



FIZIKAS NOZARE
CIETVIELU FIZIKAS APAKŠNOZARE

2022

DAUGAVPILS UNIVERSITĀTE

JĀNIS SNIKERIS

**MIKRO UN NANO STRUKTŪRU
IEGŪŠANA UZ METĀLU UN METĀLU
KOMPOZĪTMATERIĀLU PLĀNO
KĀRTIŅU VIRSMĀM AR FOKUSĒTU
ELEKTRONU STAROJUMU**

**FORMATION OF MICRO AND NANO
STRUCTURES ON THE SURFACES OF
METALS AND METAL-CONTAINING
COMPOSITE MATERIALS BY FOCUSED
ELECTRON BEAM IRRADIATION**

**PROMOCIJAS DARBA KOPSAVILKUMS
SUMMARY OF THE THESIS FOR OBTAINING
THE DOCTORAL DEGREE**

DAUGAVPILS UNIVERSITĀTE
DZĪVĪBAS ZINĀTŅU UN TEHNOĻIJU INSTITŪTS
G. Liberta Inovatīvās Mikroskopijas centrs

DAUGAVPILS UNIVERSITY
INSTITUTE OF LIFE SCIENCES AND TECHNOLOGIES
G. Libert's Centre of Innovative Microscopy

Mg.phys Jānis Sņiķeris

MIKRO UN NANO STRUKTŪRU IEGŪŠANA UZ METĀLU UN METĀLU KOMPOZĪTMATERIĀLU PLĀNO
KĀRTIŅU VIRSMĀM AR FOKUSĒTU ELEKTRONU STAROJUMU.

FORMATION OF MICRO AND NANO STRUCTURES ON THE SURFACES OF METALS AND METAL-
CONTAINING COMPOSITE MATERIALS BY FOCUSED ELECTRON BEAM IRRADIATION.

Promocijas darba

KOPSAVILKUMS

Fizikas doktora (Dr. phys.) zinātniskā grāda iegūšanai

SUMMMARY

of the Thesis for obtaining the Doctoral Degree in physics (Dr. phys.)

Daugavpils 2022

Promocijas darbs izstrādāts laika periodā no 2015. līdz 2022. gadam.

Doktora studiju programma: Fizika, Cietvielu fizika.

Promocijas darba veids: Disertācija

Promocijas darba zinātniskais vadītājs:

Dr. phys., Vjačeslavs Gerbreders, vadošais pētnieks, Daugavpils Universitāte, Latvija

Oficiālie recenzenti:

1. *Dr.sc.ing., Andris Šutka*, profesors, Rīgas Tehniskā Universitāte, Latvija;

2. *Dr.sc.ing., Jurgis Poriņš*, profesors, Rīgas Tehniskā Universitāte, Latvija;

3. *Dr.phys., Boriss Poļakovs*, vadošais pētnieks, Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija.

Promocijas darba aizstāvēšana notiks Daugavpils Universitātes Fizikas un astronomijas promocijas padomes atklātā sēdē 2022. gada 23. novembrī Daugavpilī, Parādes ielā 1a, 130. auditorijā plkst. 13:00.

Ar promocijas darbu un tā kopsavilkumu var iepazīties Daugavpils Universitātes bibliotēkā, Parādes ielā 1, Daugavpilī un Daugavpils Universitātes interneta mājas lapā www.du.lv

Atsauksmes sūtīt promocijas padomes sekretāram Daugavpilī, Parādes ielā 1a, LV-5401, epasts: eriks.sledevskis@du.lv

Promocijas padomes priekšsēdētāja:

Dr.phys. Irēna Mihailova, pētnieks, Daugavpils Universitāte, Latvija

Promocijas padomes sekretārs:

Dr. phys., Ēriks Sļedevskis, vadošais pētnieks, Daugavpils Universitāte, Latvija

The present Doctoral Thesis has been worked out in the period 2015-2022.

Doctoral study programme: Physics, the sub-branch of Solid State Physics

Type of Doctoral Thesis: Dissertation

The scientific advisor of the Doctoral Thesis:

Dr. phys., Vjačeslavs Gerbreders, lead researcher, Daugavpils University, Latvia.

Official reviewers:

1. *Dr.sc.ing., Andris Šutka*, professor, Riga Technical University, Latvia;
2. *Dr.sc.ing., Jurgis Poriņš*, professor, Riga Technical University, Latvia;
3. *Dr.phys., Boriss Poļakovs*, lead researcher, Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Latvia.

The defence of the Doctoral Thesis will take place in Daugavpils University at the open meeting of Doctorate Council for Science of physics on November 23, in Daugavpils, Parades Street 1a, Room 130, at 13:00.

The Doctoral Thesis and its summary are available at the library of Daugavpils University, Parades Street 1 in Daugavpils and from the homepage of Daugavpils University www.du.lv

Comments are welcome. Send them to the secretary of the Doctorate Council, Parades Street 1a, Daugavpils, LV-5401, e-mail: eriks.sledevskis@du.lv

Chairman of the Doctorate Council:

Dr. phys., Irēna Mihailova, researcher, Daugavpils University, Latvia.

Secretary of the Doctorate Council:

Dr. phys., Ēriks Sļedevskis, lead researcher, Daugavpils University, Latvia.

Promocijas darbā iekļauto publikāciju saraksts.....	6
DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS.....	7
ATSEVIŠĶU DARBA NODAĻU ĪSS IZKLĀSTS.....	10
1. nodaļa – Ievads.....	10
2. nodaļa – Literatūras pārskats.....	10
3. nodaļa – Pētījumos izmantotās metodes un iekārtas.....	10
4. nodaļa – Pētījumu rezultāti un diskusija.....	10
4.1. Nanostruktūru veidošana uz $a\text{-As}_2/\text{Ag}$ dubultslāņu virsmām ar fokusētu elektronu staru.....	11
4.2. Nanostruktūru modificēšana uz $a\text{-As}_2/\text{Ag}$ dubultslāņu virsmām ar C-AFM metodi.....	16
4.3. Nanostruktūru veidošana uz dažādu metālu virsmām ar fokusētu elektronu staru.....	23
4.4. Nanostruktūru veidošana uz Cr plānajām kārtiņām uz stikla pamatnes ar fokusētu elektronu staru un slapjo kodināšanu.....	29
4.5. Reversīvu nanostruktūru veidošana uz nītinola plāno kārtiņu virsmām ar fokusētu elektronu staru.....	36
PROMOCIJAS DARBA REZULTĀTI UN SECINĀJUMI.....	40
Atsauces.....	75

