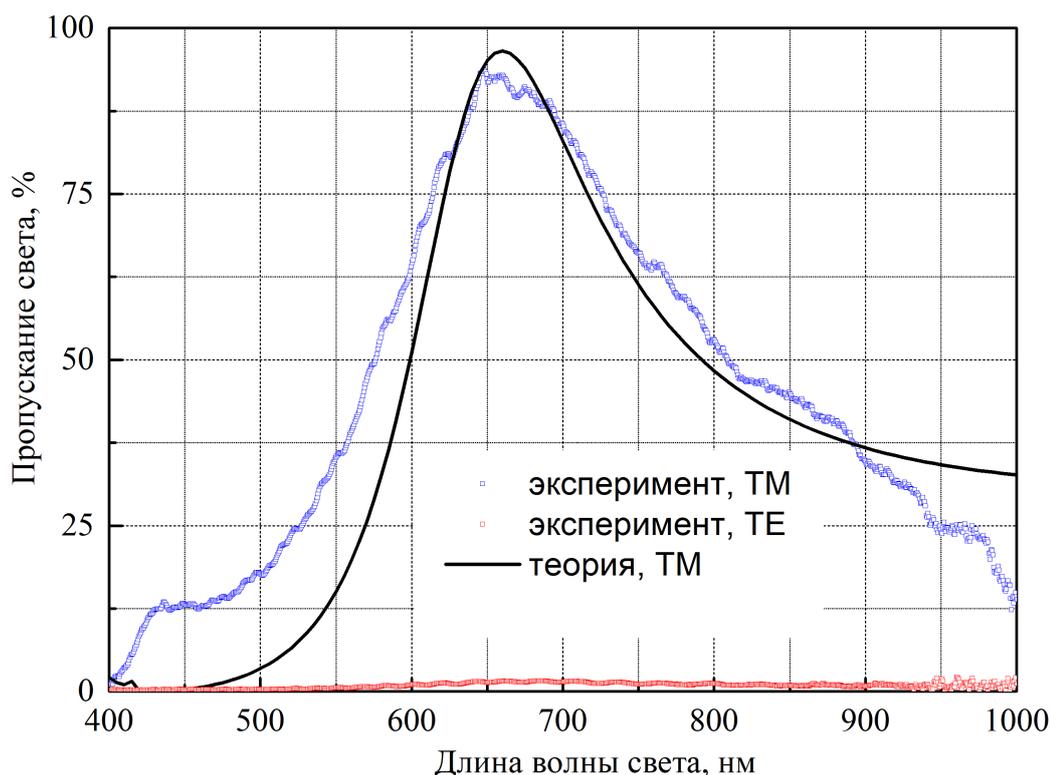


Рисунок 2.6 — Оптические спектры пропускания щелевых массивов представлены для ТЕ- и ТМ- поляризации падающей световой волны (красная и синяя линия, соответственно), теория – спектр представлен черной линией.

В тонкой серебряной пленке толщиной 270 нм по квадратном шаблону $30 \text{ мкм} \times 30 \text{ мкм}$ были изготовлены щелевые массивы, РЭМ изображение фрагмента массива представлено на Рис. 2.5 (а), на Рис. 2.5 (б) — оптическое изображение всей наноструктуры. Для предотвращения быстрой деградации формы наноструктуры были подготовлены специальные перемычки, поддерживающие щели.

Для изготовленных массивов определено оптическое пропускание в видимом диапазоне (Рис. 2.6) с использованием поляризационного микроскопа Olympus U-CTR 30-2 (измерения выполнены в лаборатории жидких кристаллов ИК РАН) и высокочувствительного оптоволоконного спектрометра (спектрофотометра для работы в ультрафиолетовом, видимом и ближнем инфракрасном диапазонах от 220 до 2500 нм). Для нормирования оптических спектров также

были изготовлены квадратные отверстия с размерами подготовленных массивов $30 \text{ мкм} \times 30 \text{ мкм}$. Таким образом, спектры пропускания здесь и далее, в других экспериментах в рамках настоящего исследования, есть отношение интенсивности прошедшего света через массивы к интенсивности света, прошедшего через референтное окно тех же размеров. Оптическая диагностика представлена на Рис. 2.6 — массив обладает высоким уровнем пропускания для ТМ-поляризации падающей волны (вектор электрического поля перпендикулярен плоскости щели в массиве) и достигает экстремальных значений на уровне 90%. При этом пропускание для ТЕ-поляризации остается на уровне 2%.

Для сравнения, в щелевых массивах, изготовленных в серебряных пленках на стеклянной подложке, значения пропускания света достигают лишь 50% от расчетных. Причину изменения значений в таких пределах можно отнести к большей прозрачности свободноповешенных наноструктур ввиду полного удаления материала таких пленок при их локальной обработке методом ФИП по цифровому шаблону. Следует отметить, что экстремальные значения пропускания хорошо согласуются с численными расчетами по теории собственных мод для волноводов. Полученные результаты свидетельствуют о применимости изготовленных массивов для задач наноплазмоники и фотоники.

2.5 Изготовление хиральных трехмерных наноструктур по цифровым шаблонам.

Для изготовления трехмерных хиральных фотонных наноструктур в тонких серебряных пленках требуются предварительно подготовленные цифровые шаблоны. Каждый цифровой шаблон может быть сгенерирован в соответствии с трехмерной моделью-прототипом, которая создается при помощи программного обеспечения "Autodesk Maya". Заданная в модели форма структуры программируется на языке MATLAB для последующей генерации цифрового шаблона

[A1-A2]. Условная схема изготовления наноструктуры представлена на Рис. 2.7.

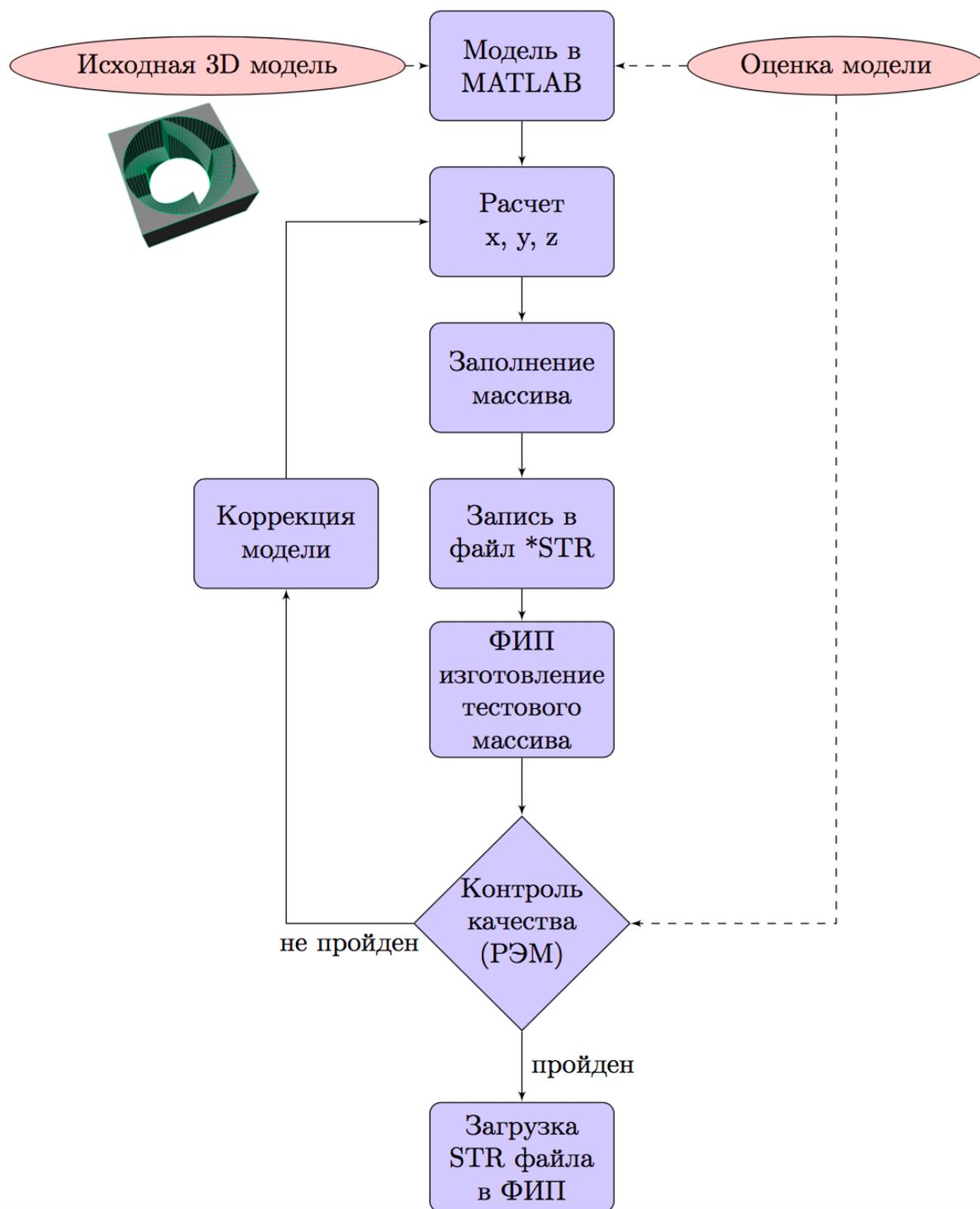


Рисунок 2.7 — Блок-схема процесса формирования шаблонов для изготовления периодических трехмерных наноструктур хиральной формы

На начальном этапе выполняется последовательное заполнение массива шаблона подготовленными единичными элементами. Цифровой шаблон записывается в виде файла формата *.STR и загружается в дулучевой микроскоп. По завершении этого этапа производится контролируемое изготовление наноструктуры в

выбранном образце. Цифровой шаблон для изготовления периодических массивов хиральных наноструктур записывается в определенной последовательности с целью снижения переосаждения материала и дрейфа при продолжительном времени травления (более 90 мин). Например, каждый отдельный элемент структуры изготавливается пучком ФИП от центра шаблона к его краям, затем заполняются последовательно все строки такого шаблона. Шаблон позволяет также выбрать произвольную последовательность заполнения, что эффективно применяется для изготовления круговых массивов наноструктур. В этом случае элементы располагаются по кругу от центра массива к его краям.

Рассмотрим процесс программирования и использования шаблона массива хиральных трехмерных отверстий симметрии C_4 для травления в тонкой свободно подвешенной пленке из серебра толщиной 270 нм (по данным измерения на микроскопе FEI Scios). По результатам теоретических расчетов [133], регламентирующих форму наноструктуры, подготовленная трехмерная модель была запрограммирована в виде двух частей, составляющих единичную структуру Рис 2.8 (а). Геометрически хиральность каждого такого элемента задается углом поворота φ с шагом $\pi/2$ от 0 до 2π . Для удобства визуализации модели по точкам использована триангуляция Делоне [134].

Единичные структуры программно объединяются в единый массив, в котором задается порядок травления каждого элемента относительно предыдущего. Время экспозиции t_{dwt} измеряется в миллисекундах и изменяется программой по линейному закону как функция поворота угла φ и каждые $\pi n/2$, $n = 1, \dots, 4$ значение t_{dwt} принимает начальное значение, заданное пользователем микроскопа. Каждый отдельный элемент массива изготавливается от центра к краям структуры за счет изменения координат x, y для снижения переосаждения материала образца внутрь изготавливаемой наноструктуры, что особенно важно при работе с продолжительными временами травления массива (до 2 часов) при токе 0.1 нА и ускоряющем напряжении 30 кВ, что обеспечивает высокое разрешение за счет ускоряющего напряжения при оптимальном времени травления за счет выбора

диафрагмы, соответствующей току 0.1 нА. На (Рис 2.8 (б)) представлена реализация массива в тестовом режиме, который применяется для корректировки параметров ФИП. Цветовая шкала соответствует порядковому номеру, кото-

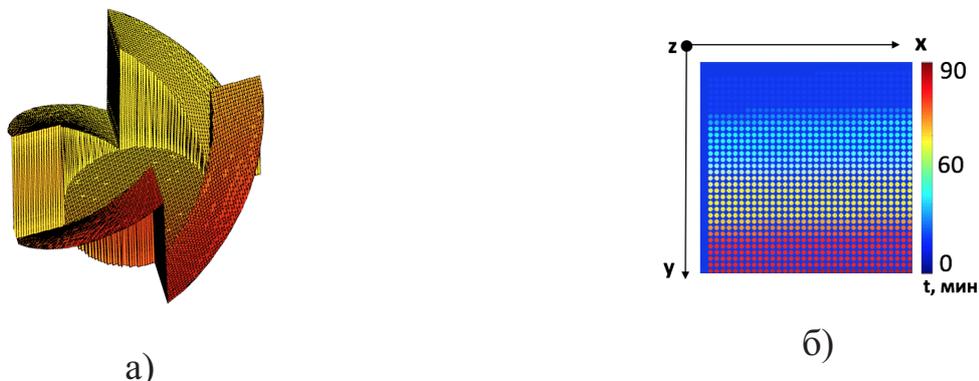


Рисунок 2.8 – Формирование шаблона для изготовления периодической наноструктуры а) 3D модель шаблона травления, б) Вид заполненного шаблона на экране микроскопа, цвет соответствует времени травления – от синего (первый элемент) к красному (последний элемент)

рый определяет очередность изготовления отдельного элемента массива. Таким образом, применяемый подход позволил существенно упростить изготовление наноструктур. Контроль качества изготовления наноструктуры с использованием тестового массива позволяет подобрать оптимальные режимы травления ФИП (ток, напряжение), а также установить время экспозиции t_{dwt} , соответствующее выбранному материалу образца. При программировании предполагается, что глубина пропорциональна заданному времени экспозиции $z \propto t_{dwt}$.

В ходе программирования шаблона требуется решить задачу оптимального пересчета декартовых координат в пиксели по правилу разложения условной траектории ионного пучка в растр. В качестве правила пересчета был выбран алгоритм построения окружности по средней точке (англ., midpoint circle) [134], доработанный для заполнения недостающих элементов при прорисовке концентрических окружностей. Отсутствие незаполненных пикселей в цифровом шаблоне позволяет более точно изготавливать массивы наноструктур, обладающих трехмерной геометрической формой, характеризующейся размерами отдельных элементов порядка 10 нм. Выбранное правило пересчета координат

в пиксели позволяет реализовать наиболее оптимальную стратегию литографии, заключающуюся в порядке травления каждой точки шаблона [А3].

Рассмотрим реализацию пересчета координат для шаблона на примере круга. Пусть траектория луча представлена окружностью, описываемой $f(x,y) = (x - x_c)^2 + (y - y_c)^2 - r^2$ и $f(x,y) = 0$. Тогда, в точке с координатами (x_k, y_k) следующий пиксел будет с координатами $(x_k + 1, y_k)$. При пересчете координат траектории ионного луча, соответствующая средняя точка задается как $p_k = f(x_k + 1, y_k - \frac{1}{2})$ (Рис. 2.9).

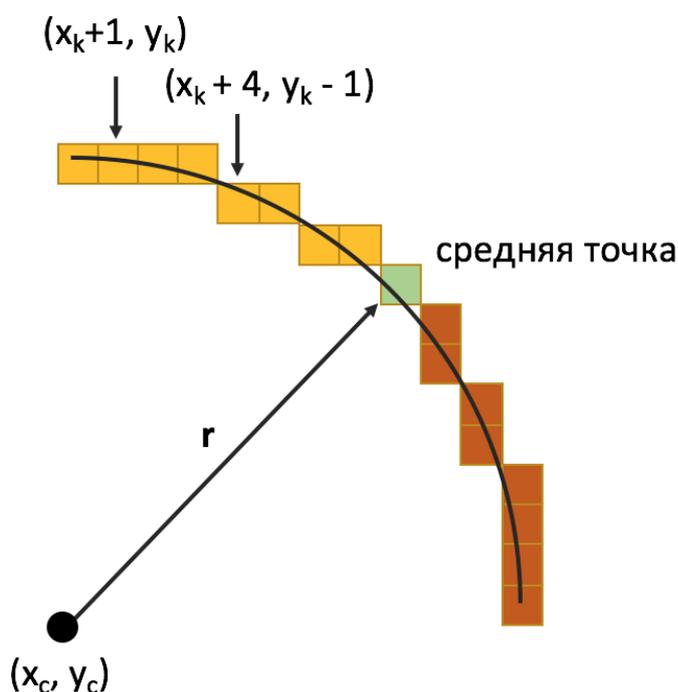


Рисунок 2.9 — Схема разложения в пиксельный растр траектории ионного луча

Подготовленный элемент записывается в массив общего шаблона, при этом центр каждого отдельного элемента размещается в узлах решетки выбранной конфигурации: квадратной решетки 4^4 или шестиугольной мозаики 6^3 .

Ключевыми преимуществами ФИП перед другими методами изготовления наноструктур являются высокое разрешение (до 5 нм), высокая стабильность в течение всего времени изготовления наноструктуры, возможность автоматизации процесса травления материала образца. Высокая скорость формирования топологического рисунка без применения фоторезистов. Технология применима для обработки различных материалов, ФИП также обеспечивает локальный

контроль процесса травления, что обеспечивается изменением доступных параметров фокусированного ионного пучка. Формирование наноструктур сложной формы методом ФИП при этом также сопряжено с необходимостью решения ряда технологических задач: достижение максимальной разрешающей способности прибора и воспроизводимости топологических характеристик наноструктур. Одним из эффективных способов преодоления перечисленных технологических ограничений является программирование шаблонов травления и контроль формы и размеров получаемых наноструктур с применением растровой и просвечивающей электронной микроскопии, а также методов трехмерной реконструкции с помощью РЭМ и ФИП.

Структурирование поверхности в субмикронных масштабах по заданному цифровому шаблону позволяет с высокой точностью формировать необходимый рельеф на поверхности образца, в том числе, хиральный. Однако по мере приближения к значениям предельного разрешения используемого оборудования, качество изготавливаемых наноструктур может значительно снизиться. Причиной этому является конечный диаметр ионного пучка галлия при его фокусировке электронной оптикой прибора. Таким образом, изготовление наноструктур сложной формы с отдельными неоднородностями размеров порядка диаметра ионного зонда (beam spot size) может приводить к заметным искажениям формы наноструктуры.

В образце тонкой серебряной пленки толщиной 260 нм на подложке SiO_2 толщиной 40 нм изготовлены единичные хиральные и не хиральные отверстия (Рис. 2.10, а)–з)). Единичные наноструктуры изготавливались по параметрам: с увеличением $300000\times$, при выбранном токе $I_{ion} = 50$ пА и ускоряющем напряжении $U_{ion} = 30$ кВ, диаметр шаблона одного элемента составил $d_{se} = 200$ рх. Использование травления ФИП по подготовленным стрим-файлам применимо для изготовления трехмерных хиральных наноструктур в материале образца [А4].