The list of publications included in the Thesis.....	6
GENERAL DESCRIPTION OF THE WORK.....	41
BRIEF DESCRIPTION OF EACH CHAPTER.....	44
Chapter 1 – Introduction.....	44
Chapter 2 – Theoretical background.....	44
Chapter 3 – Methods and equipment.....	44
Chapter 4 – Results and discussion.....	44
4.1. Formation of nanostructures on surfaces of a-AsS ₂ /Ag bilayers with a focused electron beam.....	45
4.2. Modification of nanostructures by C-AFM method on surfaces of a-AsS ₂ /Ag bilayers.....	50
4.3. Formation of nanostructures of the surfaces of various metals by a focused electron beam.....	57
4.4 Formation of nanostructures on Cr thin films on glass substrate by a focused electron beam and wet etching.....	63
4.5 Formation of reversible nanostructures on the surface of nitinol thin films by a focused electron beam.....	70
RESULTS AND CONCLUSIONS.....	74
References.....	75

Promocijas darbā iekļauto publikāciju saraksts:

The list of publications included in the Thesis:

1. J. Sņiķeris, V. Gerbreders un E. Tamanis. "Formation of partially reversible nanostructures in Ni₄₀Ti₆₀ thin films by focused electron beam irradiation". *J. Micro/Nanopattern. Mater. Metrol.* 20(2) (2021), 020502. DOI: 10.1117/1.JMM.20.2.020502.
2. J. Sņiķeris un V. Gerbreders. "Effects of electron beam irradiation on a Ag/AsS₂ bilayer using conductive atomic force microscopy". *Thin Solid Films* 731 (2021), 138747. DOI: 10.1016/j.tsf.2021.138747.
3. J. Sņiķeris, V. Gerbreders un V. Mizers. "Formation of micro-/nano-structures on the surface of Cr thin films by electron beam irradiation". *J Non Cryst Solids* 500 (2018), 167–172 lpp. DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2018.07.062.
4. J. Sņiķeris, V. Gerbreders, V. Kolbjonoks, I. Mihailova un E. Tamanis. "Growth of surface relief structures on Ag/AsS₂ bilayer thin films by electron beam irradiation". *Thin Solid Films* 636 (2017), 622–625 lpp. DOI: 10.1016/j.tsf.2017.07.008.
5. J. Sņiķeris un V. Gerbreders. "Direct formation of nanostructures by focused electron beam on a surface of thin metallic films". *Proc. SPIE* 10453 (2017), 104532B. DOI: 10.1117/12.2275961.

Darba rezultāti ir prezentēti sekojošās konferencēs:

The results of this work have been presented in the following conferences:

- CFI 36. zinātniskā konference, Rīga, Latvija. (2020. gada 12. februāris). "Reversīvu nītinola nanostruktūru veidošana ar fokusēta elektronu stara palīdzību".
- DU 61. starptautiskā zinātniskā konference, Daugavpils, Latvija. (2019. gada 11–12. aprīlis). "Formation of reversible submicron structures on the surface of nitinol thin films by electron beam irradiation"
- DU 60. starptautiskā zinātniskā konference, Daugavpils, Latvija. (2018. gada 26–27. aprīlis). "Nanostructure formation on Cr thin film surface by electron beam irradiation and wet etching"
- III International Conference on Applications of Optics and Photonics „AOP 2017”, Faro, Portugāle. (2017. gada 8–12. maijs). "Direct formation of nanostructures by focused electron beam on a surface of thin metallic films".
- DU 59. starptautiskā zinātniskā konference, Daugavpils, Latvija. (2017. gada 6–7. aprīlis). "Nanostructure growth in Ag/a-As₂S₃ bilayer by focused electron beam and conductive atomic force microscopy"
- CFI 33. zinātniskā konference, Rīga, Latvija. (2017. gada 22. februāris). "Metāla nanostruktūru tiešā iegūšana ar fokusētu elektronu staru uz metāla virsmas"[Konferences prezentācija].

DARBA VISPĀRĪGS RAKSTUROJUMS

Ievads

Metāla mikro-/nano- struktūras un metāla nanostruktūras saturoši kompozītmateriāli mūsdienās tiek izmantoti ļoti plašā zinātņu un tehnoloģiju klāstā. Brīvo elektronu svārstības un rezonanses efekti ļauj tiem mijiedarboties ar elektromagnētisko starojumu – absorbēt un izstarot gaismu dažādos spektra apgabalos, kas ir atkarīgi no metālisko struktūru formas un izmēriem. Šī īpašība padara metāla mikro-/nano- struktūras ārkārtīgi nozīmīgas virknē fizikas un tehnikas nozaru, kas nodarbojas ar gaismas manipulāciju, piemēram fotonikā [1], plazmonikā [2, 3], saules bateriju [4, 5] vai rentgenstaru masku [6, 7] izstrādē. Metāla mikro- un nano-struktūras tiek izmantotas arī nano-elektronikā[8], biomedicīnā [9] un mikroelektromehāniskajās sistēmās [10].

Metodes, ar kurām tiek izgatavotas mikro- un nano-mēroga iekārtas, apzīmē ar jēdzienu mikro- un nano- litogrāfija. Elektronu stara litogrāfija (EBL) ir viena no plašāk izmantotajām mikro-/nano- litogrāfijas metodēm, kuras izšķirtspēju difrakcijas limits neierobežo tik izteikti kā optiskās litogrāfijas metodes. Tomēr EBL ir samērā sarežģīts un dārgs vairāku soļu process, kas sevī iekļauj rezista slāņa uzklāšanas, apstarošanas, attīstīšanas un kodināšanas soļus. Pēdējos gados ir parādījušās vairākas uz elektronu stara iedarbību balstītu mikro- un nano- litogrāfijas metodes, kurām nav nepieciešams rezista slānis un/vai kodināšana [11,12,13]. Dažādām metāla mikro-/nano- struktūru iegūšanas metodēm ir savas priekšrocības, trūkumi un pielietojumu nišas.