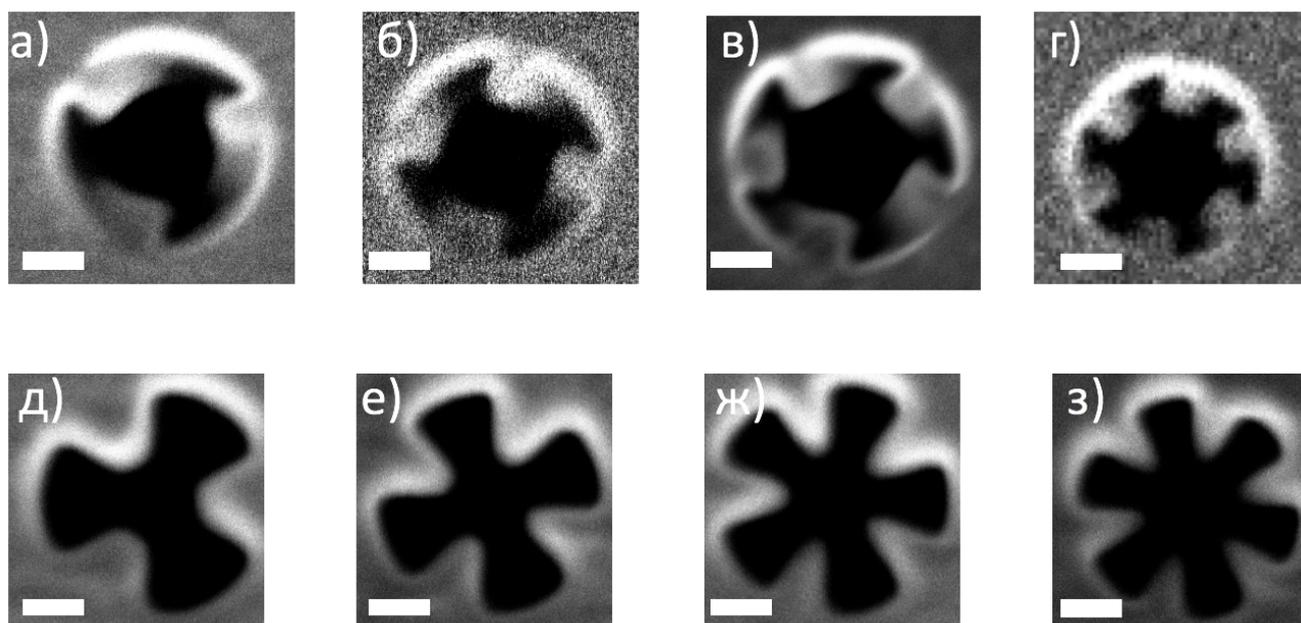


Рисунок 2.10 – Фрагменты РЭМ-изображений наноструктур (метка 100 нм).
Хиральные отверстия а) – г), нехиральные д) – з)

2.6 Краткие выводы к Главе 2

Для развития технологических возможностей метода травления ионным пучком было проведено изготовление единичных наноструктур на максимально возможном разрешении прибора FEI Scios. Использовались режимы работы прибора, обеспечивающие максимальную доступную точность профилирования поверхности (ускоряющее напряжение $U_{ion} = 30$ кВ, ток пучка $I_{ion} = 1.5$ пА, время экспозиции одного пикселя 0,5 мкс и увеличение 140000 x).

В серебряной пленке толщиной 260 нм были изготовлены единичные nanoотверстия сложной формы, с разной симметрией, хиральные и ахиральные. Наименьший масштаб деталей формы составил 10-20 нм, что практически совпадает с технологическим порогом используемой установки, заявленным изготовителем и обусловленным конечным диаметром ионного пучка. Следует отметить, что работа с единичными нанообъектами на большом увеличении существенно осложняется осаждением углерода (контаминация) под действием электронного луча при выполнении РЭМ-диагностики. Во избежание этого, РЭМ-изображения были получены в режиме быстрого сканирования.

Глава 3. Хиральные фотонные наноструктуры в тонких серебряных пленках

Для создания метаматериалов, применимых для решения задач современной фотоники в видимом спектре светового излучения, требуется осуществлять регулярное структурирование поверхности образца с заданным периодом Λ , меньшим длины волны λ , при этом размер каждого элемента, составляющего массив метаматериала, также должен быть изготовлен с размерами менее λ . В случае двумерных периодических массивов трехмерных наноструктур

3.1 Изготовление хиральные фотонных наноструктур в тонких свободноподвешенных пленках серебра

В свободноподвешенных серебряных мембранах и в тонких слоях золота на различных подложках с помощью двулучевого микроскопа Scios были изготовлены методом травления сфокусированным ионным пучком хиральные фотонные трехмерные наноструктуры с различной точечной симметрией.

Были изготовлены хиральные отверстия в свободноподвешенной серебряной пленке, размещенной над отверстием диаметром 1.5 мм специального держателя для использования в двулучевом микроскопе FEI Helios DualBeam. Пробные наноструктуры изготовлены с использованием тока 7 пА и ускоряющего напряжения 30 кВ. Траектория ионного пучка и время экспозиции в процессе изготовления определялись цифровым шаблоном, заранее подготовленном в соответствие с трехмерной моделью хирального отверстия для отдельных элементов (ячеек) изготавливаемого массива. Отдельный элемент массива выполнен в виде четырехзаходной спирали и обладает точечной симметрией C_4 (Рис. 3.3). Шаблон всего массива, состоящий из элементов выполнен в виде квадрата размером 72×72 элемента, размер изготовленной наноструктуры составил $27 \text{ мкм} \times 27 \text{ мкм}$ с периодом расположения элементов 375 нм.

Ячейки в шаблон записываются в определенной последовательности, чтобы избежать повторного напыления материала образца и дрейфа на больших временах травления, которое достигает при указанных параметрах ФИП 1 часа. Каждая отдельная ячейка структуры изготавливается от центра к краям, а затем такими отдельными элементами заполняются последовательно все строки шаблона. Для калибровки оптического эллипсометра в свободноподвешенной пленке было также изготовлено квадратное отверстие с размерами, идентичными размерам сформированного массива.

Изготовлены хиральные фотонные наноструктуры с симметрией C_3 , C_4 и C_6 с периодом 360 нм в серебряной пленке толщиной 260 нм на подложке из стекла. Предварительно подготовленные цифровые шаблоны травления формировались с различным шагом для изготовления внутренних элементов каждой ячейки массива с различной геометрией. Для точечной симметрии C_3 порядка шаг составил 60 градусов, для C_5 – 72 градуса, для C_4 - 45 градусов и для C_6 – 30 градусов. Выбор шага обусловлен необходимостью сохранения формы и симметричного расположения элементов отдельной ячейки шаблона. При этом, глубина определяется линейной функцией значения угла. Чем больше значение угла, тем продолжительнее время экспозиции *dwelltime* ионного пучка. Таким образом, для угла 0 градусов *dwelltime* равен нулю. При максимальном угле для каждого поворота одного элемента ячейки задается значение параметра *dwelltime*, соответствующее заданной максимально допустимой глубине травления. В Таблице 2 приведены различные значения основных параметров ФИП при изготовлении единичной хиральной наноструктуры симметрии C_4 диаметром 230 нм и массива 60 x 60 мкм, состоящего из единичных элементов той же симметрии.

Расстановка элементов внутри шаблона выполняется исходя из наибольшей возможной плотности упаковки элементов на плоскости, поскольку каждый элемент шаблона выполнен в форме круга и при этом необходимо получить максимальный отклик от всего массива при последующей оптической диагностике. Таким образом, каждый элемент 3 и 6 порядка симметрии располагается

Таблица 1 — Сравнительные характеристики изготовления единичной наноструктуры хиральной формы и массива наноструктур

Тип структуры	t , сек	I , нА	M , увеличение	d , пиксел
Единичная	6	0.015	70000	300
Массив	5040	1.5	10000	12

в вершине правильных шестиугольников (Рис. 3.1). Элементы 4 порядка точечной симметрии располагались в вершинах квадратной решетки (Рис. 3.2). Весь шаблон выполнен в виде круга с целью сохранения симметрии структуры.

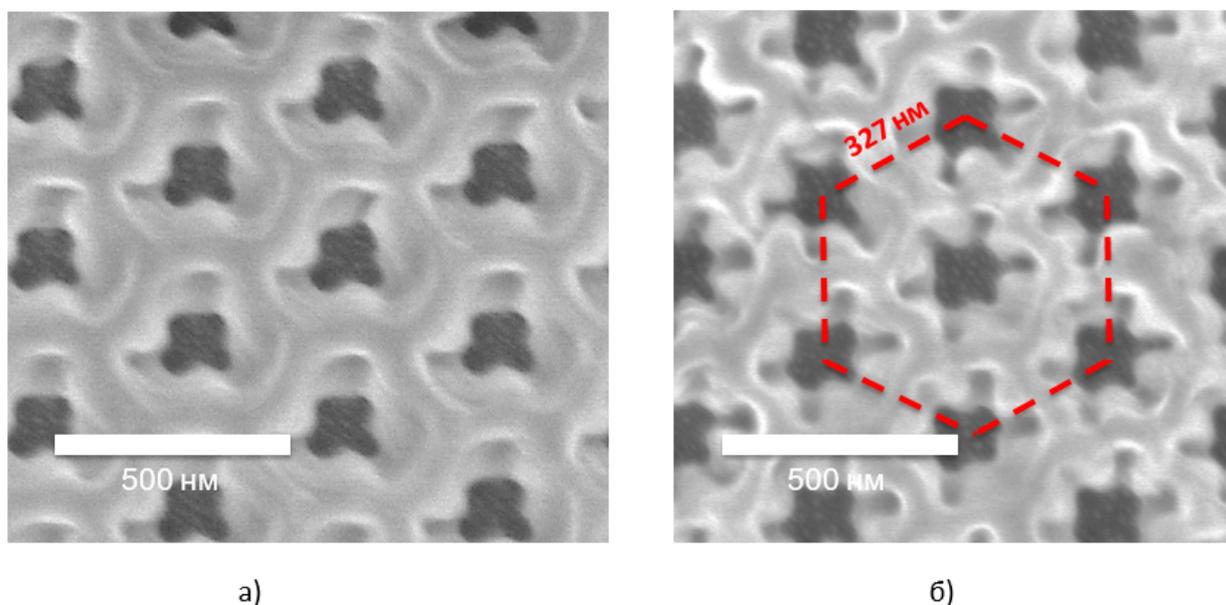


Рисунок 3.1 — Массивы хиральных наноструктур, изготовленные в пленке из серебра толщиной 260 нм на стеклянной подложке. Расположение центров элементов – в вершинах правильного шестиугольника (штрих-линия)

Методами РЭМ было установлено, что изготовление хиральных субмикронных субволновых наноструктур затруднен в поликристаллическом золоте. Точное воспроизведение трехмерной модели элемента массива наноструктур затрудняется при ионной литографии в тонкой пленке поликристалла по причине таких особенностей как текстура и шероховатость профиля. Для сравнения, на Рис. 3.4 приводится формирование единичной хиральной наноструктуры в монокристаллической (Рис. 3.3) и поликристаллической золотой пленке (Рис. 3.4).

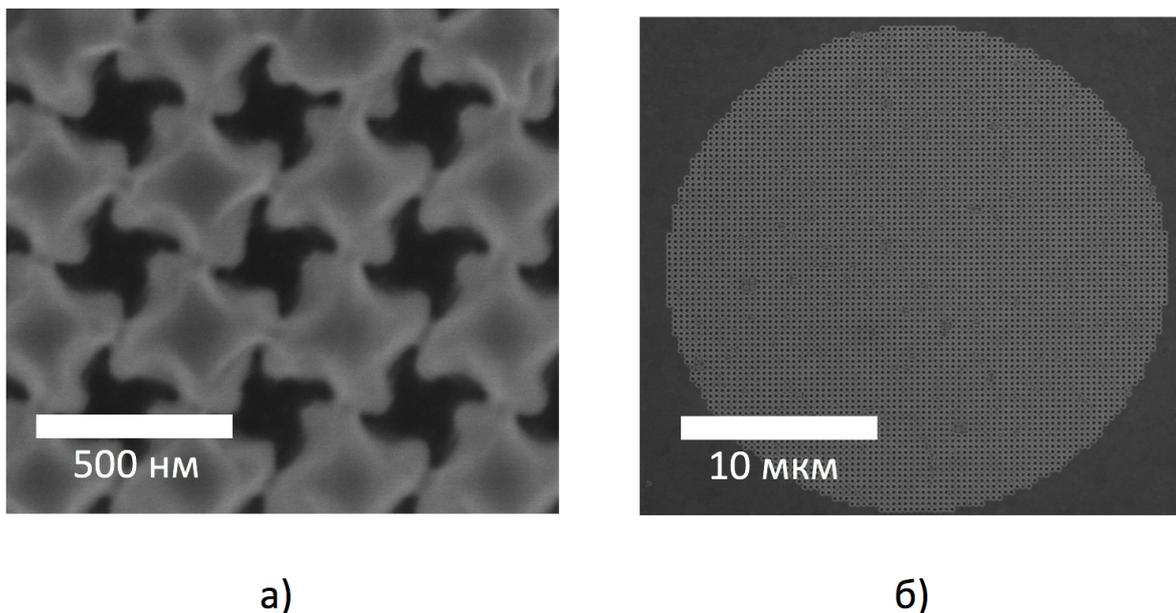


Рисунок 3.2 — Массивы хиральных наноструктур, изготовленные в пленке из серебра толщиной 260 нм на стеклянной подложке. Расположение центров элементов – в вершинах правильного шестиугольника (штрих-линия)

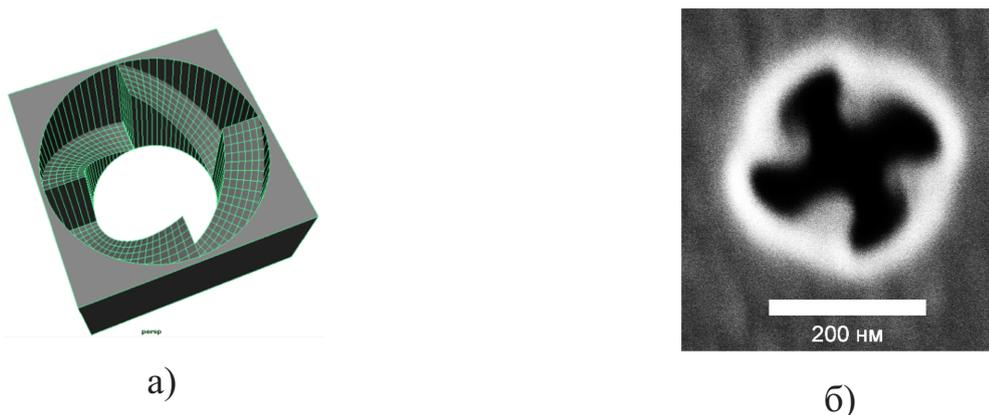


Рисунок 3.3 — Единичная 3D хиральная наноструктура диаметром 230 нм в монокристаллической золотой пленке толщиной 200 нм: а) 3D модель шаблона травления, б) РЭМ изображение

Задача повышения качества изготовления наноструктур методами ФИП является высокоприоритетной, поскольку именно высокая оптические характеристики метаматериалов представляют особую ценность для решения практических задач современной фотоники. Ионная литография с использованием программируемых цифровых шаблонов обеспечивает эффективное решение этой задачи путем установления порядка ионного травления: осуществляется



Рисунок 3.4 — Единичная 3D хиральная наноструктура диаметром 380 нм в поликристаллической золотой пленке толщиной 200 нм: а) 3D модель шаблона травления, б) РЭМ изображение

локальный контроль формы, размеров и взаимное расположение элементов наноструктуры, что существенно повышает качество изготавливаемых образцов для экспериментов в видимом диапазоне света.

3.2 Оптические характеристики хиральных фотонных наноструктур в тонких свободноподвешенных пленках серебра

Оптическая хиральность характеризуется двумя основными параметрами оптического отклика от наноструктуры: поворотом на угол Φ , определяемого как угол между вектором поляризации падающего света и главной осью эллипса поляризации прошедшего света; эллиптичностью Ψ , которая определяется как арктангенс отношения малой и большой осей эллипса поляризации. Последний параметр может быть приведен к круговому дихроизму:

$$D = \sin 2\Psi \quad (3.1)$$

Круговой дихроизм может быть представлен как функция амплитуды пропускания (t_L) и (t_R) света с круговой поляризацией:

$$D = \frac{(|t_R|^2 - |t_L|^2)}{(|t_R|^2 + |t_L|^2)} \quad (3.2)$$

Оптическое вращение Φ определяется как:

$$\Phi = \frac{\arg(t_R) - \arg(t_L)}{2} \quad (3.3)$$

Результаты оптической диагностики показали, что изготовленные хиральные наноструктуры в пленке из серебра обладают высокими показателями пропускания света в видимом диапазоне (Рис. 3.5).

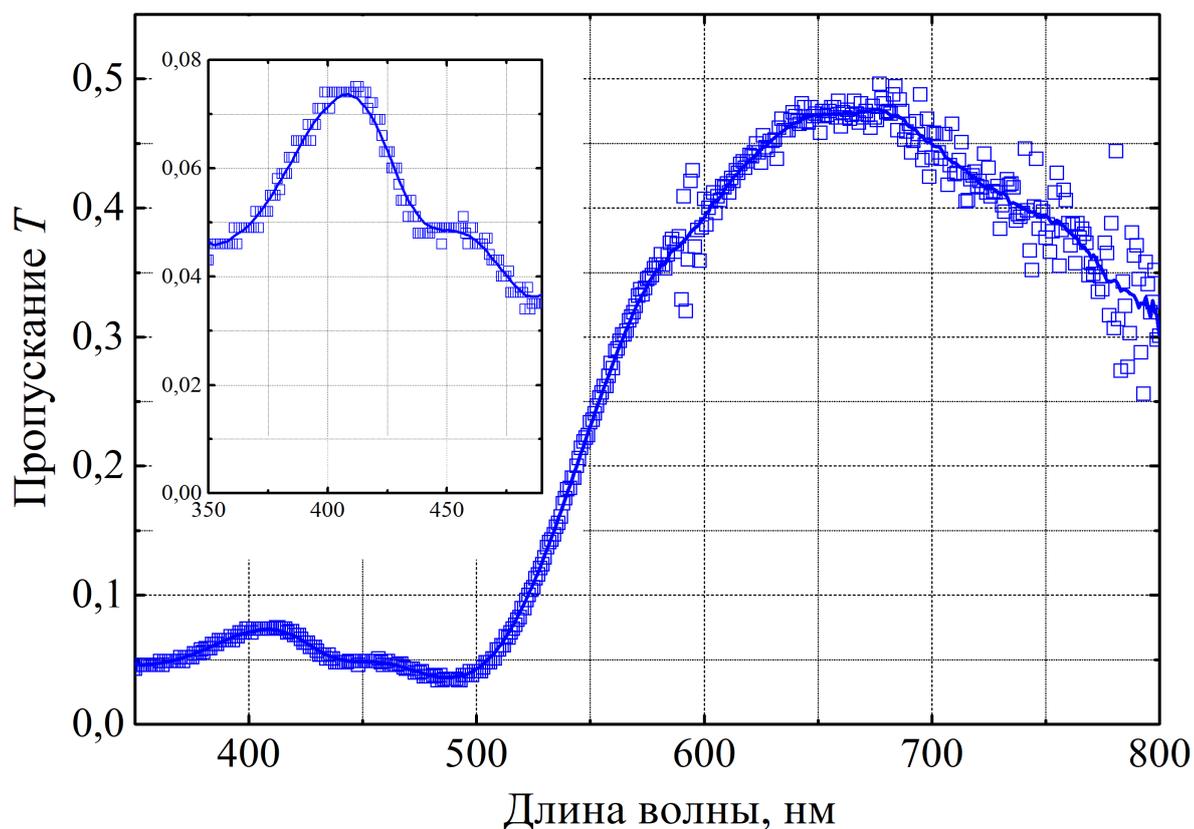


Рисунок 3.5 — Спектр пропускания (отн. ед.) для наноструктуры симметрии 4 порядка, изготовленной в пленке из серебра, вставка – увеличенный фрагмент для длин волн 350-500 нм

Эллипсометр позволяет проводить измерения для нормально падающего на структуру пучка света диаметром 100 мкм, размера, достаточного для изучения отдельных массивов, изготовленных с помощью ФИП. Измеренные спектры были нормированы по уровню пропускания квадратного отверстия, изготовленного в образце для калибровки эллипсометра. Оптические эксперименты с

наноструктурами в свободноподвешенной серебряной пленке показали низкую зависимость от поляризации падающего пучка и ориентации стороны нормального падения пучка света на наноструктуру.