Līdz ar to, jaunu mikro- un nano- litogrāfijas metožu izstrāde un pilnveidošana ir svarīgs uzdevums, kas var pavērt jaunus metāla struktūru pielietojumus virknē zinātņu un tehnoloģiju nozaru.

Šis promocijas darbs ir veltīts mijiedarbības izpētei starp fokusētu elektronu starojumu un metālu saturošu kompozītmateriālu vai tīru metālu virsmām, lai attīstītu uz elektronu starojumu balstītu mikro-/nano- litogrāfijas metodi, kas neizmanto kodināšanu vai rezista slāni. Darbā ir pētītas a-AsS₂/Ag dubultslāņu, dažādu tīru metālu (Al, Ag, Cu, Cr, Mo) un formas atmiņas materiāla nitinola virsmas. Darbā ir sniegts detalizēts apraksts par apstarošanas parametru ietekmi uz iegūto mikro- vai nano- struktūru formu un izmēriem.

Darba mērķis un uzdevumi

Darba mērķis ir mikro- un nano-struktūru iegūšana ar fokusēta elektronu starojuma palīdzību uz metālu, metālu sakausējumu un metālus saturošu kompozītmateriālu virsmām.

Lai sasniegtu darba mērķi, tika izvirzīti sekojoši **uzdevumi**:

1. Izgatavot pētāmos paraugus, uzputinot Ag/a-AsS₂ dubultslāņu un dažādu metālu (Ag, Al, Cu, Cr, Mo) plānās kārtiņas uz dažādām (BK7 stikla, kristāliska Si(111) un PMMA plastmasas) pamatnēm;
2. Pētīt, kā apstarošana ar fokusētu elektronu staru izmaina paraugu virsmas reljefu atkarībā no elektronu stara parametriem;
3. Izpētīt, kā apstarošana ar fokusētu elektronu staru mikro- un nano- mērogā ietekmē Ag/a-AsS₂ dubultslāņu virsmas elektrisko vadāmību;
4. Meklēt likumsakarības starp dažādu metālu (Ag, Al, Cu, Cr, Mo) fizikālajām īpašībām un uz šo metālu virsmām iegūto nanostruktūru formu un izmēriem;
5. Izpētīt, kā apstarošana ar elektronu staru ietekmē Cr plāno kārtiņu kodināšanas ātrumu kodinātājā, kas iegūts 50 ml 2% NaOH šķīduma izšķīdinot 15 g K₃Fe(CN)₆;
6. Izgatavot NiTi plāno kārtiņu paraugus, kuri istabas temperatūrā atrodas kristāliskā stāvoklī, martensīta fāzē;
7. Pārbaudīt, vai uz NiTi plāno kārtiņu virsmas ar fokusētu elektronu staru iegūtajās nanostruktūrās ir iespējams novērot formas atmiņas efektu.

Pētījumu metodika

Šī darba gaitā tika pielietotas sekojošas **metodes**:

- Skenējošā elektronu mikroskopija;
- Atomspēku mikroskopija;
- Rentgenstaru difraktometrija;
- Enerģijas dispersīvā rentgenstaru spektroskopija;
- Konfokālā lāzerskenējošā mikroskopija.

Aizstāvamās tēzes:

1. Ag/a-AsS₂ plāno kārtiņu apstarošana ar fokusētu elektronu staru izraisa mikro-/nano-struktūru veidošanos, kuru izmērus nosaka stara parametri, bet struktūru veidošanās mehānisms ir izskaidrojams ar elektriskās un termiskās mijiedarbības sajaukumu.
2. Metālisku plāno kārtiņu (Al, Ag, Cr, ...) apstarošana ar fokusētu elektronu staru izraisa mikro-/nano-struktūru veidošanos, kuru augstumu nosaka stara parametri, kā arī metāla kušanas temperatūra.
3. Cr plāno kārtiņu apstarošana ar elektronu staru izraisa apstaroto un neapstaroto apgabalu kodināšanas selektivitāti, ar kodināšanas ātruma samazināšanos apstarotajos apgabalos.
4. Fokusēta elektronu stara iedarbība uz NiTi plānajām kārtiņām izraisa mikro-struktūru veidošanos, kurām piemīt daļējs „formas atmiņas” efekts.

Darba novitāte

Šī darba rezultātiem piemīt zinātniska novitāte un tie ir publicēti starptautiskos, recenzētos žurnālos. Darba rezultātā pirmoreiz:

1. uz Ag/a-As₂ dubultslāņu un dažādu metālu (Al, Ag, Cu, Cr, Mo) virsmām ar fokusētu elektronu staru vienā fabrikācijas solī iegūtas mikro-/nanostruktūras un ar AFM noteikts to izmērs atkarībā no elektronu stara parametriem;
2. uz Ag/a-As₂ dubultslāņu virsmas novērota neparastu, Ag saturošu gredzena formas apgabalu veidošanās ap ar fokusētu elektronu staru apstarotajiem punktiem un apgabaliem;
3. ir novērota sakarība starp metālu fizikālajām īpašībām (kušanas temperatūru un magnētisko uzņēmību) un uz to plāno kārtiņu virsmas ar fokusētu elektronu staru iegūto nanostruktūru izmēriem (augstumu un platumu);
4. ir novērota un izmērīta izteikta BK7 stikla un PMMA plastmasas, kas pārklātas ar ļoti plānu Cr slāni, pamatņu deformācija fokusēta elektronu stara ietekmē;
5. uz nitinola virsmas ar fokusētu elektronu staru vienā fabrikācijas solī iegūtas nanostruktūras, kas demonstrē formas atmiņas efektu reversējot elektronu stara izraisīto virsmas deformāciju.