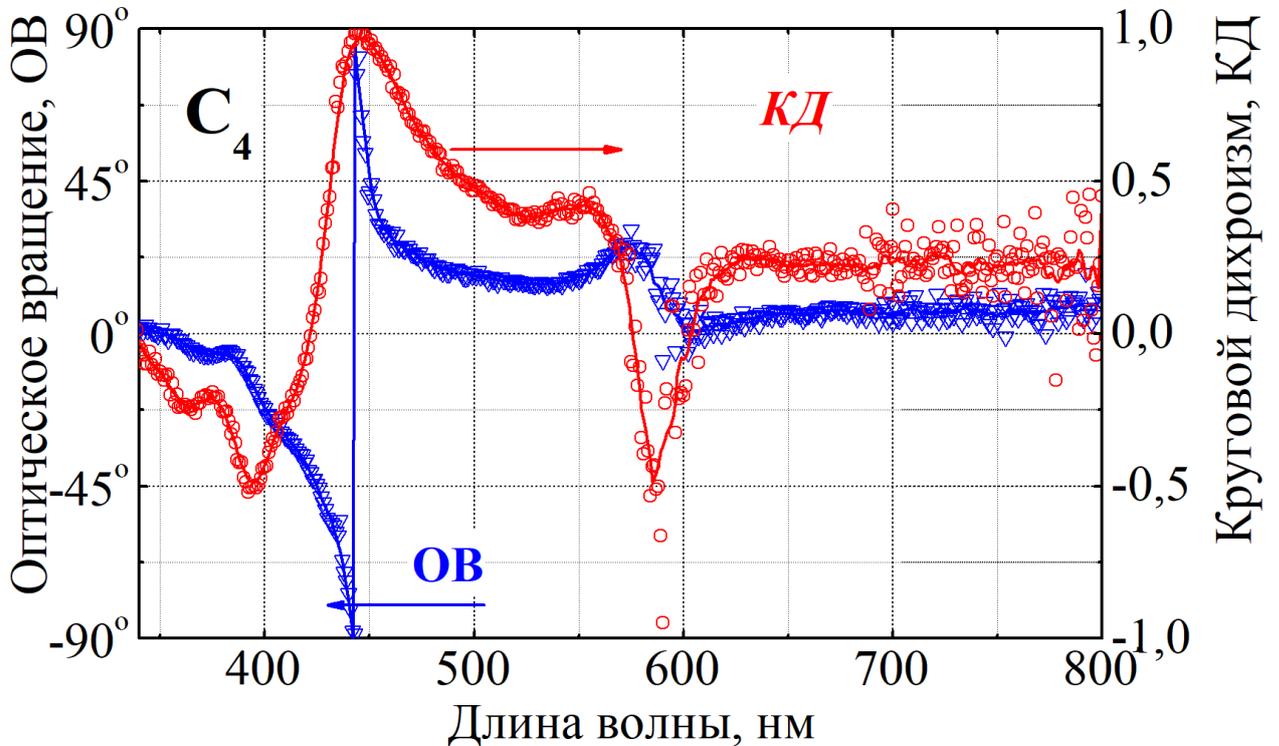


Рисунок 3.6 — Результаты оптической эллипсометрии для 3D хиральных наноструктур диаметром в пленке серебра на подложке из стекла различной точечной симметрии 4 порядка

Из (Рис. 3.6) видно, что максимальная оптическая хиральность достигается при длине волны порядка 470 нм, когда после прохождения через наноструктуру свет обладает круговой поляризацией, то есть хиральная наноструктура функционирует как круговой поляризатор. Для сравнения, при увеличении длины волны, поляризация приближается к линейной, постепенно уменьшаясь от экстремальных значений до практически нулевых в начале ближнего инфракрасного диапазона. Для длин волн менее 500 нм (Рис. 3.6, а) видно, что толщина наноструктуры существенно влияет на рассматриваемые оптические характеристики. В то время как более тонкий образец (синяя линия) демонстрирует умеренные показатели оптической хиральности при длинах волн, сравнимых с периодом наноструктуры 375 нм (дифракционная аномалия

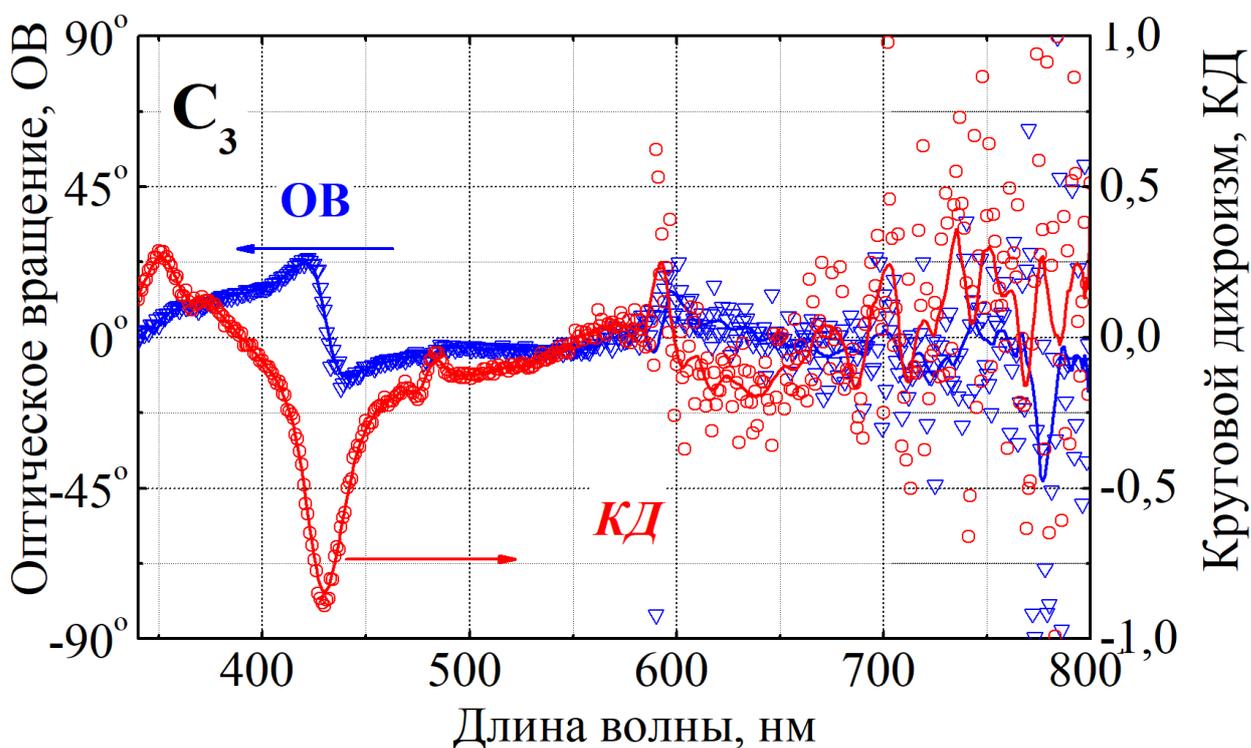


Рисунок 3.7 — Результаты оптической эллипсометрии для 3D хиральных наноструктур диаметром в пленке серебра на подложке из стекла различной точечной симметрии 3 порядка

Вуда-Релея), во втором образце с большей толщиной возникает пик кругового дихроизма с обратной хиральностью, сопровождаемой высокой оптической активностью. Для хиральных наноструктур с симметрии 3, 4, и 6 порядка, изготовленных в тонких слоях серебра на стеклянной подложке, также выполнена серия оптических экспериментов по измерению пропускания, оптического вращения и кругового дихроизма. Характерно, что наиболее высокие показатели демонстрируют наноструктуры C_4 (Рис. 3.6), однако для C_3 и C_6 также наблюдаются пики кругового дихроизма для длин волн от 370 до 450 нм (Рис. 3.7, Рис. 3.8).

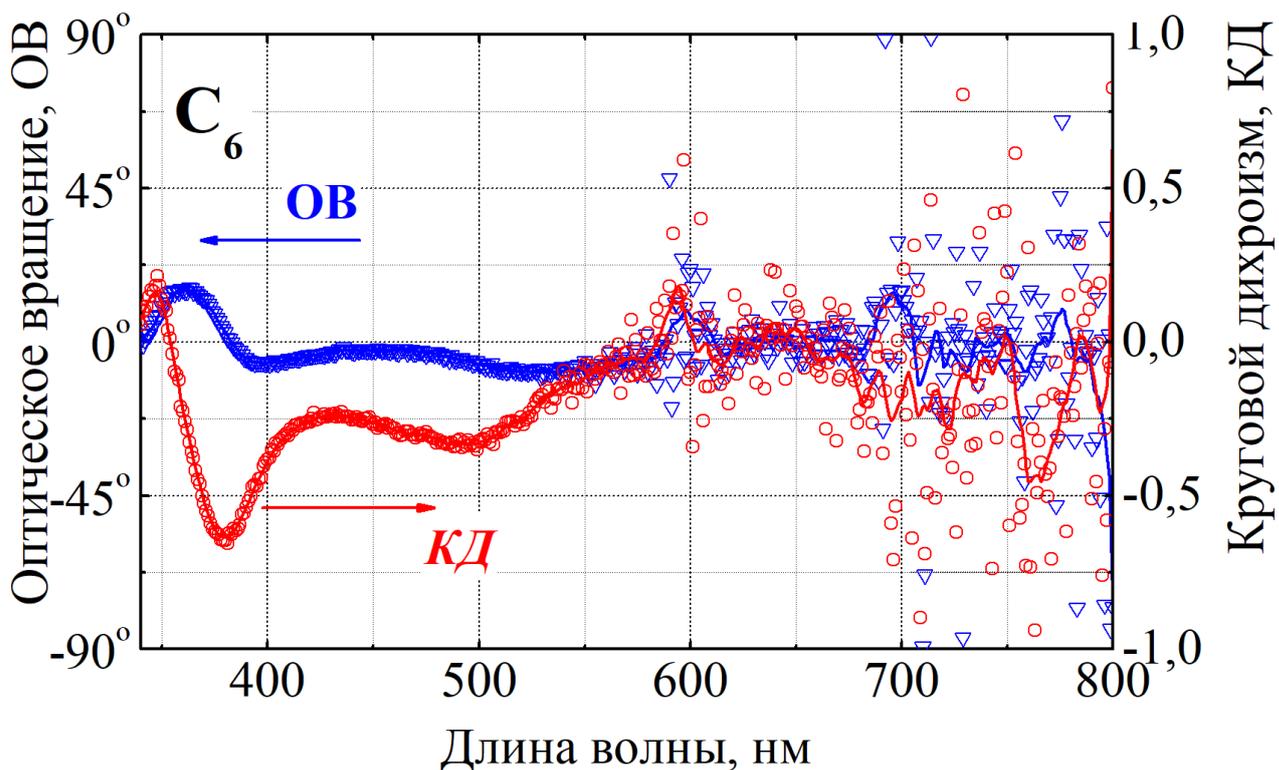


Рисунок 3.8 — Результаты оптической эллипсометрии для 3D хиральных наноструктур диаметром в пленке серебра на подложке из стекла различной точечной симметрии 6 порядка

3.3 Краткие выводы к Главе 3

Формирование фотонных хиральных наноструктур различной симметрии в тонких серебряных пленках (толщной 270 нм) позволило сделать вывод о значительном влиянии формы изготавливаемых наноструктур, периода расположения элементов в массивах и их размеров на оптические характеристики. В частности, использование технологии ФИП с помощью цифровых шаблонов обеспечивает прецизионный контроль при формировании наноструктур для современных задач плазмоники, в которых качество изготавливаемых наноструктур и их форма в значительной степени определяет такие физические свойства, как возможность возбуждения плазмонного резонанса вида Фано. Результаты оптической диагностики хиральных наноструктур, изготовленных в серебряных пленках на стеклянной подложке позволяют сделать следующие

выводы. Наблюдаемые показатели кругового дихроизма и оптической активности достигают экстремальных значений в области низкого пропускания длин волн видимого диапазона (минимальное пропускание на длине волны $\lambda \simeq 500$ нм). ФИП позволяет изготавливать как отдельные элементы, так и массивы плазмонных наноструктур. Такие структуры обладают различными оптическими свойствами, которые хорошо описываются современной теорией. Щелевые массивы в тонких свободноподвешенных серебряных пленках характеризуются высокими значениями оптического пропускания. Массивы хиральных отверстий различной точечной симметрии в тонких слоях благородных металлов характеризуются экстремальными значениями кругового дихроизма и оптического вращения.

Глава 4. Формирование оптических наноструктур в монокристаллическом кремнии

4.1 Особенности применения ФИП для формирования наноструктур в кремнии

Рассматриваемый образец КНС представляет собой слоистую структуру, в которой толщина слоя монокристаллического кремния составила 300 нм, на подложке из Al_2O_3 (Рис 4.1). Толщина границ раздела слоя кремния/подложки сапфира – резкая и ровная. Стрелкой, параллельной границе раздела слой/подложка, указаны дефекты-двойники. Следует отметить, что двойники наблюдаются по всей толщине пленки кремния в данном образце, кроме двойников также присутствуют дислокации.

Для изготовления массивов трехмерных хиральных наноструктур в платформе КНС использован двулучевой микроскоп с ФИП – пучок ионов Ga^+ с током $I_{ion} = 0.1$ нА и ускоряющим напряжением $U = 30$ кВ. Путь ионного луча контролируется по подготовленным цифровым шаблонам, как показано оранжевыми линиями на Рис. 4.2, (а), каждая отдельная ячейка изготавливается от центра к краям структуры. Для изготовления хиральных наноструктур с субволновым периодом в слое кремния на сапфире потребовалось адаптировать режим травления ФИП к материалу поверхности образца, который лежит на подложке из сапфира. На Рис. 4.3 (а-в) представлены РЭМ изображения, полученные в процессе подбора шага периода расположения отдельных элементов массива в цифровом шаблоне, увеличение шага на каждом этапе подбора составляло 1 пиксел а пределах от 0 до 2 пикселей. Интервал выбрал из соображений предельного разрешения при выбранных параметрах ФИП и максимального размера одного элемента. Из Рис. 4.3 (а) видно, что для массива без дополнительного интервала с диаметром одного элемента 16 пикселей переосаждение кремния препятствует

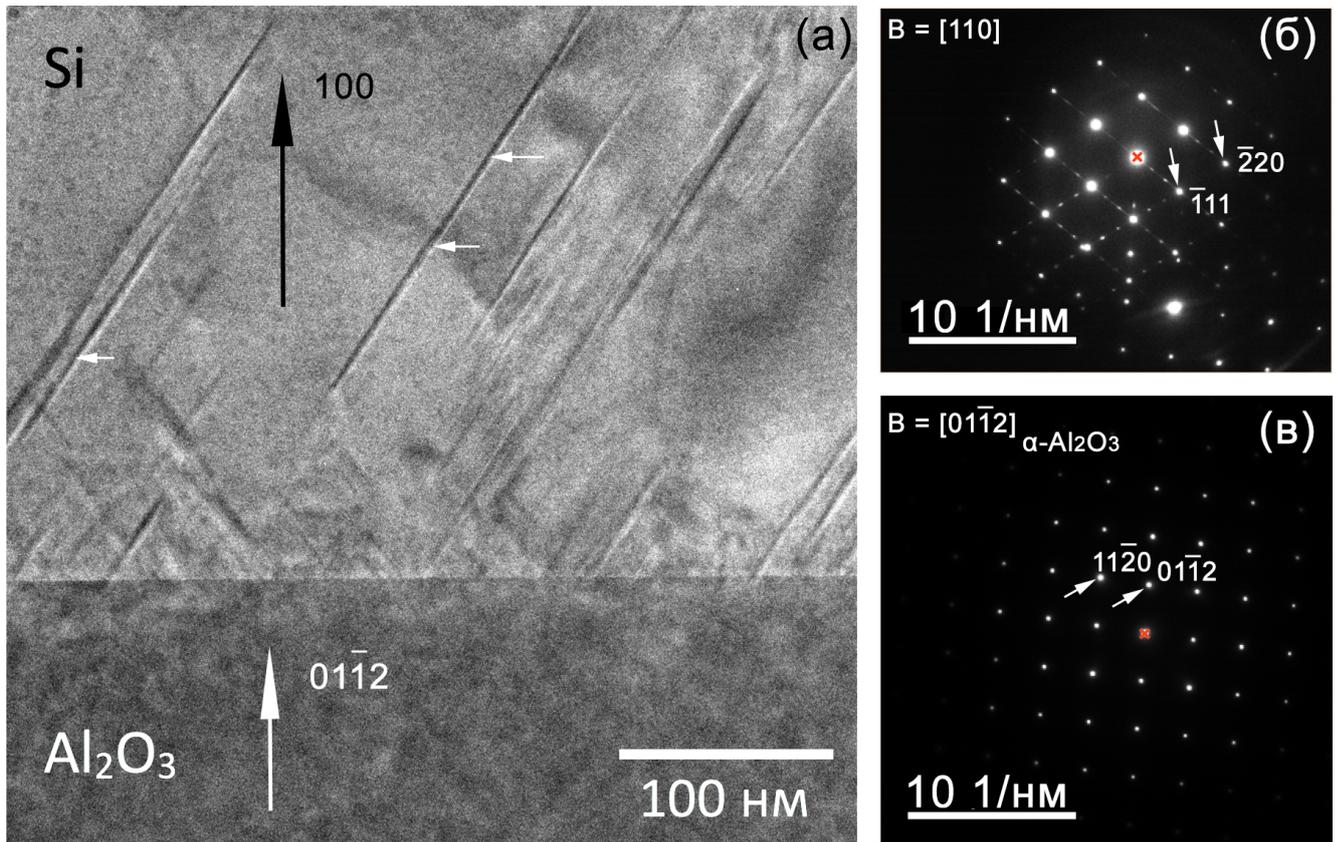


Рисунок 4.1 — Результаты исследований образца КНС методами электронной дифракции и ПЭМ: а) светлопольное ПЭМ-изображение поперечного среза образца, б) электронограмма от области слоя кремния, в) электронограмма от области подложки

изготовлению регулярных периодических наноструктур. Увеличение периода на 1 пиксел в шаблоне Рис. 4.3 (б) снизило переосаждение кремния, однако только при дополнительном увеличении шага до 2 пикселей форма каждого элемента массива не искажалась вследствие работы ФИП при изготовлении соседних элементов (Рис. 4.3 (в)).

Современные исследования взаимодействия ФИП и кремния показали, что в результате взаимодействия сфокусированного пучка и образца происходит имплантация в поверхностные слои твердого тела ионов галлия. Увеличение тока ФИП означает больший диаметр пучка и, соответственно, более интенсивное травление образца ионами. Вместе с тем, увеличивается и количество материала, переосаждаемого на поверхность подложки и в приповерхностные слои на

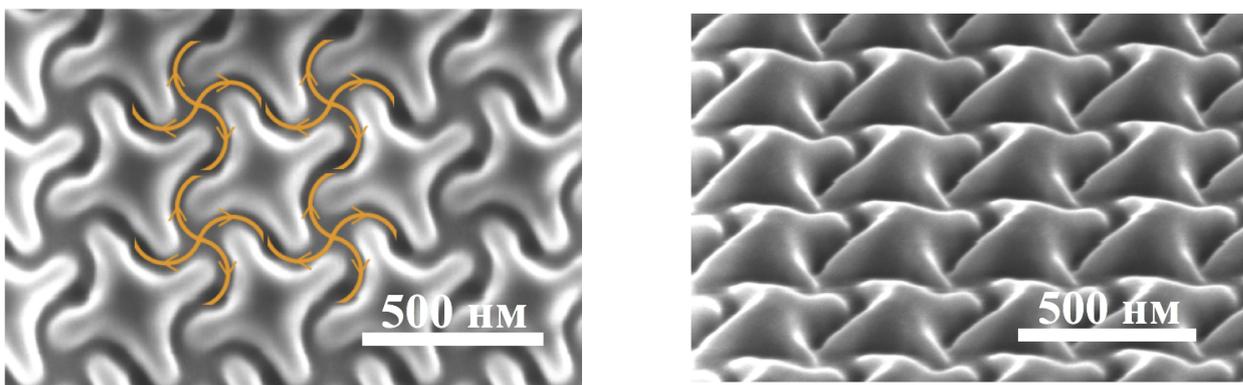


Рисунок 4.2 — РЭМ изображения хиральной наноструктуры в платформе КНС: а) фрагмент поверхности наноструктуры под углом 0° (оранжевые линии обозначают ход ионного луча при изготовлении), б) фрагмент поверхности наноструктуры под углом 52° .