Darba struktūra

Šis darbs tika veidots kā disertācija un sastāv no piecām daļām. Pirmā daļa ir ievads, kurā ir aprakstīta tēmas aktualitāte, mērķis un veicamie uzdevumi. Otrā daļa ir veltīta teorijas apskatam par mikro- un nano- litogrāfijas metodēm ar uzsvaru uz elektronu stara litogrāfiju, kā arī formas atmiņas materiālu darbības pamatiem. Trešajā daļā ir aprakstītas darba gaitā izmantotās metodes un iekārtas. Ceturtā daļa satur informāciju par darba gaitā veiktajiem pētījumiem un to rezultātiem. Tā ir sadalīta piecās apakšnodaļās atbilstoši darbā iekļauto publikāciju tēmām. Pirmās divas apakšnodaļas ir veltītas nanostruktūru veidošanai ar fokusētu elektronu staru uz Ag/As₂ dubultslāņu virsmām. Trešajā apakšnodaļā nanostruktūru veidošana tiek pētīta uz tīru metālu virsmām. Ceturtajā apakšnodaļā ir aprakstīta Cr kodināšanas ātruma izmaiņas pēc apstarošanas ar elektronu staru, bet piektajā apakšnodaļā uz nitinola virsmas tika iegūtas nanostruktūras ar formas atmiņas īpašībām. Piektā nodaļa ir noslēgums, kur ir apkopoti darba secinājumi, tēzes un autora publikāciju saraksts.

Promocijas darba apjoms ir 112 lappuses, tekstu papildina 64 zīmējumi un 9 tabulas.

Pētījumu rezultātu aprobācija

Darbā sniegtie rezultāti ir publicēti 5 SCOPUS un Web of Science datubāzēs indeksējamu žurnālu rakstos, 6 konferenču tēžu krājumos un ir prezentēti 4 starptautiskās un 2 vietēja mēroga konferencēs.

ATSEVIŠĶU DARBA NODAĻU ĪSS IZKLĀSTS

1. nodaļa – Ievads

Šī nodaļā satur īsu promocijas darba tēmas aktualitātes aprakstu, darba mērķi un uzdevumus, kā arī darba struktūras un novitātes aprakstu.

2. nodaļa – Literatūras pārskats

Šī nodaļa ir veltīta darba teorētiskās daļas izklāstam. Nodaļas sākumā ir apskatīti elektronu starojuma un vielas mijiedarbības iesaistītie mehānismi un novērojamās parādības. Tālāk tiek sniegts detalizēts apraksts par darbā izmantotajām mikro- un nano- struktūru iegūšanas metodēm – fizikālo tvaiku nogulsnešanu, elektronu stara litogrāfiju un skenējošās zondes litogrāfiju. Īsumā tiek apskatītas arī citas mikro-/nano- litogrāfijas metodes. Nodaļas beigās ir apskatīts formas atmiņas efekta mehānisms un nitinola kristāliskā struktūra.

3. nodaļa – Pētījumos izmantotās metodes un iekārtas

Praktiskās daļas izklāsts ir iesākts ar pētījumos izmantoto metožu un iekārtu aprakstu. Plānās kārtiņas šajā darbā tika iegūtas ar fizikālās tvaiku nogulsnešanas metodi, izmantojot sekojošas uzputināšanas iekārtas: „Вакуумный Универсальный Пост ВУП-5”, „Kurt Lesker Lab18” un „Mantis Nanosys500”. Paraugu apstarošana ar elektronu staru un elektronu mikroskopijas attēlu uzņemšana tika veikta divos skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) modeļos: „Tescan VEGA II LMU” un „Tescan MAIA3”. Atomspēku mikroskopijas (AFM) mērījumi un eksperimenti ar skenējošās zondes litogrāfiju tika veikti ar atomspēku mikroskopu „Park NX10”. Paraugu ķīmiskais sastāvs tika noteikts ar elektronu mikroskopam pievienoto elektronu enerģijas dispersijas rentgenstaru spektroskopijas (EDXS) moduli „Oxford Instruments INCA X-act”. Paraugu kristāliskā struktūra tika noteikta ar rentgendifraktometru „Rigaku Smartlab”. Konfokālais lāzerskenējošais mikroskops „Leica TCSP-5” tika izmantots lai novērotu Cr plāno kārtiņu optiskās caurlaidības izmaiņas slapjās kodināšanas laikā.

4. nodaļa – Pētījumu rezultāti un diskusija

Pētījumu rezultāti ir iedalīti piecās apakšnodaļās. Katra no tām ir veltīta atsevišķam pētījumam un sevī ietver konkrētā eksperimenta aprakstu, rezultātus un to diskusiju.

4.1. Nanostruktūru veidošana uz a-As₂/Ag dubultslāņu virsmām ar fokusētu elektronu staru

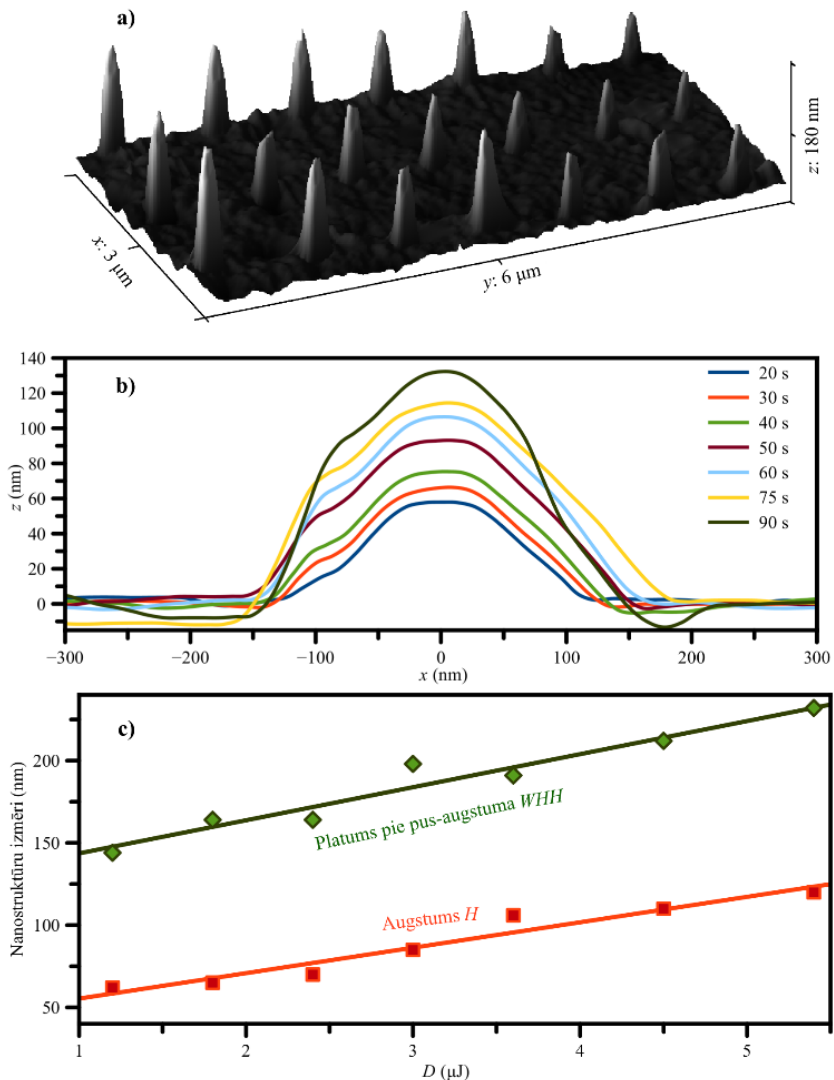
Šī darba pirmajos pētījumos tika apskatīta a-As₂/Ag dubultslāņu reakcija uz fokusētu elektronu starojumu. Jau iepriekš no elektronu mikroskopa attēliem bija zināms, ka fokusēta elektronu starojuma rezultātā uz dubultslāņu virsmas veidojas punkteida struktūras. Šī pētījuma mērķis bija noteikt šo struktūru izmērus un to atkarību no elektronu stara parametriem.

Pētījuma pirmajā eksperimentā uz BK7 stikla pamatnes tika uzputināts 400 nm bieza Ag plānā kārtiņa (Kurt Lesker Lab18, DC magnetrons, 40 nm/min). Uz Ag virsmas tika uzputināta 90 nm bieza amorfā halkogenīda (a-As₂) plānā kārtiņa (БУП-5, termiskā izputināšana, 600 nm/min). Apstarošanai ar elektronu staru tika izmantots SEM Tescan VEGA II LMU ar sekojošiem stara parametriem: paātrinātais spriegums $U = 30$ kV, elektronu stara strāva $I = 2$ pA un diametrs $d = 14$ nm, bet apstarošanas laiks t mainīts robežās 20 – 90 s. Apstarošana tika veikta punktu režīmā. Parauga apstarotie apgabali tika skenēti ar AFM.

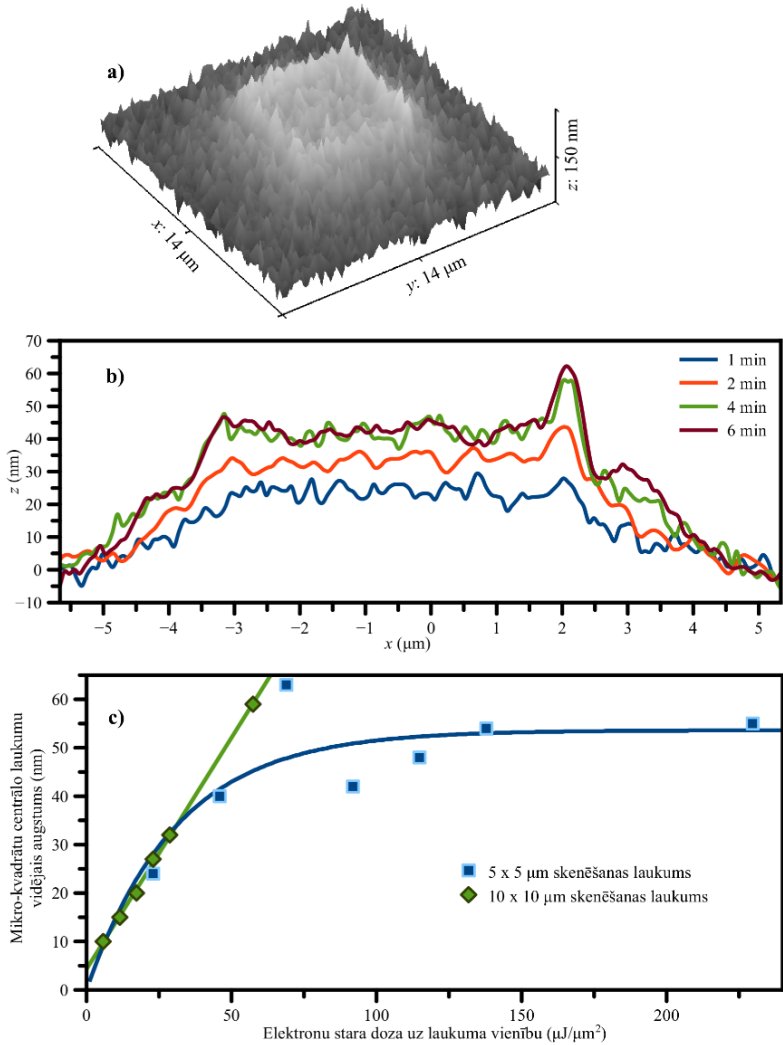
AFM mērījumu rezultāti ir apkopoti 1. zīmējumā. Apstarotajos virsmas punktos ir izveidojušās nanomēroga struktūras (nanopunkti), kuru izmērs pieaug, palielinot apstarošanas laiku. Nanopunktu augstuma H un platuma pie pus-augstuma WHH (no angļu val. Width at Half-Height) atkarība no elektronu stara dozas D intervālā līdz 5,5 μ J ir lineāra. Elektronu stara doza tika aprēķināta kā $D = I \times U \times t$.

Izvērtējot iegūtos rezultātus, pētījumu tika nolemts turpināt, veicot līdzīgu eksperimentu. Otrajā eksperimentā parauga apstarošana ar elektronu staru tika veikta rastra skenēšanas režīmā pa 2,5 \times 2,5 μ m līdz 20 \times 20 μ m lieliem laukumiem, vienlaikus veicot EDXS mērījumus ar INCA X-act moduli, lai novērotu parauga ķīmiskā sastāva izmaiņas apstarošanas laikā. Elektronu stara parametri skenēšanas laikā bija sekojoši: $U = 30$ kV; $I = 300$ pA; $d = 210$ nm un $t = 1 - 10$ min. Rastra skenēšanas periods bija 1,5 s. As₂ slāņa biezums šoreiz tika palielināts līdz 360 nm. Tā kā pirmā eksperimenta laikā tika novēroti elektriskā lādiņa uzkrāšanās efekti paraugā, šajā eksperimentā BK7 stikla pamatne tika aizstāta ar kristāliska Si(111) pamatni.