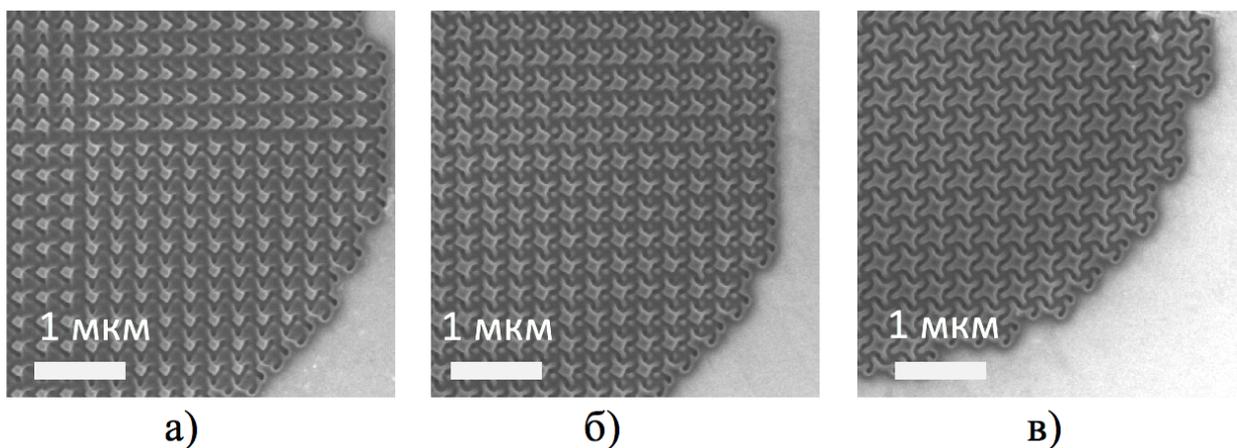


Рисунок 4.3 — РЭМ изображения фрагментов тестовых массивов наноструктур в кремнии: а) без увеличения периода, б) увеличенный на 1 рх период, в) увеличенный на 2 рх период

глубину до 50 нм для 30 кВ пучка. Влияние переосаждения материала на формирование рельефа поверхности тем выше, чем выше значения тока ионного пучка и времени экспозиции t_{dwt} .

В ходе проведения первичной оптической диагностики полученных наноструктур с использованием оптического микроскопа Carl Zeiss Jenalumar Рис. 4.4, было выявлено значительное поглощение в видимом диапазоне. После облучения ФИП образуется нарушенный слой, который состоит из аморфизованного и поликристаллического кремния с толщиной порядка 30 нм ((См. Рис 4.5)).

Слои образуются в результате перепыления кремния из образца и аморфизацией кремния под действием ФИП (См. Рис 4.5).

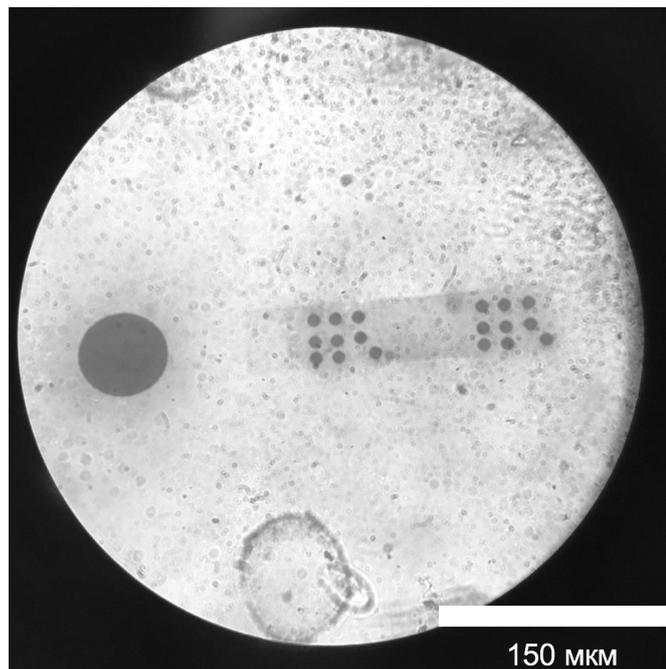
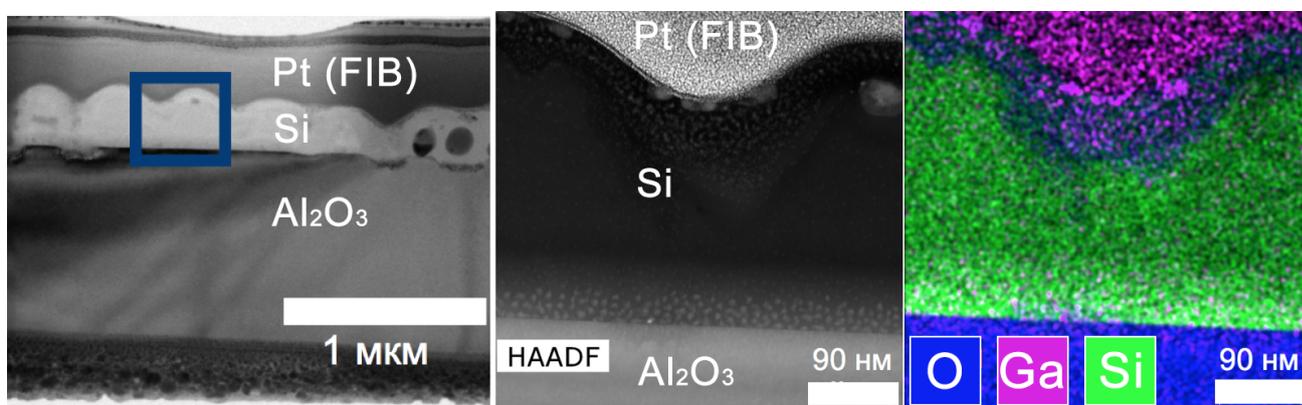


Рисунок 4.4 — Оптическое изображение хиральных наноструктур, изготовленных в КНС.



а)

б)

в)

Рисунок 4.5 — Поперечное сечение наноструктуры: (а) ПЭМ-изображение (б) Увеличенный фрагмент (в) EDX карты распределения элементов с указанием концентрации галлия, кремния и кислорода

Слой имплантированного галлия, который образуется до глубины 50 нм от поверхности образца, не только создает трудности при проведении ПЭМ-анализа, когда работа производится с образцами толщиной 30-50 нм — изменение контраста изображения от ламели затрудняет интерпретируемость результатов в

указанных масштабах при сложной форме наноструктуры и размерами отдельных элементов от 20 до 100 нм. Кроме того, имплантированный в кремний галлий вызывает появление вакансий и междоузлий. Последние исследования показывают существенное изменение толщины нарушенного слоя в зависимости от тока ионного пучка, а формирование разнородных по структуре слоев после использования ФИП в кремнии сказывается на оптических характеристиках наноструктуры.

Для существенного уменьшения нарушенного слоя требуется уменьшение дозы галлия до 1×10^{15} [ионов / см^2] или термическое окисление, которое, в свою очередь, также имеет ограничения на величину слоя окисления в рассматриваемом случае: характерные размеры фотонной наноструктуры в кремнии имеют размер в пределах от 20 нм до 300 нм, и продолжительный нагрев негативно сказывается на сохранении симметрии и формы изготовленных массивов хиральных наноструктур.

Экспериментально показано, что изменение дозы облучения вместе с применением термической обработки поверхности нарушенных слоев позволяет существенно улучшить оптические характеристики образца.

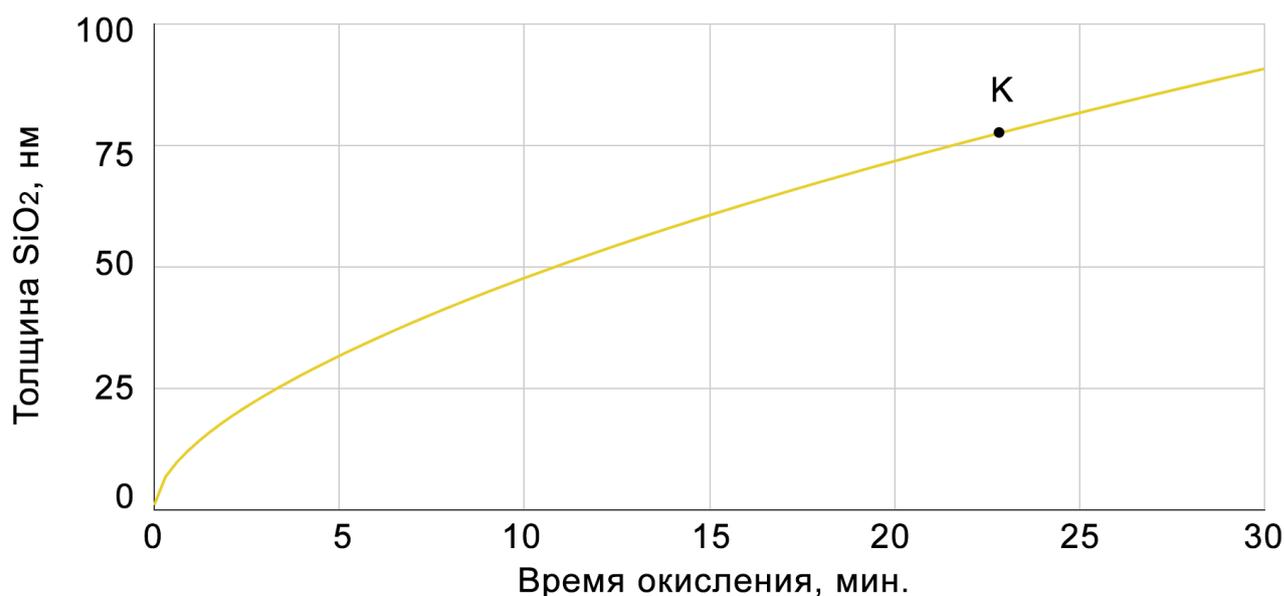


Рисунок 4.6 — График зависимости роста оксидной пленки SiO₂ от времени при термическом окислении по модели Массуда

Образец был подвергнут термическому окислению при температуре 1100°C , в атмосфере сухого воздуха в течение $t_{to} = 24 \pm 2$ мин. В соответствии с моделью Массуда, толщина оксида по завершении должна составить 76 нм, выбранный режим окисления соответствует точке К на Рис 4.6. До окисления толщина слоя нарушенного кремния составляла от 45 до 75 нм, по причине использования различного времени экспозиции ионного пучка для изготовления массива [А3].

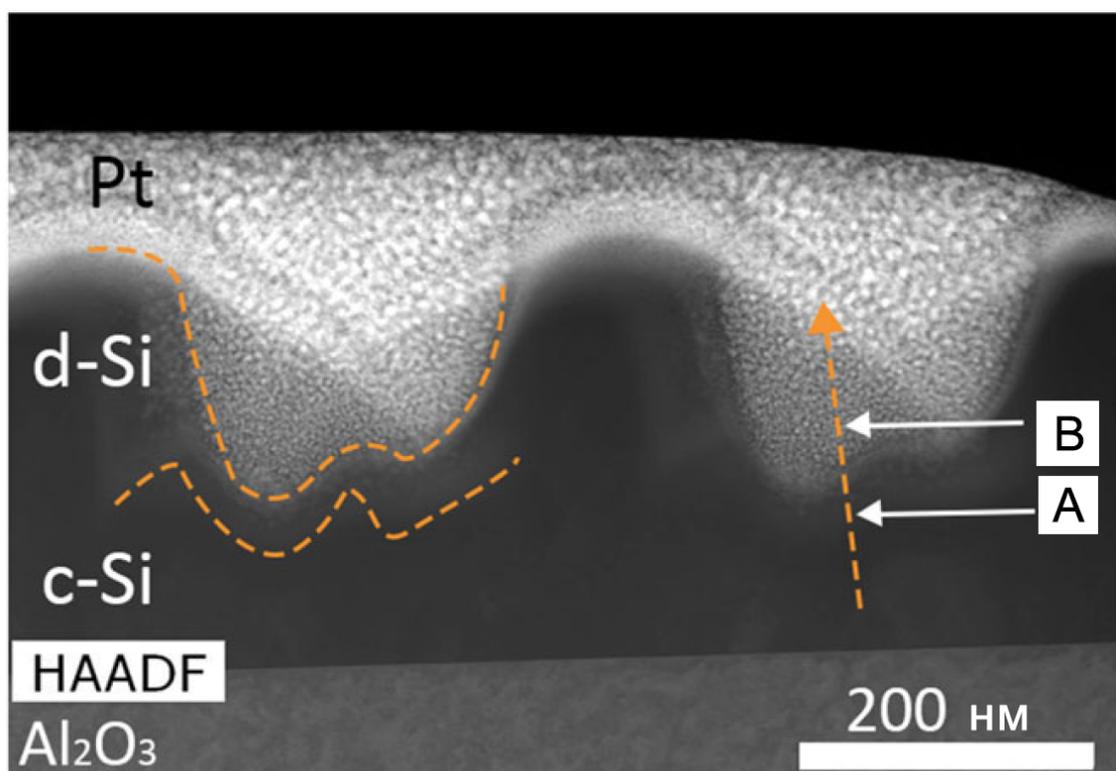


Рисунок 4.7 — ПЭМ изображение поперечного сечения наноструктуры до термического окисления

Просвечивающая микроскопия с использованием энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии по направлению, перпендикулярному поверхности образца, позволила прояснить процесс имплантации ионов галлия в наноструктуру, изготовленную методом ФИП в монокристаллическом кремнии на подложке из сапфира, а также количественно измерить толщину нарушенного слоя. На Рис 4.7 и Рис 4.8) представлены микрофотографии наноструктуры до и после термического окисления, соответственно. Желтые линии соответствуют

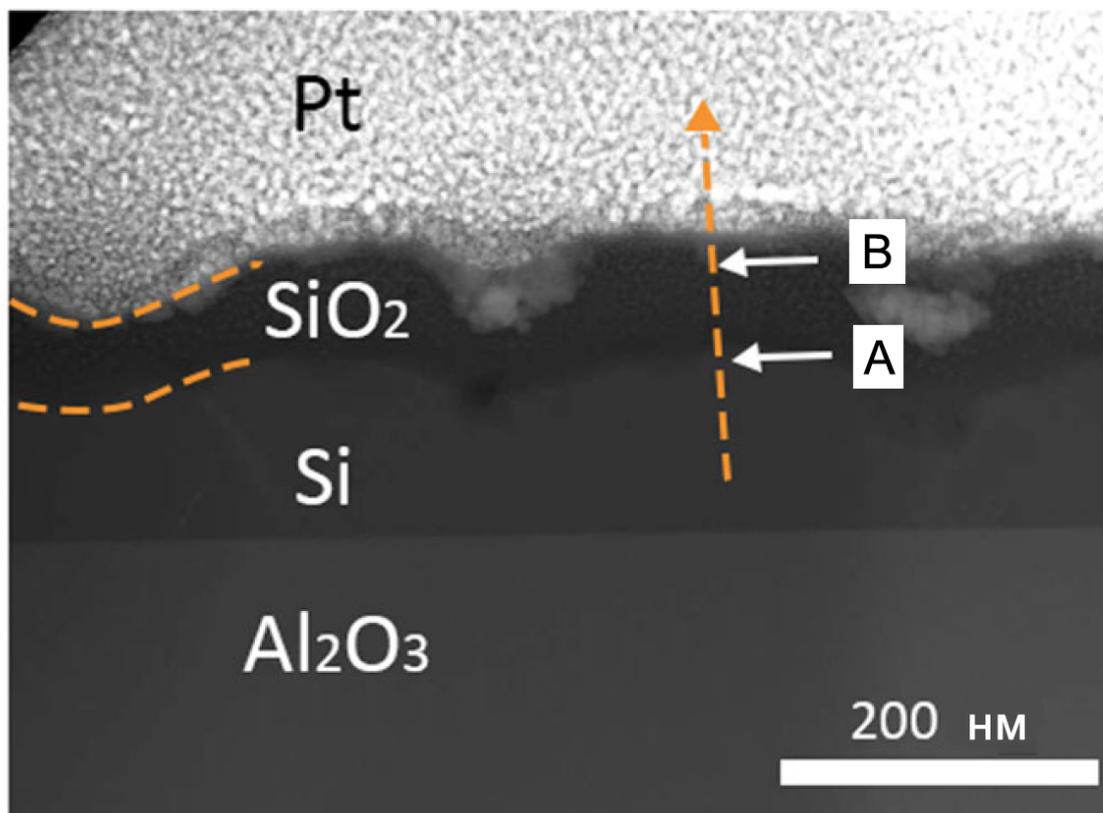


Рисунок 4.8 — ПЭМ изображение поперечного сечения наноструктуры после термического окисления

положению границ Si–SiO₂, Al₂O₃–Si. Стрелка на обоих рисунках указывает направление сканирования по заданной линии, точки A и B – начальное и конечное положение при сканировании в соответствии с (Рис 4.9).

Применив картирование образца методами PCMA после изготовления наноструктуры методом ФИП, было установлено наличие аморфного кремния (Рис. 4.10), обладающего низким пропусканием в видимом диапазоне светового спектра. Полученная информация о толщине нарушенного слоя (до 70 нм) позволила оценить необходимое время продолжительности процесса термического окисления образца с наноструктурой в специальной печи по модели Массуда [94].

Методами ПЭМ было установлено, что после термического окисления в атмосфере сухого воздуха наибольшая часть нарушенного слоя кремния была трансформирована в SiO₂, концентрация имплантированного галлия значительно снизилась, при этом сохранена периодичность наноструктуры (Рис. 4.11).

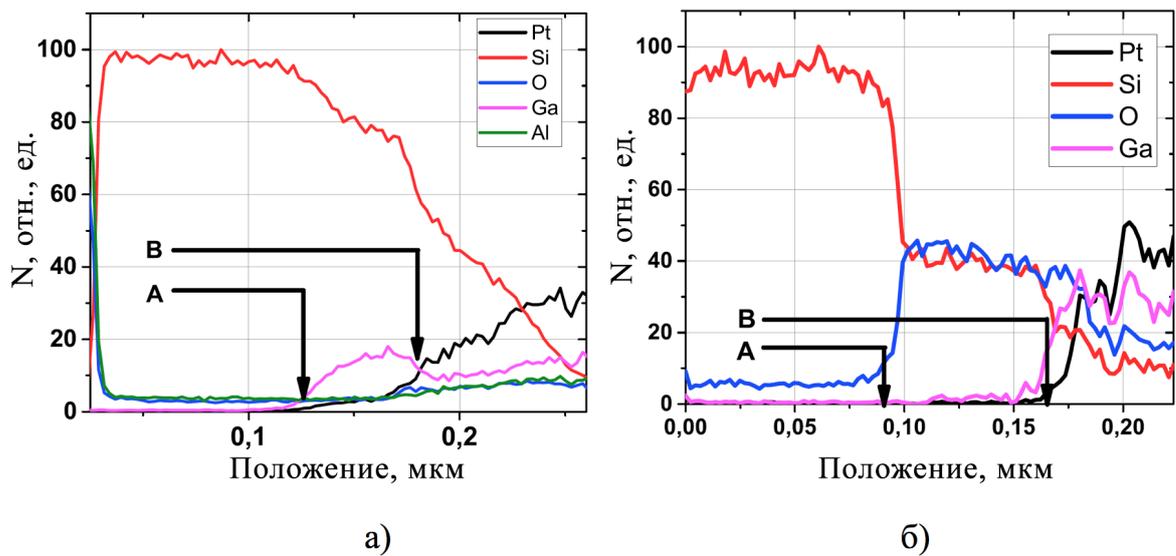


Рисунок 4.9 — Концентрационный профиль распределения химических элементов вдоль заданной линии: а) после изготовления наноструктуры в кремнии методом ФИП , б) после термического окисления.

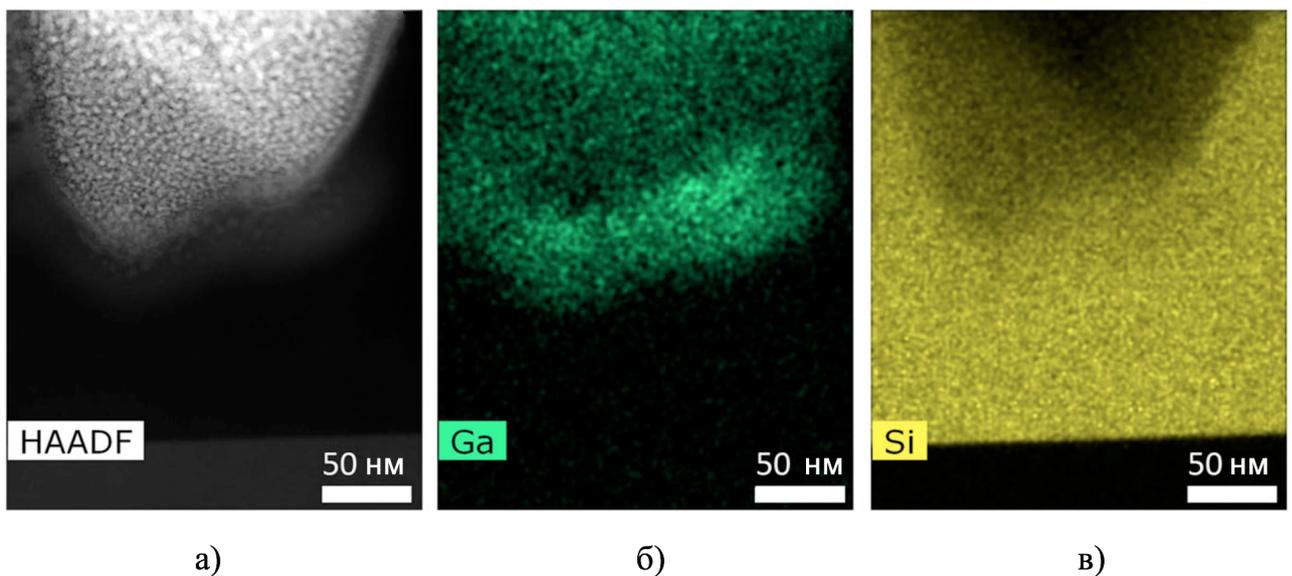


Рисунок 4.10 — ПЭМ-изображение поперечного сечения метаматериала до термического окисления (а), выборочная карта распределения элементов с указанием галлия, (в) кремния.