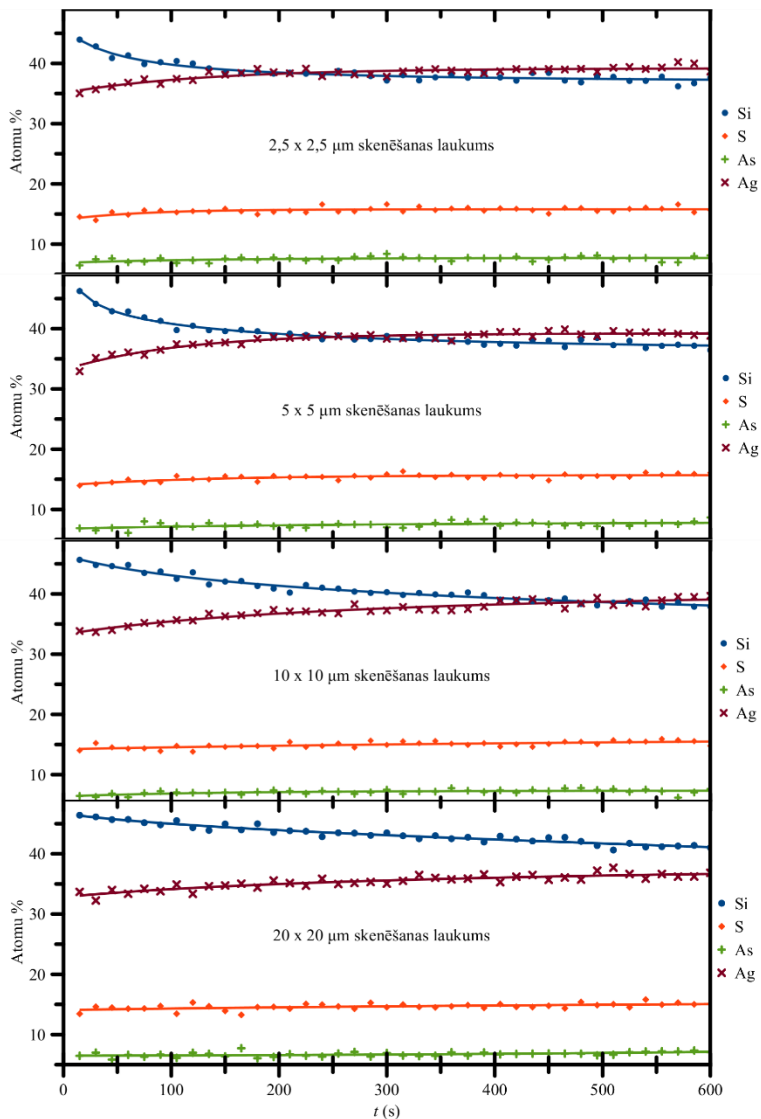
2. zīmējumā ir apkopoti 2. eksperimenta AFM mērījumu rezultāti. Rastra skenētajos apgabalos dažus desmitus nm augsti pacēlumi, kurus turpmāk sauksim par mikro-kvadrātiem. Uz rastra skenēto apgabalu malām virsmas profila augstums ir nedaudz lielāks, nekā skenētā laukuma vidū. Ap rastra skenētajiem kvadrātiem ir novērojami vairākus mikronus plati virsmas „uzblīdumi”. Palielinot elektronu stara dozu uz laukuma vienību, mikro-kvadrātu virsmas augstums, pieaug līdz 50 – 60 nm, kur tas sasniedz piesātinājumu. Tālāka elektronu stara iedarbība izraisa papildu struktūru augšanu gar mikro-kvadrāta malām.



1. zīm.: a) Nanopunktu AFM mērījumu 3D attēls uz dubultslāņu sistēmas (BK7 stikla pamatne / Ag (400 nm) / As₂S₃ (90 nm)). b) Nanopunktu šķēsgriezumu salīdzinājums pēc apstarošanas laika. c) Nanopunktu augstuma un platuma pie pus-augstuma atkarība no elektronu stara dozas.



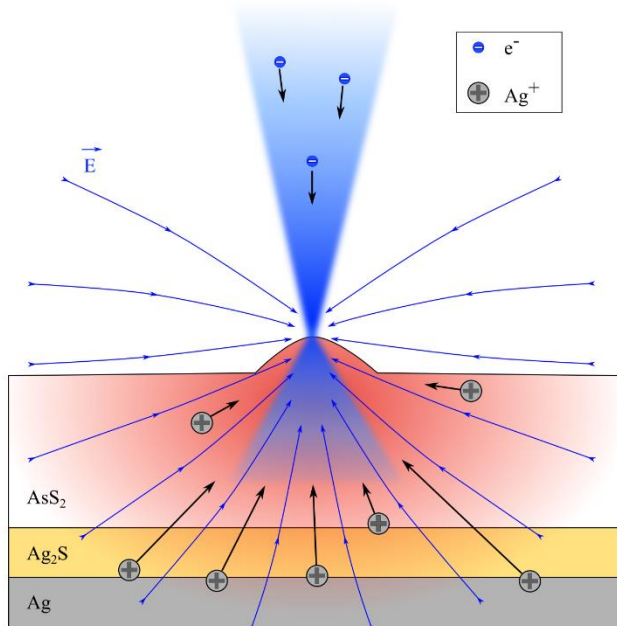
2. zīm.: a) Mikrovadrātu AFM mērijuma 3D attēls uz dubultslāņu sistēmas (Si pamatne / Ag (400 nm) / AsS₂ (360 nm)) parauga virsmas pēc 5 min ilgas apstarošanas. b) Mikrovadrātu AFM mērijumu šķēsgriezumu salīdzinājums dažādiem apstarošanas laikiem. c) Mikrovadrātu vidējā augstuma atkarība no elektronu stara dozas uz laukuma vienību.



3. zīm.: EDXS dati par ķīmiskā sastāva izmaiņām paraugā rastra skenēšanas laikā. Parauga uzbūve – Si pamatne / Ag (400 nm) / a-As₂S₃ (360 nm).