ПЭМ исследование с использованием карт распределения элементов позволило исследовать поперечные сечения массивов наноструктур.

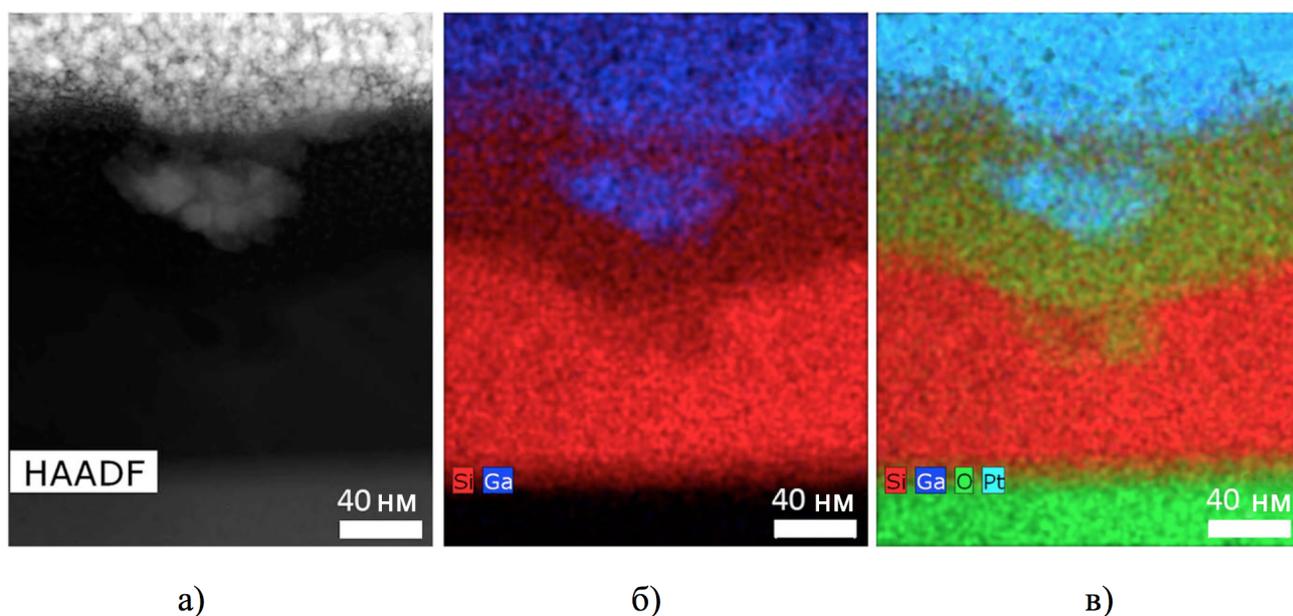


Рисунок 4.11 — ПЭМ-изображение поперечного сечения наноструктуры после термического окисления (а), выборочная карта распределения элементов с указанием кремния и галлия, (в) кремния, галлия, кислорода и платины.

4.2 Оптическое пропускание хиральных фотонных наноструктур в КНС

Оптическая диагностика наноструктур, проведенная до и после термического окисления, подтверждает, что изготовленные в КНС хиральные наноструктуры обладают значительно более высокой прозрачностью в видимом диапазоне спектра света после процесса термического окисления. Микроспектрополяриметрия для наноструктур до и после их термической обработки проведена на эллипсометре Uvisel 2 (Horiba Jobin-Yvon, Edison) А. А. Ежовым в ЦКП МГУ им. М.В. Ломоносова. Оптические спектры для образца (Рис. 4.12) продемонстрировали значительное увеличение пропускания до 0.7 в видимом спектре. Изготовленные в платформе КНС, трехмерные хиральные наноструктуры более устойчивы к механическим деформациям, в отличие от тонких свободноподвешенных серебряных пленок, обладают химической инертностью стекла и являются термически стабильными до 1100°C . Эксперименты показали, как деградация оптических характеристик ФИП-обработанного слоя кремния в КНС инициируется имплантацией галлия во время процесса изготовления с

последующим образованием нарушенных слоев кремния. Было подтверждено восстановление оптической прозрачности вследствие термического окисления, что обеспечивает изготовленные хиральные наноструктуры требуемыми оптическими характеристиками без существенного изменения формы или точечной симметрии отдельных составных элементов массива наноструктур. Таким образом, решение задачи восстановления оптических характеристик после обработки ФИП является приоритетным при изготовлении метаматериалов и метаповерхностей с уникальными оптическими свойствами в кремнии для видимого диапазона светового спектра.

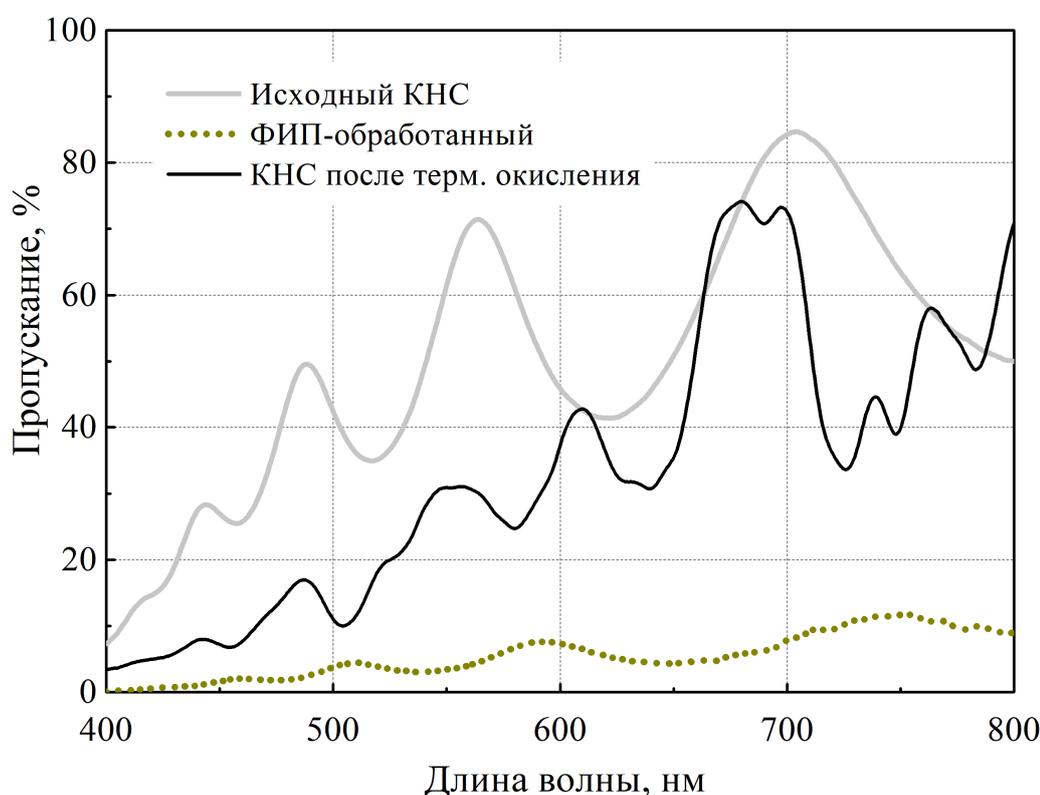


Рисунок 4.12 — Оптические спектры пропускания хиральных наноструктур в КНС

4.3 Краткие выводы к Главе 4

Исследования методами просвечивающей электронной микроскопии и РСМА позволили изучить структуру слоя кремния и его дефектную структуру. В слое кремния в КНС наблюдаются структурные дефекты в высокой концентрации, главным образом – двойники. Приготовленные для просвечивающей электронной микроскопии поперечные сечения массивов хиральных наноструктур в кремнии обладают толщиной порядка 30 нм. Использование РСМА и карт распределения элементов позволило получить информацию о составе приповерхностных слоев образца до и после термического окисления изготовленных массивов.

Результаты оптических экспериментов, проведенные до и после термического окисления указывают на увеличение оптического пропускания до 55 % по отношению к измеренным спектрам пропускания для образца до его отжига. Это позволяет сделать вывод о применимости данного подхода для восстановления оптической прозрачности кремния после использования ФИП при изготовлении массивов трехмерных наноструктур. Также это обеспечивает уменьшение нарушенного слоя в кремнии, образование которого вызвано интенсивной обработкой ионным пучком Ga^+ .

Тем не менее, для обеспечения резонансного характера оптических характеристик в кремнии, требуется сохранение симметрии массива наноструктур в целом. Подготовленные для ПЭМ ламели толщиной порядка 20-30 нм не позволяют дать однозначный ответ о сохранении симметрии и хиральной формы наноструктуры по результатам термического окисления.

Глава 5. Восстановление формы хиральных наноструктур в КНС методами ФИП томографии

5.1 Трехмерная реконструкция формы наноструктур

В настоящей главе рассмотрено решение задачи определения рельефа хиральных фотонных наноструктур в КНС, решаемая методами трехмерной реконструкции. Реконструкция выполнена для изготовленных ФИП наноструктур до и после их термического окисления, описанного в Главе 4. Комплекс методов трехмерной реконструкции на базе двулучевого микроскопа, подобранных программ и подготовленных скриптов позволяет проводить исследование образца с высоким для РЭМ разрешением исследуемого объема образца, создавая трехмерные модели на основе полученных серий РЭМ изображений, а также дополнительно полученной АСМ-топографии поверхности кремния до термического окисления.

5.2 АСМ-диагностика хиральных фотонных наноструктур в КНС

Для исследования 3D хиральных наноструктур, изготовленных методом ФИП требуется проведение качественной АСМ-диагностики и реконструкции топографии поверхности и решение сопутствующих задач конволюции сигнала. Для неразрушающей диагностики АСМ высокого качества требуются зонды особой формы для устранения ошибок конволюции, связанных с такими характеристиками как форма зонда, его наклон и аспектное соотношение. Наряду с этим, сложная топография исследуемых хиральных наноструктур может быть определена сканированием наклонным зондом в нескольких направлениях.

Рассматриваемые зонды имеют высокое аспектное соотношение 1:8 и угол наклона $\simeq 14$ градусов относительно нормали к плоскости держателя. Изучение топографии структур проводилось в прерывисто-контактном режиме АСМ на сканирующем зондовом микроскопе NT-MDT NTEGRA PRIMA Р. В. Гайнутдиновым (ИК РАН). Полученные данные АСМ-диагностики наноструктур были использованы для их последующей обработки в решении задачи трехмерной реконструкции.

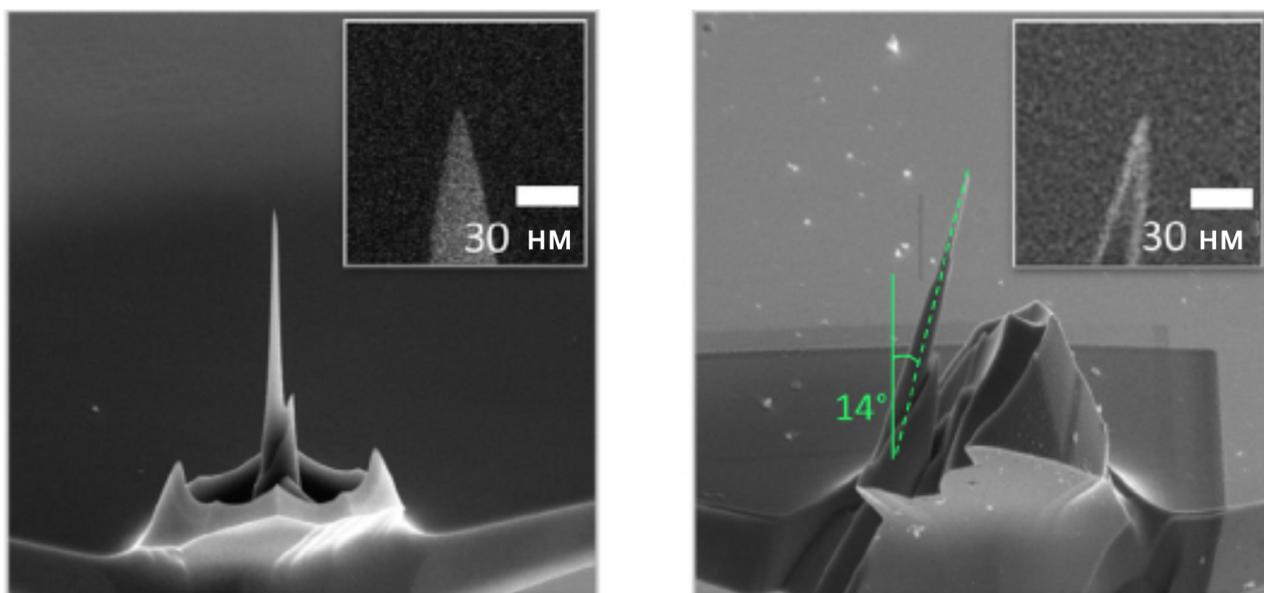


Рисунок 5.1 — РЭМ изображения подготовленных АСМ-зондов высокого аспектного соотношения и увеличенные фрагмента острий зондов (вставки): а) вертикальный АСМ-зонд, б) наклонный АСМ-зонд с наклоном 14°

АСМ-зонд с высоким аспектным соотношением был изготовлен путем последовательного травления зонда сфокусированным ионным пучком в разных режимах на дулучевом микроскопе Scios с использованием шаблонов в виде концентрических кругов различного размера. При травлении, вначале выбиралась диафрагма с током $I_{ion} = 0.9$ нА, позволяющая задать при травлении под углом выбранное аспектное соотношение. Затем ток уменьшается, с целью заострения вершины зонда. Уменьшается и радиус закругления зонда, который на завершающем этапе травления составил 10 нм. Использование модифицированных травлением ионным лучом АСМ-зондов с асимметричной формой и

наклоном по отношению к плоскости сканирования позволило обеспечить касание острия зонда стенки отверстия в одном из секторов его сечения для более точного измерения угла наклона поверхности структуры. Таким образом, реконструкция формы отверстий с использованием наклонных зондов дает результат, наиболее приближенный к реальному диаметру отверстия элементарной ячейки, и позволяет восстановить практически отвесные стенки исследуемой структуры.

5.3 ФИП-томография хиральных фотонных наноструктур в КНС

Метод ФИП-томографии особенно эффективен для получения информации об эволюции формы наноструктур после их отжига, так как в этом случае основная часть рельефа скрыта под слоем SiO_2 , что делает бессмысленным использование только АСМ-диагностики в этом случае [А5,А6].

Процедура трехмерной реконструкции исследуемой структуры включает следующие этапы: На первом этапе производится очистка образца с помощью плазмы (смесь аргон-кислород). Затем, в микроскопе производится осаждение платины из металл-органического прекурсора: с помощью электронного пучка напыляется защитный слой из платины до 100 нм, а затем, при помощи ФИП происходит завершающий шаг осаждения в виде слоя платины до 200 нм. Все операции выполняются в автоматическом режиме на дуолучевом микроскопе с использованием программы "Auto Slice and View".

На втором этапе производится регистрация серии изображений в РЭМ. Для повышения контраста используется внутрилинзовый детектор Т2, что позволяет улучшить качество последующей обработки изображений. Для успешного выполнения этапа получения изображений, с использованием ФИП изготавливаются углубления в поверхности образца непосредственно вокруг исследуемой области. Затем, с интервалом $\simeq 10$ нм производится серия поперечных срезов

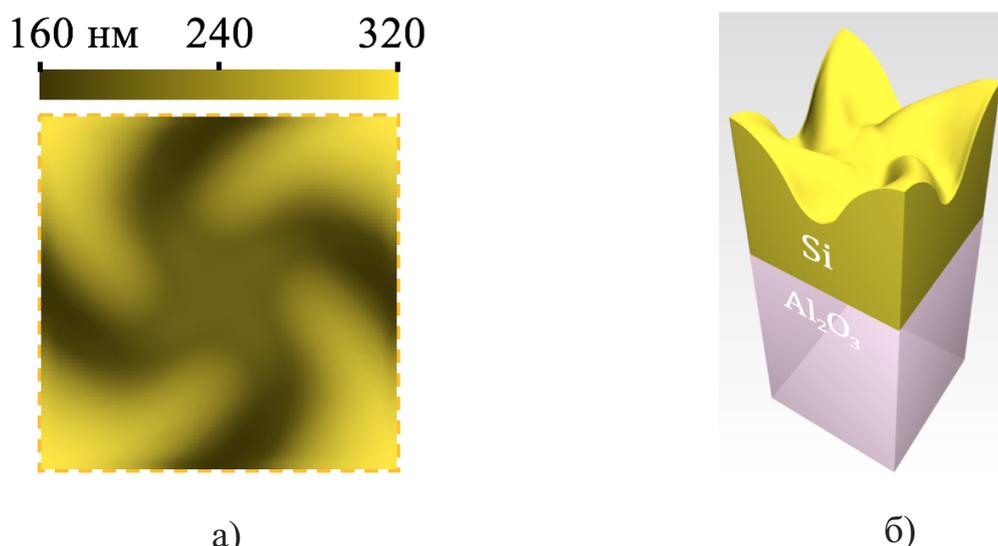
фокусированным ионным пучком (1 нА, 30 кВ) на глубину до 2 мкм. По завершении каждого разреза, сохраняется изображение РЭМ.



Рисунок 5.2 — Хиральная наноструктура в кремнии после термического окисления: а) РЭМ изображение фрагмента поверхности наноструктуры под углом 52° (рельеф исходной наноструктуры скрыт под слоем SiO_2), б) три последовательных РЭМ изображения поперечных сечений наноструктуры под углом 52° , используемых для трехмерной реконструкции.

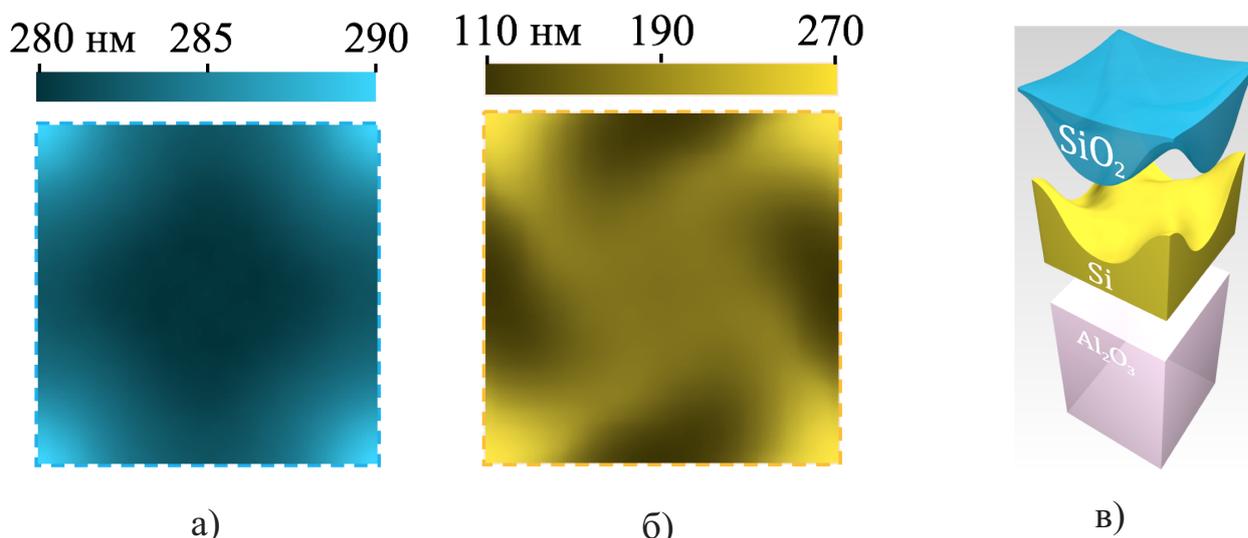
Третий этап реконструкции выполняется в программе "Avizo". Полученные изображения загружаются в программу, при этом указывается шаг в нанометрах, который соответствует шагу между шаблонами травления ФИП в микроскопе для получения РЭМ изображений поперечных срезов наноструктуры. После импортирования серии изображений, они выстраиваются в ряд. Для получения трехмерного изображения, требуется скорректировать положение каждой новой фотографии серии относительно предыдущей. Это достигается путем использования реализованного в программе метода МНК, при этом выбираются произвольные точки на последовательных изображениях и алгоритм программы методом максимума правдоподобия двух изображений выстраивает скорректированную серию последовательных изображений (Рис 5.2, а, б). Затем производится дополнительная настройка контраста и яркости изображений в серии.

На четвертом этапе выполнено сопоставление изображений и материалов образца. Известно, что исследуемый образец представляет структуру кремний-на-сапфире (КНС). Слои структуры сегментируются для заданного объема, позволяя определить рельеф поверхности и приповерхностных слоев образца.



а) б)
Рисунок 5.3 — Восстановленный рельеф элемента массива хиральных наноструктур, изготовленных ФИП в КНС: а) Рельеф поверхности наноструктуры по данным АСМ микроскопии, б) трехмерная модель всей изготовленной наноструктуры

В результате обработки изображений формируется трехмерная модель, позволяющая сделать выводы о целостности слоев и форме наноструктуры после термического окисления: сохранена хиральность наноструктуры и симметрия отдельных элементов (Рис 5.4).



а) б) в)
Рисунок 5.4 — Восстановленный рельеф элемента массива хиральных наноструктур, изготовленных ФИП в КНС после термического окисления: а) рельеф поверхности наноструктуры - SiO₂ (данные ФИП-томографии), б) топография - Si-слоя наноструктуры (данные ФИП-томографии), в) трехмерная модель всей наноструктуры

Результаты трехмерной реконструкции методами РЭМ и ФИП (Рис. 5.4) позволяют сделать вывод о сохранении симметрии наноструктуры после термического окисления при заданных временных и температурных параметрах.

Ценность полученных результатов заключается в возможности использования созданных методами трехмерной реконструкции трехмерных моделей слоев образца в задачах численного моделирования. Современные методы просвечивающей электронной микроскопии предоставляют детальную информацию об отдельных поперечных сечениях исследуемого объекта в высоком разрешении, АСМ-карты поверхности образца позволяют с высоким разрешением восстанавливать топографию поверхности исследуемых наноструктур. Таким образом, с точки зрения получения знаний о рельефе изготовленных методом ФИП наноструктур в целом, трехмерная реконструкция дополняет перечисленные методы, позволяя получить информацию об отдельных слоях в заданном объеме.

5.4 Оптические характеристики хиральных фотонных наноструктур в КНС

Результаты оптической диагностики демонстрируют эффективность термического окисления для решения задачи восстановления прозрачности хиральных фотонных наноструктур в видимом диапазоне светового спектра. Из Рис. 5.5 и Рис. 5.6 можно сделать вывод о хорошей согласованности между измеренными и теоретическими спектрами пропускания и поглощения для хиральных наноструктур в КНС.

На Рис. 5.7 представлено оптическое вращение до 10° при длине волны $\lambda = 580 \pm 0,5$ нм, высокое оптическое пропускание достигает 74% при длине волны $\lambda = 660 \pm 0,5$ нм (Рис. 5.5); круговой дихроизм до 0,5 отн. ед. для $\lambda = 460 \pm 0,5$ нм (Рис. 5.6). Таким образом, структура после термического окисления действительно сочетает высокую прозрачность с высоким оптическим вращением

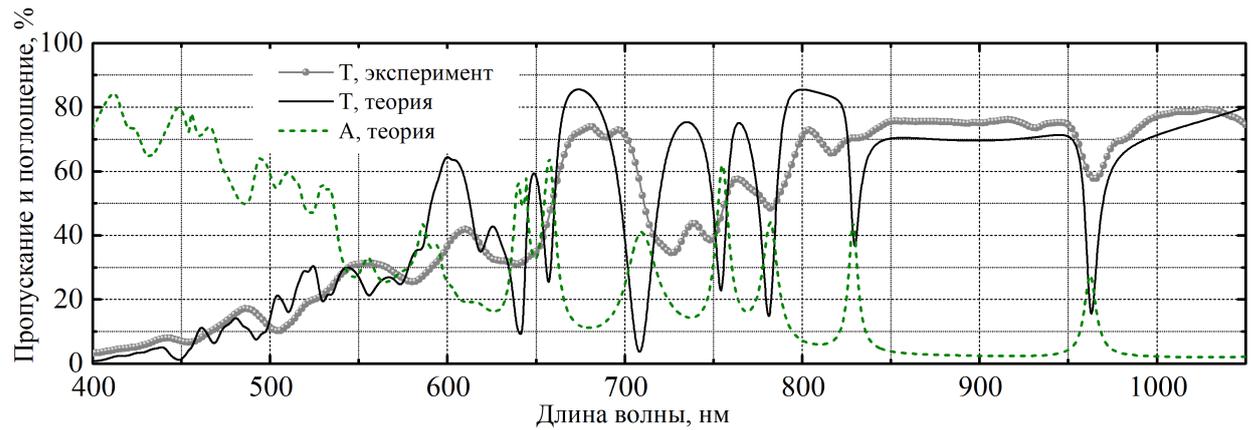


Рисунок 5.5 — Оптические спектры пропускания хиральных наноструктур в КНС

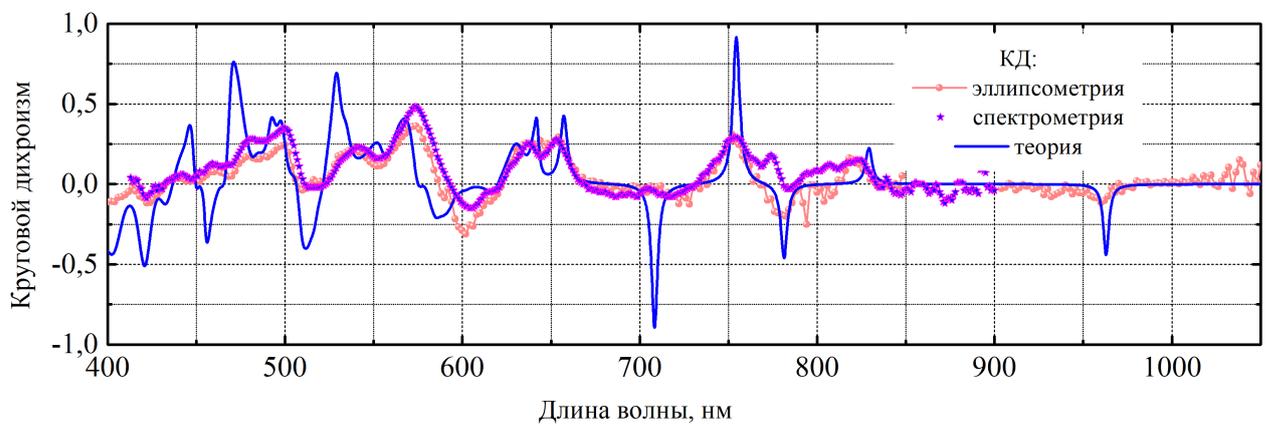


Рисунок 5.6 — Измеренный круговой дихроизм хиральных наноструктур в КНС и теория

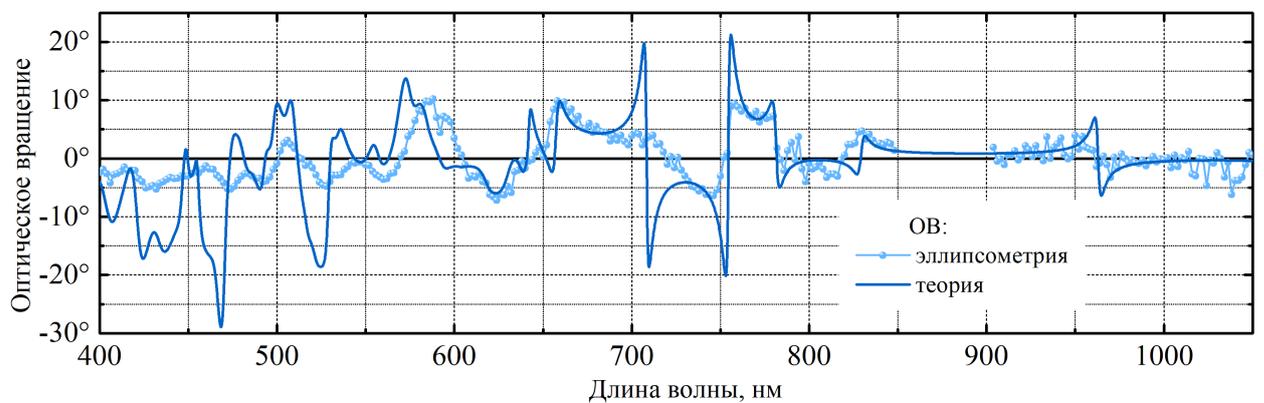


Рисунок 5.7 — Измеренное оптическое вращение хиральных наноструктур в КНС и теория

и круговым дихроизмом в видимом диапазоне. Следует также отметить высокую добротность резонансов Q для рассматриваемых структур. Предполагая, что амплитуда пропускания для лево- (L) и правополяризованного (R) падающего пучка света [136] описывается выражением:

$$t_{R,L}(\omega) = \tau_0 + \frac{\gamma\tau_{R,L}}{i(\omega_0 - \omega) + \gamma} \quad (5.1)$$

Выражение для добротности резонанса будет иметь вид:

$$Q = \omega_0/\gamma \quad (5.2)$$

В сравнении с массивами хиральных наноструктур, изготовленных ФИП в тонких пленках серебра, описанных в Главе 3, наноструктуры в платформе КНС обладают более высокой добротностью Q . Так, для хиральных наноструктур в пленке из серебра толщиной 270 нм величина $Q \simeq 20$, для хиральных наноструктур в КНС добротность составляет $Q \simeq 190$, [137].

Измерения оптического пропускания для хиральных фотонных наноструктур в КНС были выполнены для широкого спектрального диапазона (400 — 1050 нм) с использованием микроскопа Olympus CX31-P с поляризованным светом, оснащенный спектрофотометром Avantes AvaSpec-2048-USB2-UA. Измерения проводились с помощью микрообъектива 40x, который позволяет регистрировать свет, проходящий через область с площадью около 30 мкм². В качестве широкополосного неполяризованного источника света в микроскопе используется галогеновая лампа.

Оптическое вращение и круговой дихроизм измерены с помощью линейно поляризованного нормально падающего пучка света с помощью эллипсометра Horiba Jobin-Yvon UVISEL 2.

Теоретические спектры пропускания, поглощения, оптического вращения и кругового дихроизма рассчитаны М. В. Горкуновым и А. В. Кондратовым (отдел теоретических исследований, ИК РАН) методами численного моделирования по трехмерным моделям хиральных наноструктур, полученных с помощью ФИП-томографии и трехмерной реконструкции.

5.5 Краткие выводы к Главе 5

Трехмерные модели, полученные методами ФИП-томографии позволили выполнить численное моделирование спектров оптического пропускания, кругового дихроизма и оптического вращения. Характер полученных теоретических кривых согласуется с результатами, полученными в результате оптической диагностики наноструктур.

В частности, 3D модели позволяют (после процедур усреднения) получить резонансные пики кругового дихроизма. Таким образом, можно сделать вывод о применимости моделей хиральных фотонных наноструктур, полученных с помощью ФИП-томографии, в задачах численного моделирования взаимодействия электромагнитных полей с кремниевыми метаповерхностями.

Заключение

Применение комплекса методов на основе фокусированного ионного пучка, дополненного прецизионным контролем предварительно подготовленными цифровыми шаблонами, обеспечивает возможность изготовления фотонных наноструктур для видимого диапазона светового спектра, обладающих уникальными оптическими характеристиками. Результаты исследования показали применимость предложенного подхода профилирования поверхности благородных металлов и полупроводников в нанометровом масштабе для промышленного изготовления оптических метаматериалов, характеризующихся следующими показателями:

1. Для симметрии 4 порядка, в свободноподвешенных пленках серебра – оптическое вращение до 90° и круговой дихроизм до 0,9 отн. ед. для $\lambda = 450 \pm 0,5$ нм.
2. Для симметрии 3 порядка, в тонкой пленке серебра на подложке из стекла – круговой дихроизм до 0,7 отн. ед. для $\lambda = 440 \pm 0,5$ нм.
3. Для симметрии 6 порядка, в тонкой пленке серебра на подложке из стекла – круговой дихроизм до 0,7 отн. ед. для $\lambda = 380 \pm 0,5$ нм.
4. Для симметрии 4 порядка, в эпитаксиальной структуре кремний-на-сапфире (КНС), после термического окисления – оптическое пропускание до 74% (для $\lambda = 660 \pm 0,5$ нм); круговой дихроизм до 0,5 отн. ед. для $\lambda = 460 \pm 0,5$ нм.

Исследование влияния имплантации галлия при использовании ФИП для обработки эпитаксиальных структур кремний-на-сапфире и предложенный технологический подход к уменьшению нарушенного слоя в кремнии с сохранением симметрии наноструктур обладают высоким прикладным потенциалом при изготовлении новых функциональных фотонных метаматериалов на основе кремния. Используемые методы повышения оптической прозрачности путем

термического окисления с сохранением симметрии изготовленных наноструктур позволяют внести вклад в решение широкого спектра практических задач в современной фотонике.

Отдельно следует отметить, что впервые методами ФИП-томографии определен рельеф хиральных фотонных наноструктур в платформе КНС в виде трехмерной модели. На основе модели получены теоретические расчеты оптических спектров пропускания, поглощения, кругового дихроизма и оптического вращения, которые хорошо согласуются с экспериментально измеренными показателями наблюдаемых оптических характеристик изготовленного метаматериала.

Основные результаты работы могут быть сформулированы следующим образом:

1. Предложен комплекс методов разработки, изготовления и исследования хиральных фотонных наноструктур: фокусированный ионный пучок, растровая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновский микроанализ и трехмерная реконструкция на основе ФИП-томографии.
2. Для формирования цифровых шаблонов прецизионного управления ФИП подготовлен программный код на языке MATLAB, обеспечивающий генерацию непосредственно цифровых шаблонов, содержащих информацию о пространственных координатах и соответствующего времени экспозиции (параметр *dwelltime*), а также — визуализацию трехмерных моделей изготавливаемых наноструктур и возможность сравнения моделей с результатами ФИП-томографии.
3. Определены оптимальные параметры ФИП-литографии единичных наноструктур и их двумерных массивов в тонких слоях серебра и эпитаксиальных структурах КНС с помощью ФИП.
4. Методом ФИП изготовлены: щелевые решетки в свободно подвешенных пленках из серебра; массивы хиральных фотонных наноструктур

в тонких свободноподвешенных серебряных пленках и на подложке из стекла.

5. Методами РЭМ исследованы изготовленные щелевые решетки в свободно подвешенных пленках из серебра; массивы хиральных фотонных наноструктур симметрии 4 порядка в тонких свободноподвешенных серебряных пленках и симметрии 3,4 и 6 порядка на подложке из стекла.
6. Методом ФИП изготовлены хиральные фотонные наноструктуры симметрии 4 порядка в кремнии в эпитаксиальной структуре КНС.
7. Методами РЭМ и ПЭМ выполнены исследования изготовленных в эпитаксиальной структуре КНС методом ФИП хиральных фотонных наноструктур.
8. Предложен способ повышения оптической прозрачности ФИП-обработанного кремния с помощью термического окисления образца в атмосфере сухого воздуха.
9. Методом ФИП-томографии определен рельеф хиральных фотонных наноструктур, полученные трехмерные модели применены в последующем численном моделировании, которое демонстрирует хорошую согласованность с экспериментально измеренными оптическими спектрами.

Изготовление современных оптических перфорированных метаматериалов методом ФИП требует решения ряда задач, связанных с совершенствованием не только технологических возможностей современных двулучевых микроскопов, но и развитие новых подходов на основе междисциплинарных методик, включающих применение эффективных алгоритмов обработки больших объемов информации и оптимизационных методов.

Так, численное моделирование позволяет реализовывать оптимальные стратегии формирования трехмерных наноструктур различной геометрии для экспериментального исследования эффектов в метаматериалах на основе тонких пленок металлов, диэлектриков и полупроводников, а применение математического моделирования для программирования двулучевых микроскопов наряду с

современными методами структурной диагностики обеспечат широкий спектр эффективных решений наиболее актуальных задач современной фотоники.

Список сокращений и условных обозначений

ε	диэлектрическая проницаемость
λ	длина волны
Λ	период наноструктуры
t_{dwt}	время экспозиции (для ФИП)
t_{to}	время термического окисления (по модели Массуда)
КНС (SOS)	кремний-на-сапфире, silicon-on-sapphire
КНИ (SOI)	кремний-на-изоляторе, silicon-on-insulator
ОРЭ (BSE)	обратно рассеянные электроны, back scattered electrons
ВЭ (SE)	вторичные электроны, secondary electrons
ETD	детектор Эверхарта–Торнли, Everhart-Thornley detector
ICE	детектор вторичных ионов и электронов, ion conversion and electron detector
DBS	твёрдотельный детектор обратноотраженных электронов, solid-state backscatter electron detector
TTL	внутрилинзовый детектор, through-the-lens detector
ПЭП (FEG)	электронные пушки с полевой эмиссией, field emission gun
WD	рабочее расстояние (рабочий отрезок), working distance
DF	глубина поля (глубина фокуса), depth of field
РЭМ (SEM)	растровый электронный микроскоп, scanning electron microscopy
ФИП (FIB)	фокусированный ионный пучок, focused ion beam
ЭСО (EBID)	электронно-стимулированное осаждение, electron-beam induced deposition
ПЭМ (TEM)	Просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп, transmission electron microscopy
ВРЭМ (HREM)	высокоразрешающая электронная микроскопия, High-Resolution Episcopic Microscopy
АСМ (AFM)	Атомно-силовой микроскоп, atomic force microscope

- НЭМС (NEMS)** Нанозлектромеханические системы, nanoelectromechanical systems
- HAADF** Широкоугловой детектор темного поля, high-angle angular dark field (detector/image)
- РСМА** Рентгеноспектральный микроанализ
- ЭДС (EDX)** Энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, Energy-dispersive X-ray spectroscopy
- СХПЭЭ (EELS)** Спектроскопия характеристических потерь энергии электронами, electron energy loss spectroscopy

Словарь терминов

MATLAB — язык программирования и пакет прикладных программ для решения задач технических вычислений

Цифровой шаблон (STR файл) — текстовый файл с кодировкой ASCII, содержащий пространственные координаты, число точек, повторов выполнения и значение времени экспозиции для ФИП ("поточковый файл" или "stream file")

ФИП-томография — Комплекс методов на основе технологий ФИП и РЭМ, применяемый для формирования и анализа как отдельных изображений, так и серии изображений поперечных сечений неоднородных материалов для последующей трехмерной визуализации.

Auto Slice and View, Enhanced 3D imaging software — программный комплекс автоматизации управления двухлучевыми микроскопами FEI (Thermo Fischer Scientific), позволяющий получать серию изображений поперечных сечений образца в РЭМ с заданными параметрами путем травления с помощью ФИП.

Amira-Avizo 3D Software — программный комплекс для 3D реконструкции, сегментирования и обработки изображений.