3. zīmējumā ir parādīti EDXS dati skenēšanas laikā no dažāda izmēra rastra skenēšanas laukumiem. Mazākajā skenēšanas laukumā ($6,25 \mu\text{m}^2$) Ag signāla stiprums 10 minūtes ilgā apstarošanas laikā pieauga aptuveni par 5-7 atomu %. Si pamatnes signāla stiprums šajā laika periodā samazinājās par 6-8 atomu %, ko var skaidrot ar dubultslāņa biezuma palielināšanos. As un S signālu stiprums tajā pašā laikā palielinājās par aptuveni 1 atomu %. Palielinot parauga rastra skenējamo laukumu, ķīmiskā sastāva izmaiņu ātrums samazinās, kas ļauj secināt, ka tas ir atkarīgs no elektronu stara jaudas uz laukuma vienību.

No eksperimenta EDXS datiem, tika secināts ka mikro- un nano- struktūru veidošanās a-AsS₂/Ag dubultslāņos elektronu stara ietekmē balstās uz Ag pārvietošanos elektronu stara virzienā. No zinātniskās literatūras ir zināms, ka Ag un amorfo, uz sēra balstīto halogēnīdu kontakt-slāņos veidojas superjoniska vadītāja Ag₂S starpslānis, kas varētu izskaidrot Ag jonu augsto mobilitāti. Ap fokusētu elektronu staru radītais elektriskais lauks šķiet vistricamākais skaidrojums Ag jonu migrācijai elektronu stara virzienā, kā ilustrēts 4. zīmējumā.



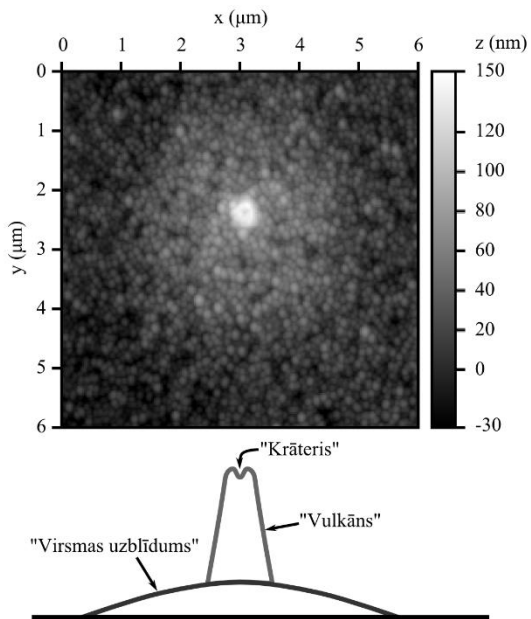
4. zīm.: Nanopunktu veidošanās modelis Ag/a-AsS₂ dubultslānī fokusēta elektronu stara ietekmē.

4.2. Nanostruktūru modifcēšana uz a-AsS₂/Ag dubultslāņu virsmām ar C-AFM metodi

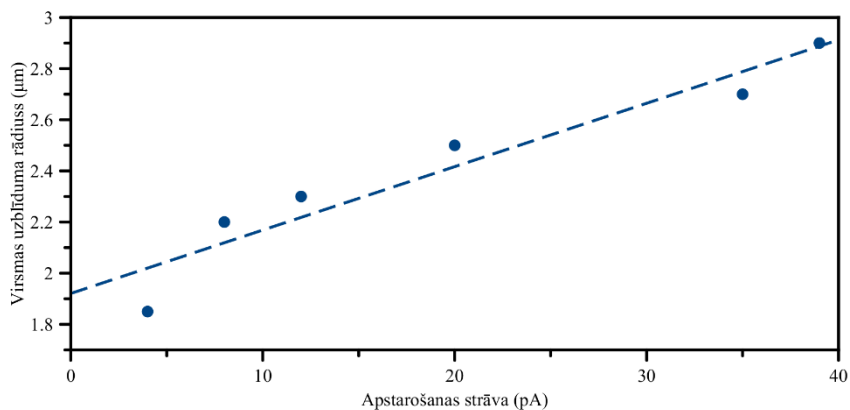
Šī pētījuma mērķis bija pārlicināties par Ag izvietojumu ap ar elektronu staru iegūtajām struktūrām uz a-AsS₂/Ag virsmas, mērot virsmas elektrisko vadāmību nanomērogā. Šim nolūkam Park NX10 atomspēku mikroskops tika pārslēgts strāvas-AFM, jeb C-AFM režīmā, kad starp mikroskopa zondi un paraugu kontakta režīmā tiek pielikts spriegums un mērījuma laikā tiek mērīta arī strāva starp zondi un paraugu. Balstoties uz iepriekšējā pētījuma datiem, tika gaidīts, ka ar elektronu staru apstarotajos punktos/apgabalos būs novērojama augstāka virsmas elektriskā vadāmība.

Dubultslāņu paraugs tika sagatavots analogiski iepriekšējā pētījuma otrajam eksperimentam. Uz Si pamatnes tika uzputināts 400 nm biezs Ag slānis. Pēc tam, uz Ag slāņa virsmas tika uzputināts 360 nm biezs a-AsS₂ slānis. A-AsS₂/Ag dubultslāņa paraugs tika apstarots elektronu mikroskopā Tescan VEGA LMU II divos režīmos – punktu un rastra skenēšanas režīmā. Elektronu stara paātrinošais spriegums U visos gadījumos bija vienāds ar 30 kV. Punktu režīmā 6 punkti tika apstaroti ar dažādām elektronu stara strāvas vērtībām, attālums starp apstarotajiem punktiem bija vismaz 10 μm, apstarošanas laiks t visiem punktiem bija vienāds ar 320 s. Elektronu stara strāvai I un stara diametram d maksimālās izmantotās vērtības attiecīgi bija 39 pA un 80 nm. Rastra skenēšanas režīmā viens parauga apgabals (2,5 × 2,5 μm) 600 s tika skenēts ar elektronu staru, kura strāvas un diametra vērtības attiecīgi bija 44 pA un 79 nm. C-AFM mērījumu laikā pieliktā sprieguma vērtība tika uzskatīta par pozitīvu, ja negatīvais lādiņš tika pielikts AFM zondei. Maksimālais strāvas stiprums starp zondi un paraugu bija ierobežots līdz 10 nA. Skenēšanas frekvence uz vienu līniju abos virzienos bija 0,7 Hz un vienā skenēšanas reizē tika skenētas 256 līnijas.