M-bond — двухкомпонентный эпоксидный клей

TE — s-поляризованная волна E-типа, Transverse Electric

TM — p-поляризованная волна M-типа, Transverse Magnetic

c-Si — монокристаллический кремний

a-Si — аморфный кремний

d-Si — нарушенный слой кремния

p-Si — поликристаллический кремний

Публикации автора по теме диссертации

- A1. Implications of the causality principle for ultra chiral metamaterials / M.V. Gorkunov, V.E. Dmitrienko, A. A. Ezhov, V.V. Artemov, **O.Y. Rogov** // Scientific Reports. — 2015. — Т. 5, No 1.
- A2. Extreme optical activity and circular dichroism of chiral metal hole arrays / M. V. Gorkunov, A. A. Ezhov, V. V. Artemov, **O. Y. Rogov**, S. G. Yudin // Applied Physics Letters. — 2014. — Т. 104, No 22. — С. 221102.
- A3. FIB-fabricated complex-shaped 3D chiral photonic silicon nanostructures / **O.Y. Rogov**, V.V. Artemov, M.V Gorkunov, A.A. Ezhov, D.N. Khmelenin // Journal of Microscopy. — 2017. — Т. 268, No 3. — С. 254—258.
- A4. AFM reconstruction of complex-shaped chiral plasmonic nanostructures / A. Kondratov, **O. Rogov**, R. Gainutdinov // Ultramicroscopy. — 2017. — Т. 181. — С. 81—85.
- A5. Extreme optical chirality of plasmonic nanohole arrays due to chiral Fano resonance / A. V. Kondratov, M. V. Gorkunov, A. N. Darinskii, R. V. Gainutdinov, **O. Y. Rogov**, A. A. Ezhov, and V. V. Artemov // Physical Review B. — 2016. — Т. 93, No 19.
- A6. Chiral visible light metasurface patterned in monocrystalline silicon by focused ion beam / M. V. Gorkunov, **O.Y. Rogov**, A. V. Kondratov, V. V. Artemov, R. V. Gainutdinov, A. A. Ezhov // Scientific Reports. — 2018. — Т. 8, No 1. - С. 1—10.

Список литературы

1. Chirality detection of enantiomers using twisted optical metamaterials / Y. Zhao [и др.] // *Nature Communications*. — 2017. — ЯНВ. — Т. 8. — С. 14180.
2. *Cai, W. Optical Metamaterials: Fundamentals and Applications* / W. Cai, V. Shalaev. — Springer, 2009.
3. Plasmonics for extreme light concentration and manipulation / J. A. Schuller [и др.] // *Nature Materials*. — 2010. — Февр. — Т. 9, № 3. — С. 193–204.
4. Giant optical nonlinearity of a single plasmonic nanostructure / P. N. Melentiev [и др.] // *Optics Express*. — 2013. — ИЮНЬ. — Т. 21, № 12. — С. 13896.
5. Giant Optical Activity in Quasi-Two-Dimensional Planar Nanostructures / M. Kuwata-Gonokami [и др.] // *Physical Review Letters*. — 2005. — Нояб. — Т. 95, № 22.
6. Plasmonic nanoresonators for high-resolution colour filtering and spectral imaging / Т. Ху [и др.] // *Nature Communications*. — 2010. — АВГ. — Т. 1, № 5. — С. 1–5.
7. *Bergman, D. J. Surface Plasmon Amplification by Stimulated Emission of Radiation: Quantum Generation of Coherent Surface Plasmons in Nanosystems* / D. J. Bergman, M. I. Stockman // *Physical Review Letters*. — 2003. — ЯНВ. — Т. 90, № 2.
8. Nanoantenna-enhanced gas sensing in a single tailored nanofocus / N. Liu [и др.] // *Nature Materials*. — 2011. — Май. — Т. 10, № 8. — С. 631–636.
9. *Brolo, A. G. Plasmonics for future biosensors* / A. G. Brolo // *Nature Photonics*. — 2012. — Нояб. — Т. 6, № 11. — С. 709–713.

10. Nonlinear polymer/quantum dots nanocomposite for two-photon nanolithography of photonic devices / K. A. Abrashitova [и др.] // *Advanced Fabrication Technologies for Micro/Nano Optics and Photonics X* / под ред. G. von Freymann, W. V. Schoenfeld, R. C. Rumpf. — SPIE, 02.2017.
11. *Hawkeye, M. M.* Glancing angle deposition: Fabrication, properties, and applications of micro- and nanostructured thin films / M. M. Hawkeye, M. J. Brett // *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*. — 2007. — Т. 25, № 5. — С. 1317.
12. Fabrication of parabolic Si nanostructures by nanosphere lithography and its application for solar cells / S.-E. Cheon [и др.] // *Scientific Reports*. — 2017. — АВГ. — Т. 7, № 1.
13. Metasurface-based broadband hologram with high tolerance to fabrication errors / X. Zhang [и др.] // *Scientific Reports*. — 2016. — ЯНВ. — Т. 6, № 1.
14. Novel Self-shrinking Mask for Sub-3 nm Pattern Fabrication / P.-S. Yang [и др.] // *Scientific Reports*. — 2016. — ИЮЛЬ. — Т. 6, № 1.
15. *Vala, M.* Multiple beam interference lithography: A tool for rapid fabrication of plasmonic arrays of arbitrary shaped nanomotifs / M. Vala, J. Homola // *Optics Express*. — 2016. — ИЮНЬ. — Т. 24, № 14. — С. 15656.
16. Scalable focused ion beam creation of nearly lifetime-limited single quantum emitters in diamond nanostructures / T. Schröder [и др.] // *Nature Communications*. — 2017. — Май. — Т. 8. — С. 15376.
17. The effect of tarnish on extraordinary optical transmission of silver subwavelength slit gratings / M. V. Gorkunov [и др.] // *2013 7th International Congress on Advanced Electromagnetic Materials in Microwaves and Optics*. — IEEE, 09.2013.
18. Focused-Ion-Beam Nanofabrication of Near-Infrared Magnetic Metamaterials / C. Enkrich [и др.] // *Advanced Materials*. — 2005. — НОЯБ. — Т. 17, № 21. — С. 2547–2549.

19. The study of Ga FIB implanting crystal silicon and subsequent annealing / Y. Xiao [и др.] // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2013. — ИЮЛЬ. — Т. 307. — С. 253—256.
20. Growth of Crystals / под ред. Е. I. Givargizov. — Springer US, 1987.
21. *Rubanov, S.* FIB-induced damage in silicon / S. Rubanov, P. R. Munroe // Journal of Microscopy. — 2004. — ИЮНЬ. — Т. 214, № 3. — С. 213—221.
22. Gold helix photonic metamaterials: A numerical parameter study / J. K. Gansel [и др.] // Optics Express. — 2010. — ЯНВ. — Т. 18, № 2. — С. 1059.
23. Triple-helical nanowires by tomographic rotatory growth for chiral photonics / M. Esposito [и др.] // Nature Communications. — 2015. — Март. — Т. 6, № 1.
24. *Chang, S.* Optical Metasurfaces: Progress and Applications / S. Chang, X. Guo, X. Ni // Annual Review of Materials Research. — 2018. — ИЮЛЬ. — Т. 48, № 1. — С. 279—302.
25. Chiral Phases of a Confined Cholesteric Liquid Crystal: Anchoring-Dependent Helical and Smectic Self-Assembly in Nanochannels / S. Ca-lus [и др.] // The Journal of Physical Chemistry C. — 2016. — Май. — Т. 120, № 21. — С. 11727—11738.
26. Textures of cholesteric droplets controlled by photo-switching chirality at the molecular level / J. Chen [и др.] // J. Mater. Chem. C. — 2014. — Т. 2, № 38. — С. 8137—8141.
27. Metamaterial tuning by manipulation of near-field interaction / D. A. Powell [и др.] // Physical Review B. — 2010. — Окт. — Т. 82, № 15.
28. *Fano, U.* Effects of Configuration Interaction on Intensities and Phase Shifts / U. Fano // Physical Review. — 1961. — Дек. — Т. 124, № 6. — С. 1866—1878.
29. *Miroshnichenko, A. E.* Fano resonances in nanoscale structures / A. E. Miroshnichenko, S. Flach, Y. S. Kivshar // Reviews of Modern Physics. — 2010. — АВГ. — Т. 82, № 3. — С. 2257—2298.

30. The Fano resonance in plasmonic nanostructures and metamaterials / B. Luk'yanchuk [и др.] // *Nature Materials*. — 2010. — Август. — Т. 9, № 9. — С. 707–715.
31. *Schäferling, M.* Chiral Nanophotonics: Chiral Optical Properties of Plasmonic Systems (Springer Series in Optical Sciences) / M. Schäferling. — Springer, 2016.
32. *Wegener, M.* Shaping optical space with metamaterials / M. Wegener, S. Linden // *Physics Today*. — 2010. — Октябрь. — Т. 63, № 10. — С. 32–36.
33. *Liu, H.* Microscopic theory of the extraordinary optical transmission / H. Liu, P. Lalanne // *Nature*. — 2008. — Апрель. — Т. 452, № 7188. — С. 728–731.
34. *Sturman, B.* Critical behavior of optical singularities near sharp metal corners and tips / B. Sturman, E. Podivilov, M. Gorkunov // *Physical Review B*. — 2014. — Январь. — Т. 89, № 4.
35. *Kaschke, J.* On metamaterial circular polarizers based on metal N-helices / J. Kaschke, J. K. Gansel, M. Wegener // *Optics Express*. — 2012. — Ноябрь. — Т. 20, № 23. — С. 26012.
36. Three-Dimensional Chiral Plasmonic Oligomers / M. Hentschel [и др.] // *Nano Letters*. — 2012. — Апрель. — Т. 12, № 5. — С. 2542–2547.
37. Optical chiral metamaterials: a review of the fundamentals, fabrication methods and applications / Z. Wang [и др.] // *Nanotechnology*. — 2016. — Сентябрь. — Т. 27, № 41. — С. 412001.
38. *Plum, E.* Planar metamaterial with transmission and reflection that depend on the direction of incidence / E. Plum, V. A. Fedotov, N. I. Zheludev // *Applied Physics Letters*. — 2009. — Март. — Т. 94, № 13. — С. 131901.
39. Ultrasensitive detection and characterization of biomolecules using superchiral fields / E. Hendry [и др.] // *Nature Nanotechnology*. — 2010. — Октябрь. — Т. 5, № 11. — С. 783–787.

40. Twisted split-ring-resonator photonic metamaterial with huge optical activity / M. Decker [и др.] // *Optics Letters*. — 2010. — Май. — Т. 35, № 10. — С. 1593.
41. Miniature chiral beamsplitter based on gyroid photonic crystals / M. D. Turner [и др.] // *Nature Photonics*. — 2013. — СЕНТ. — Т. 7, № 10. — С. 801—805.
42. Two-photon polymerization technique with sub-50 nm resolution by sub-10 fs laser pulses / M. Emons [и др.] // *Optical Materials Express*. — 2012. — ИЮНЬ. — Т. 2, № 7. — С. 942.
43. Wafer scale fabrication of porous three-dimensional plasmonic metamaterials for the visible region: chiral and beyond / J. H. Singh [и др.] // *Nanoscale*. — 2013. — Т. 5, № 16. — С. 7224.
44. Plasmonic nanohelix metamaterials with tailorable giant circular dichroism / J. G. Gibbs [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2013. — НОЯБ. — Т. 103, № 21. — С. 213101.
45. Extraordinary optical transmission through sub-wavelength hole arrays / T. W. Ebbesen [и др.] // *Nature*. — 1998. — ФЕВР. — Т. 391, № 6668. — С. 667—669.
46. Elevating optical activity: Efficient on-edge lithography of three-dimensional starfish metamaterial / K. Dietrich [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — МАЙ. — Т. 104, № 19. — С. 193107.
47. *Melentiev, P. N.* Giant optical nonlinearity of plasmonic nanostructures / P. N. Melentiev, A. E. Afanasev, V. I. Balykin // *Quantum Electronics*. — 2014. — ИЮНЬ. — Т. 44, № 6. — С. 547—551.
48. *Tanuma, S.* Calculations of electron inelastic mean free paths. V. Data for 14 organic compounds over the 50-2000 eV range / S. Tanuma, C. J. Powell, D. R. Penn // *Surface and Interface Analysis*. — 1994. — МАРТ. — Т. 21, № 3. — С. 165—176.

49. *Seah, M. P.* Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids / M. P. Seah, W. A. Dench // *Surface and Interface Analysis*. — 1979. — Февр. — Т. 1, № 1. — С. 2—11.
50. Electron beam lithography patterning of sub-10 nm line using hydrogen silsesquioxane for nanoscale device applications / I.-B. Baek [и др.] // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. — 2005. — Т. 23, № 6. — С. 3120.
51. Sub-10 nm electron beam lithography using cold development of poly(methylmethacrylate) / W. (Hu [и др.] // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. — 2004. — Т. 22, № 4. — С. 1711.
52. Sidewall profile engineering for the reduction of cut exposures in self-aligned pitch division patterning / F. T. Chen [и др.] // *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*. — 2014. — Март. — Т. 13, № 1. — С. 011008.
53. Comparison between ZEP and PMMA resists for nanoscale electron beam lithography experimentally and by numerical modeling / K. Koshelev [и др.] // *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*. — 2011. — Ноябрь. — Т. 29, № 6. — 06F306.
54. *Haynes, C. L.* Nanosphere Lithography: A Versatile Nanofabrication Tool for Studies of Size-Dependent Nanoparticle Optics / C. L. Haynes, R. P. V. Duyne // *The Journal of Physical Chemistry B*. — 2001. — ИЮНЬ. — Т. 105, № 24. — С. 5599—5611.
55. Optical Spectroscopy of Nanometric Holes in Thin Gold Films / J. Prikulis [и др.] // *Nano Letters*. — 2004. — ИЮНЬ. — Т. 4, № 6. — С. 1003—1007.

56. Control of nanoparticle film structure for colloidal lithography / P. Hanarp [и др.] // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. — 2003. — Март. — Т. 214, № 1–3. — С. 23–36.
57. *Colson, P.* Nanosphere Lithography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials / P. Colson, C. Henrist, R. Cloots // *Journal of Nanomaterials*. — 2013. — Т. 2013. — С. 1–19.
58. *Swanson, L.* Liquid metal ion sources: Mechanism and applications / L. Swanson // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*. — 1983. — Дек. — Т. 218, № 1–3. — С. 347–353.
59. *Handbook of Charged Particle Optics, Second Edition* / под ред. J. Orloff. — 2-е изд. — CRC Press, 2008.
60. *Kim, C.-S.* Review: Developments in micro/nanoscale fabrication by focused ion beams / C.-S. Kim, S.-H. Ahn, D.-Y. Jang // *Vacuum*. — 2012. — Февр. — Т. 86, № 8. — С. 1014–1035.
61. Fabrication of solid-state nanopores with single-nanometre precision / A. J. Storm [и др.] // *Nature Materials*. — 2003. — Июль. — Т. 2, № 8. — С. 537–540.
62. *Chen, G. S.* Novel fabrication method for nanometer-scale silicon dots and wires / G. S. Chen, C. B. Boothroyd, C. J. Humphreys // *Applied Physics Letters*. — 1993. — Апр. — Т. 62, № 16. — С. 1949–1951.
63. *Winter, D. A. M. de.* Redeposition characteristics of focused ion beam milling for nanofabrication / D. A. M. de Winter, J. J. L. Mulders // *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*. — 2007. — Т. 25, № 6. — С. 2215.
64. *Stokes, D. J.* Focused ion beam (FIB) milling of electrically insulating specimens using simultaneous primary electron and ion beam irradiation / D. J. Stokes, T. Vystavel, F. Morrissey // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2007. — Янв. — Т. 40, № 3. — С. 874–877.

65. Manipulating Molecular Transport through Nanoporous Membranes by Control of Electrokinetic Flow: Effect of Surface Charge Density and Debye Length / T.-C. Kuo [и др.] // *Langmuir*. — 2001. — Окт. — Т. 17, № 20. — С. 6298—6303.
66. BIOMIMETIC NANOSCALE REACTORS AND NETWORKS / M. Karlsson [и др.] // *Annual Review of Physical Chemistry*. — 2004. — ИЮНЬ. — Т. 55, № 1. — С. 613—649.
67. *Rice, C. L.* Electrokinetic Flow in a Narrow Cylindrical Capillary / C. L. Rice, R. Whitehead // *The Journal of Physical Chemistry*. — 1965. — Ноябрь. — Т. 69, № 11. — С. 4017—4024.
68. Gradient nanostructures for interfacing microfluidics and nanofluidics / H. Cao [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2002. — Окт. — Т. 81, № 16. — С. 3058—3060.
69. *Fedyanin, D. Y.* All-nanophotonic NEMS biosensor on a chip / D. Y. Fedyanin, Y. V. Stebunov // *Scientific Reports*. — 2015. — ИЮНЬ. — Т. 5, № 1.
70. Fabrication of Nanopore Array Electrodes by Focused Ion Beam Milling / Y. H. Lanyon [и др.] // *Analytical Chemistry*. — 2007. — Апр. — Т. 79, № 8. — С. 3048—3055.
71. *Langford, R. M.* Focused Ion Beam Nanofabrication: A Comparison with Conventional Processing Techniques / R. M. Langford // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2006. — Март. — Т. 6, № 3. — С. 661—668.
72. Rapid Fabrication of Uniformly Sized Nanopores and Nanopore Arrays for Parallel DNA Analysis / M. Kim [и др.] // *Advanced Materials*. — 2006. — Дек. — Т. 18, № 23. — С. 3149—3153.
73. Flexible metasurfaces and metamaterials: A review of materials and fabrication processes at micro- and nano-scales / S. Walia [и др.] // *Applied Physics Reviews*. — 2015. — Март. — Т. 2, № 1. — С. 011303.

74. *Ohno, T.* Observation of geometrical resonance in optical throughput of very small aperture lasers associated with surface plasmons / T. Ohno, J. A. Bain, T. E. Schlesinger // *Journal of Applied Physics*. — 2007. — Апр. — Т. 101, № 8. — С. 083107.
75. Focused ion beam fabrication of one-dimensional photonic crystals on Si₃N₄/SiO₂ channel waveguides / S. Cabrini [и др.] // *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*. — 2006. — ИЮНЬ. — Т. 8, № 7. — S550—S553.
76. *Puers, R.* The NanoPirani—an extremely miniaturized pressure sensor fabricated by focused ion beam rapid prototyping / R. Puers, S. Reyntjens, D. D. Bruyker // *Sensors and Actuators A: Physical*. — 2002. — Апр. — Т. 97/98. — С. 208—214.
77. Three-dimensional optical metamaterial with a negative refractive index / J. Valentine [и др.] // *Nature*. — 2008. — АВГ. — Т. 455, № 7211. — С. 376—379.
78. *Shelby, R. A.* Experimental Verification of a Negative Index of Refraction / R. A. Shelby // *Science*. — 2001. — Апр. — Т. 292, № 5514. — С. 77—79.
79. *Yen, T. J.* Terahertz Magnetic Response from Artificial Materials / T. J. Yen // *Science*. — 2004. — Март. — Т. 303, № 5663. — С. 1494—1496.
80. *Shalaev, V. M.* Optical negative-index metamaterials / V. M. Shalaev // *Nature Photonics*. — 2007. — ЯНВ. — Т. 1, № 1. — С. 41—48.
81. *Silveirinha, M.* Tunneling of Electromagnetic Energy through Subwavelength Channels and Bends using ϵ -Near-Zero Materials / M. Silveirinha, N. Engheta // *Physical Review Letters*. — 2006. — ОКТ. — Т. 97, № 15.
82. *Kiyohara, S.* Microfabrication of diamond films by localized electron beam chemical vapour deposition / S. Kiyohara, H. Takamatsu, K. Mori // *Semiconductor Science and Technology*. — 2002. — СЕНТ. — Т. 17, № 10. — С. 1096—1100.

83. *Burbridge, D. J.* Proximity effects in free-standing EBID structures / D. J. Burbridge, S. N. Gordeev // *Nanotechnology*. — 2009. — ИЮНЬ. — Т. 20, № 28. — С. 285308.
84. Characterization and Application of Materials Grown by Electron-Beam-Induced Deposition / Н. W. P. Koops [и др.] // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 1994. — Дек. — Т. 33, Part 1, No. 12B. — С. 7099–7107.
85. Strategies for the immobilization of nanoparticles using electron beam induced deposition / D. J. Burbridge [и др.] // *Nanotechnology*. — 2008. — СЕНТ. — Т. 19, № 44. — С. 445302.
86. Granular Co–C nano-Hall sensors by focused-beam-induced deposition / M. Gabureac [и др.] // *Nanotechnology*. — 2010. — ФЕВР. — Т. 21, № 11. — С. 115503.
87. Programmable Extreme Chirality in the Visible by Helix-Shaped Metamaterial Platform / M. Esposito [и др.] // *Nano Letters*. — 2016. — АВГ. — Т. 16, № 9. — С. 5823–5828.
88. Precise detection of circular dichroism in a cluster of nano-helices by photoacoustic measurements / A. Benedetti [и др.] // *Scientific Reports*. — 2017. — ИЮЛЬ. — Т. 7, № 1.
89. Focused ion beam gallium implantation into silicon / M. Tamura [и др.] // *Applied Physics A Solids and Surfaces*. — 1986. — Март. — Т. 39, № 3. — С. 183–190.
90. *Rubanov, S.* Damage Layers in Si vs. Ion Dose during 30 keV FIB Milling / S. Rubanov // *Microscopy and Microanalysis*. — 2009. — ИЮЛЬ. — Т. 15, S2. — С. 358–359.
91. Microscopy of Semiconducting Materials 1997: Proceedings of the Royal Microscopical Society Conference held at Oxford University, 7-10 April 1997 (Institute of Physics Conference Series): Surface damage of semiconductor

- TEM samples prepared by focused ion beams // — CRC Press, 1997. — C. 473—478.
92. Amorphous to Crystalline Phase Transformations in High Dose Ion Implanted Silicon / J. Williams [и др.] // MRS Proceedings. — 1989. — ЯНВ. — Т. 157.
93. Deal, B. E. General Relationship for the Thermal Oxidation of Silicon / B. E. Deal, A. S. Grove // Journal of Applied Physics. — 1965. — Дек. — Т. 36, № 12. — С. 3770—3778.
94. Massoud, H. Z. Thermal Oxidation of Silicon in Dry Oxygen: Growth-Rate Enhancement in the Thin Regime / H. Z. Massoud // Journal of The Electrochemical Society. — 1985. — Т. 132, № 11. — С. 2693.
95. Ziegler, J. F. The Stopping and Ranges of Ions in Matter: Handbook of Stopping Cross-Sections for Energetic Ions in All Elements: 5 (The Stopping and ranges of ions in matter ; v. 5) / J. F. Ziegler. — Pergamon, 2013. — С. 20—30. — URL: <https://www.elsevier.com/books/the-stopping-and-ranges-of-ions-in-matter/ziegler/978-0-08-021607-2>.
96. Ziegler, J. F. SRIM-2003 / J. F. Ziegler // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. — 2004. — ИЮНЬ. — Т. 219/220. — С. 1027—1036.
97. Ishitani, T. Modeling of sputtering and redeposition in focused-ion-beam trench milling / T. Ishitani, T. Ohnishi // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. — 1991. — Ноябрь. — Т. 9, № 6. — С. 3084—3089.
98. Influence of the Redeposition effect for Focused Ion Beam 3D Micromachining in Silicon / Y. Fu [и др.] // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology. — 2000. — Окт. — Т. 16, № 12. — С. 877—880.
99. Borgardt, N. I. Prediction of surface topography due to finite pixel spacing in FIB milling of rectangular boxes and trenches / N. I. Borgardt, A. V. Romyantsev // Journal of Vacuum Science & Technology B,

- Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. — 2016. — Ноябрь. — Т. 34, № 6. — С. 061803.
100. The 2018 correlative microscopy techniques roadmap / Т. Ando [и др.] // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2018. — Август. — Т. 51, № 44. — С. 443001.
101. *Oates, T.* Characterization of plasmonic effects in thin films and metamaterials using spectroscopic ellipsometry / Т. Oates, Н. Wormeester, Н. Arwin // Progress in Surface Science. — 2011. — Дек. — Т. 86, № 11/12. — С. 328–376.
102. *Mikmekova, S.* European Microscopy Congress 2016: Proceedings: Benefits of angular and energy separation of slow signal electrons in SEM / S. Mikmekova. — Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 11.2016.
103. *Bohor, B. F.* Scanning Electron Microscopy of Clays and Clay Minerals / B. F. Bohor // Clays and Clay Minerals. — 1971. — Т. 19, № 1. — С. 49–54.
104. Phosphorus-Doped Silicon Nanocrystals Exhibiting Mid-Infrared Localized Surface Plasmon Resonance / D. J. Rowe [и др.] // Nano Letters. — 2013. — Февр. — Т. 13, № 3. — С. 1317–1322.
105. *Murray, W.* Plasmonic Materials / W. Murray, W. Barnes // Advanced Materials. — 2007. — Ноябрь. — Т. 19, № 22. — С. 3771–3782.
106. Design of a Perfect Black Absorber at Visible Frequencies Using Plasmonic Metamaterials / М. К. Hedayati [и др.] // Advanced Materials. — 2011. — Окт. — Т. 23, № 45. — С. 5410–5414.
107. Second-Harmonic Generation from ZnO/Al₂O₃Nanolaminate Optical Metamaterials Grown by Atomic-Layer Deposition / А. Wickberg [и др.] // Advanced Optical Materials. — 2016. — Май. — Т. 4, № 8. — С. 1203–1208.
108. Hydrogen-Regulated Chiral Nanoplasmonics / Х. Duan [и др.] // Nano Letters. — 2016. — Январ. — Т. 16, № 2. — С. 1462–1466.

109. Correction of the tip convolution effects in the imaging of nanostructures studied through scanning force microscopy / J. Canet-Ferrer [и др.] // *Nanotechnology*. — 2014. — СЕНТ. — Т. 25, № 39. — С. 395703.
110. *Miller, M.* Strategies for fabricating atom probe specimens with a dual beam FIB / M. Miller, K. Russell, G. Thompson // *Ultramicroscopy*. — 2005. — Март. — Т. 102, № 4. — С. 287–298.
111. Application of focused ion beam for the fabrication of AFM probes / A. S. Kolomiytsev [и др.] // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. — 2017. — ОКТ. — Т. 256. — С. 012007.
112. *Nielsen, J.* Estimation of current constriction losses via 3D tomography reconstructions in electrochemical devices: a case study of a solid oxide cell electrode/electrolyte interface / J. Nielsen, P. S. Jørgensen // *Electrochimica Acta*. — 2017. — ОКТ. — Т. 252. — С. 387–396.
113. Three-Phase 3D Reconstruction of a LiCoO₂ Cathode via FIB-SEM Tomography / Z. Liu [и др.] // *Microscopy and Microanalysis*. — 2016. — ЯНВ. — Т. 22, № 01. — С. 140–148.
114. Nano-structural changes in Li-ion battery cathodes during cycling revealed by FIB-SEM serial sectioning tomography / B. Song [и др.] // *Journal of Materials Chemistry A*. — 2015. — Т. 3, № 35. — С. 18171–18179.
115. Critical factors in SEM 3D stereo microscopy / F. Marinello [и др.] // *Measurement Science and Technology*. — 2008. — Май. — Т. 19, № 6. — С. 065705.
116. An anomalous contrast in scanning electron microscopy of insulators: The pseudo-mirror effect / M. Belhaj [и др.] // *Scanning*. — 2006. — Дек. — Т. 22, № 6. — С. 352–356.
117. *Patkin, A. J.* Secondary ion mass spectrometric image depth profiling for three-dimensional elemental analysis / A. J. Patkin, G. H. Morrison // *Analytical Chemistry*. — 1982. — ЯНВ. — Т. 54, № 1. — С. 2–5.

118. New algorithms in 3D image analysis and their application to the measurement of a spatialized pore size distribution in soils / J. Delerue [и др.] // *Physics and Chemistry of the Earth, Part A: Solid Earth and Geodesy*. — 1999. — ЯНВ. — Т. 24, № 7. — С. 639—644.
119. Reconstruction of porous electrodes by FIB/SEM for detailed microstructure modeling / J. Joos [и др.] // *Journal of Power Sources*. — 2011. — СЕНТ. — Т. 196, № 17. — С. 7302—7307.
120. *Otsu, N.* A Threshold Selection Method from Gray-Level Histograms / N. Otsu // *IEEE Transactions on Systems, Man, and Cybernetics*. — 1979. — ЯНВ. — Т. 9, № 1. — С. 62—66.
121. Three-dimensional morphological measurements of LiCoO₂ and LiCoO₂/Li(Ni_{1/3}Mn_{2/3})O₂ lithium-ion battery cathodes / Z. Liu [и др.] // *Journal of Power Sources*. — 2013. — АПР. — Т. 227. — С. 267—274.
122. Three-dimensional analysis of porous BaTiO₃ ceramics using FIB nanotomography / L. HOLZER [и др.] // *Journal of Microscopy*. — 2004. — ОКТ. — Т. 216, № 1. — С. 84—95.
123. 3D reconstruction and characterization of polycrystalline microstructures using a FIB-SEM system / M. Groeber [и др.] // *Materials Characterization*. — 2006. — ДЕК. — Т. 57, № 4/5. — С. 259—273.
124. Combining intensity, edge and shape information for 2D and 3D segmentation of cell nuclei in tissue sections / C. WAHLBY [и др.] // *Journal of Microscopy*. — 2004. — ИЮЛЬ. — Т. 215, № 1. — С. 67—76.
125. A two-stage approach to the segmentation of FIB-SEM images of highly porous materials / M. Salzer [и др.] // *Materials Characterization*. — 2012. — ИЮЛЬ. — Т. 69. — С. 115—126.
126. Development of novel three-dimensional reconstruction method for porous media for polymer electrolyte fuel cells using focused ion beam-scanning

- electron microscope tomography / T. Terao [и др.] // *Journal of Power Sources*. — 2017. — Апр. — Т. 347. — С. 108—113.
127. *Haldar, P.* Connectivity-list based characterization of 3D nanoporous structures formed via selective dissolution / P. Haldar, A. Chatterjee // *Acta Materialia*. — 2017. — Апр. — Т. 127. — С. 379—388.
128. *Zhukov, V. A.* Using a chromatic-aberration correction system to achieve sub-1.6-nm resolutions of a focused-ion-beam microscope designed for characterization and processing / V. A. Zhukov, A. I. Titov, A. V. Zav'yalova // *Russian Microelectronics*. — 2007. — СЕНТ. — Т. 36, № 5. — С. 279—287.
129. *Volkert, C. A.* Focused Ion Beam Microscopy and Micromachining / C. A. Volkert, A. M. Minor // *MRS Bulletin*. — 2007. — Май. — Т. 32, № 05. — С. 389—399.
130. Extreme optical activity and circular dichroism of chiral metal hole arrays / M. V. Gorkunov [и др.] // *Applied Physics Letters*. — 2014. — ИЮНЬ. — Т. 104, № 22. — С. 221102.
131. Fabrication of complex shape 3D photonic nanostructures by FIB lithography / O. Y. Rogov [и др.] // *2015 IEEE Nanotechnology Proceedings (IEEE-NANO)*. — IEEE, 07.2015.
132. Hybrid FIB milling strategy for the fabrication of plasmonic nanostructures on semiconductor substrates / J. F. Einsle [и др.] // *Nanoscale Research Letters*. — 2011. — Т. 6, № 1. — С. 572.
133. Implications of the causality principle for ultra chiral metamaterials / M. V. Gorkunov [и др.] // *Scientific Reports*. — 2015. — Март. — Т. 5, № 1.
134. *Keil, J. M.* Classes of graphs which approximate the complete euclidean graph / J. M. Keil, C. A. Gutwin // *Discrete & Computational Geometry*. — 1992. — ЯНВ. — Т. 7, № 1. — С. 13—28.

135. FIB-fabricated complex-shaped 3D chiral photonic silicon nanostructures / O. ROGOV [и др.] // *Journal of Microscopy*. — 2017. — Окт. — Т. 268, № 3. — С. 254—258.
136. Extreme optical chirality of plasmonic nanohole arrays due to chiral Fano resonance / A. V. Kondratov [и др.] // *Physical Review B*. — 2016. — Май. — Т. 93, № 19.
137. Chiral visible light metasurface patterned in monocrystalline silicon by focused ion beam / M. V. Gorkunov [и др.] // *Scientific Reports*. — 2018. — Авг. — Т. 8, № 1.

Список рисунков

- 1.1 Спектральные фильтры на основе метаматериалов. (а) Фотография щелевых массивов с различным периодом, метка 10 мкм; (б) Измеренные спектры пропускания, цвета соответствуют цветам (красный, зеленый, синий); (в) РЭМ-изображение фильтра в форме буквы М, метка 3 мкм; (г) оптическое изображение фильтра в форме буквы М. Из работы [6] 12
- 1.2 Микрочип с основным компонентом - метаматериалом на основе пленки золота, обработанного ФИП. (а) Фотография изготовленного микрочипа; (б) Фрагменты РЭМ-изображения регулярно перфорированной пленки золота с различным масштабом; (в) Спектры пропускания в видимом диапазоне для различных состояний микрочипа (наличие исследуемого материала); (г) Увеличенный фрагмент РЭМ-изображения метаматериала – отдельные элементы массива отверстий. Из работы [9] 13
- 1.3 Метаматериал, изготовленный по технологии двухфотонной полимеризации. а) РЭМ-изображение фрагмента структуры, б) Измеренный спектр пропускания. Изображение из работы [41] 15
- 1.4 РЭМ-изображение фрагмента двух наноструктур в виде щелевых массивов различной скважности, изготовленных по технологии электронной литографии: а) Структура с шириной щели 14 нм, б) Структура с шириной щели 8 нм. Изображение из работы [53] 17
- 1.5 Массив наноструктур, изготовленных методом литографии наносферами: а) Измеренный спектр поглощения для наноструктуры, б) АСМ-изображение рельефа поверхности образца. Изображение из работы [54] 18

1.6	Массив хиральных наноструктур из платины, изготовленных методом FIBID: а) РЭМ-изображение наноструктуры под углом 52° , б) Измеренный круговой дихроизм, в) Измеренная оптическая активность. Изображение из работы [87]	27
2.1	Схема подготовки образцов с свободноподвешенными пленками серебра для последующей обработки ФИП	43
2.2	Схема изготовления цилиндрических отверстий с помощью ФИП: а) растровый режим, б) концентрический режим	45
2.3	Схема обработки поверхности серебра фокусированным ионным пучком	46
2.4	РЭМ изображения наноструктур с центральными элементами, имеющими различные углы раствора: а) $\simeq 36^\circ$, б) $\simeq 100^\circ$	47
2.5	Свободноподвешенные щелевые массивы в тонкой серебряной пленке толщиной 270 нм: а) РЭМ изображение фрагмента наноструктуры, б) Оптическое изображение изготовленного массива	48
2.6	Оптические спектры пропускания щелевых массивов представлены для ТЕ- и ТМ- поляризации падающей световой волны (красная и синяя линия, соответственно), теория – спектр представлен черной линией.	49
2.7	Блок-схема процесса формирования шаблонов для изготовления периодических трехмерных наноструктур хиральной формы	51
2.8	Формирование шаблона для изготовления периодической наноструктуры а) 3D модель шаблона травления, б) Вид заполненного шаблона на экране микроскопа, цвет соответствует времени травления – от синего (первый элемент) к красному (последний элемент)	53
2.9	Схема разложения в пикселный растр траектории ионного луча	54
2.10	Фрагменты РЭМ-изображений наноструктур (метка 100 нм). Хиральные отверстия а) – г), нехиральные д) – з)	56

- 3.1 Массивы хиральных наноструктур, изготовленные в пленке из серебра толщиной 260 нм на стеклянной подложке. Расположение центров элементов – в вершинах правильного шестиугольника (штрих-линия) 59
- 3.2 Массивы хиральных наноструктур, изготовленные в пленке из серебра толщиной 260 нм на стеклянной подложке. Расположение центров элементов – в вершинах правильного шестиугольника (штрих-линия) 60
- 3.3 Единичная 3D хиральная наноструктура диаметром 230 нм в монокристаллической золотой пленке толщиной 200 нм: а) 3D модель шаблона травления, б) РЭМ изображение 60
- 3.4 Единичная 3D хиральная наноструктура диаметром 380 нм в поликристаллической золотой пленке толщиной 200 нм: а) 3D модель шаблона травления, б) РЭМ изображение 61
- 3.5 Спектр пропускания (отн. ед.) для наноструктуры симметрии 4 порядка, изготовленной в пленке из серебра, вставка – увеличенный фрагмент для длин волн 350-500 нм 62
- 3.6 Результаты оптической эллипсометрии для 3D хиральных наноструктур диаметром в пленке серебра на подложке из стекла различной точечной симметрии 4 порядка 63
- 3.7 Результаты оптической эллипсометрии для 3D хиральных наноструктур диаметром в пленке серебра на подложке из стекла различной точечной симметрии 3 порядка 64
- 3.8 Результаты оптической эллипсометрии для 3D хиральных наноструктур диаметром в пленке серебра на подложке из стекла различной точечной симметрии 6 порядка 65

- 4.1 Результаты исследований образца КНС методами электронной дифракции и ПЭМ: а) светлопольное ПЭМ-изображение поперечного среза образца, б) электронограмма от области слоя кремния, в) электронограмма от области подложки 68
- 4.2 РЭМ изображения хиральной наноструктуры в платформе КНС: а) фрагмент поверхности наноструктуры под углом 0° (оранжевые линии обозначают ход ионного луча при изготовлении), б) фрагмент поверхности наноструктуры под углом 52° 69
- 4.3 РЭМ изображения фрагментов тестовых массивов наноструктур в кремнии: а) без увеличения периода, б) увеличенный на 1 рх период, в) увеличенный на 2 рх период 69
- 4.4 Оптическое изображение хиральных наноструктур, изготовленных в КНС. 70
- 4.5 Поперечное сечение наноструктуры: (а) ПЭМ-изображение (б) Увеличенный фрагмент (в) EDX карты распределения элементов с указанием концентрации галлия, кремния и кислорода 70
- 4.6 График зависимости роста оксидной пленки SiO_2 от времени при термическом окислении по модели Массуда 71
- 4.7 ПЭМ изображение поперечного сечения наноструктуры до термического окисления 72
- 4.8 ПЭМ изображение поперечного сечения наноструктуры после термического окисления 73
- 4.9 Концентрационный профиль распределения химических элементов вдоль заданной линии: а) после изготовления наноструктуры в кремнии методом ФИП , б) после термического окисления. 74
- 4.10 ПЭМ-изображение поперечного сечения метаматериала до термического окисления (а), выборочная карта распределения элементов с указанием галлия, (в) кремния. 74

- 4.11 ПЭМ-изображение поперечного сечения наноструктуры после термического окисления (а), выборочная карта распределения элементов с указанием кремния и галлия, (в) кремния, галлия, кислорода и платины. 75
- 4.12 Оптические спектры пропускания хиральных наноструктур в КНС . . . 76
- 5.1 РЭМ изображения подготовленных АСМ-зондов высокого аспектного соотношения и увеличенные фрагмента острий зондов (вставки): а) вертикальный АСМ-зонд, б) наклонный АСМ-зонд с наклоном 14° 79
- 5.2 Хиральная наноструктура в кремнии после термического окисления: а) РЭМ изображение фрагмента поверхности наноструктуры под углом 52° (рельеф исходной наноструктуры скрыт под слоем SiO_2), б) три последовательных РЭМ изображения поперечных сечений наноструктуры под углом 52° , используемых для трехмерной реконструкции. 81
- 5.3 Восстановленный рельеф элемента массива хиральных наноструктур, изготовленных ФИП в КНС: а) Рельеф поверхности наноструктуры по данным АСМ микроскопии, б) трехмерная модель всей изготовленной наноструктуры 82
- 5.4 Восстановленный рельеф элемента массива хиральных наноструктур, изготовленных ФИП в КНС после термического окисления: а) рельеф поверхности наноструктуры - SiO_2 (данные ФИП-томографии), б) топография - Si -слоя наноструктуры (данные ФИП-томографии), в) трехмерная модель всей наноструктуры 82
- 5.5 Оптические спектры пропускания хиральных наноструктур в КНС . . . 84
- 5.6 Измеренный круговой дихроизм хиральных наноструктур в КНС и теория 84
- 5.7 Измеренное оптическое вращение хиральных наноструктур в КНС и теория 84