Punktu režīmā apstaroto apgabalu AFM mērījumi parādīja, ka uz a-AsS₂/Ag dubultslāņa virsmas apstarotajiem punktiem ir izveidojušās struktūras, kuru formu šeit sauksim par „vulkāna” formu (skat. 5. zīm.). Atšķirība no iepriekšējā pētījuma pirmā eksperimenta ir tajā, ka šeit nanopunktu virsotnē ir izveidojies „krāteris”, ko varētu saistīt palielinātu elektronu stara strāvas stiprumu. Vēl viena atšķirība ir novērojama uzblīdusajā dubultslāņa virsmā 2–2,5 μm rādiusā ap nanopunktu. Līdzīgs virsmas uzblīdums tika novērots ap iepriekšējā pētījumā iegūtajiem mikrovadrātiem. Starp virsmas uzblīduma diametru un elektronu stara strāvas vērtību tika novērota pozitīva korelācija (skat. 6. zīm.), bet vulkāna formu augstums neuzrādīja ievērojamas atšķirības atkarībā no elektronu stara strāvas vērtības.



5. zīm.: a-As₂/Ag dubultslāņa virsmas apstarotā punkta AFM attēls (augšā) un tā šķērsriezuma shēma (apakšā). Elektronu stara strāva un diametrs attiecīgi bija 20 pA un 60 nm.



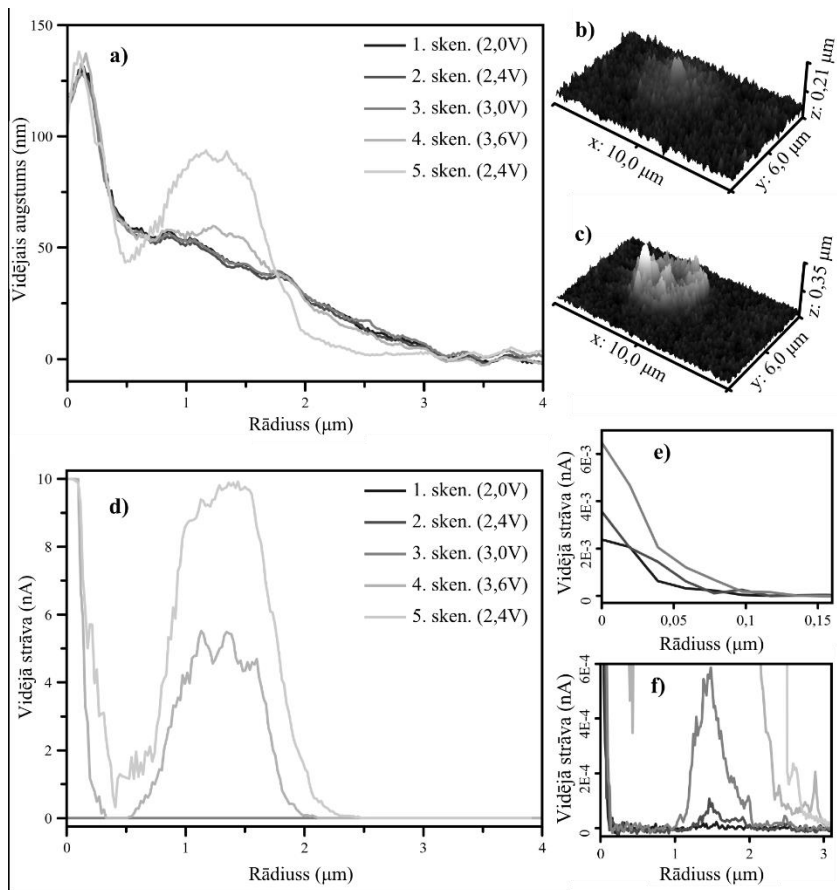
6. zīm.: Elektronu stara strāvas un virsmas uzblīduma rādiusa atkarības grafiks.

C-AFM mērijumi tika uzsākti vairākkārt skenējot vienu no apstarotajiem parauga punktiem ar pakāpeniski pieaugošu pielikto spriegumu. Šo mērijumu rezultāti ir attēloti 7. zīmējumā. Pirmajos mērijumos līdz 3 V pieliktajam spriegumam, vulkāna virsotnē/krāterī tika novērota elektriskā strāva pA mērogā (skat. 7.e zīm.). Negaidītā kārtā, vāja elektriskā strāva fA mērogā tika novērota 1–2 μm attālumā no vulkāna formas centra. Šis attālums atbilst virsmas uzblīduma apgabalam (skat. 7.f zīm.). Šis elektriski vadošais virsmas apgabals veido gredzena formu ap vulkāna struktūru. Turpmāk tekstā šādi apgabali tiks saukti par „konduktīvajiem gredzeniem”. Kad spriegums tika palielināts līdz 3,6 V, ievērojami palielinājās arī strāvas stiprums, kas sasniedza nA mērogu. Vulkāna virsotnē strāvas stiprums sasniedza 10 nA limitu (skat. 7.d zīm.). Konduktīvā gredzena apgabalā šajā mērijumā tika novērota arī neliela virsmas profila augstuma palielināšanās (skat. 7.a zīm.), kā arī konduktīvā gredzena rādiusu intervāls izpletās līdz 0,5–3 μm. Nākošajā mērijumā pieliktais spriegums tika samazināts par pāris soļiem (līdz 2,4 V) lai salīdzinātu strāvas vērtības ar otro skenēšanas reizi. Konduktīvā gredzena apgabalā strāvas stiprums pieauga (daudzviet sasniedzot 10 nA limitu) neskatoties uz pieliktā sprieguma samazināšanos un tika novērota papildus virsmas profila augstuma palielināšanās/deformācija. Tas liecina, ka pieliktā sprieguma ietekmē parauga virsmas elektrovadītspēja palielinās, ko var skaidrot ar pozitīvu Ag jonu kustību negatīvi lādētās AFM zondes virzienā.

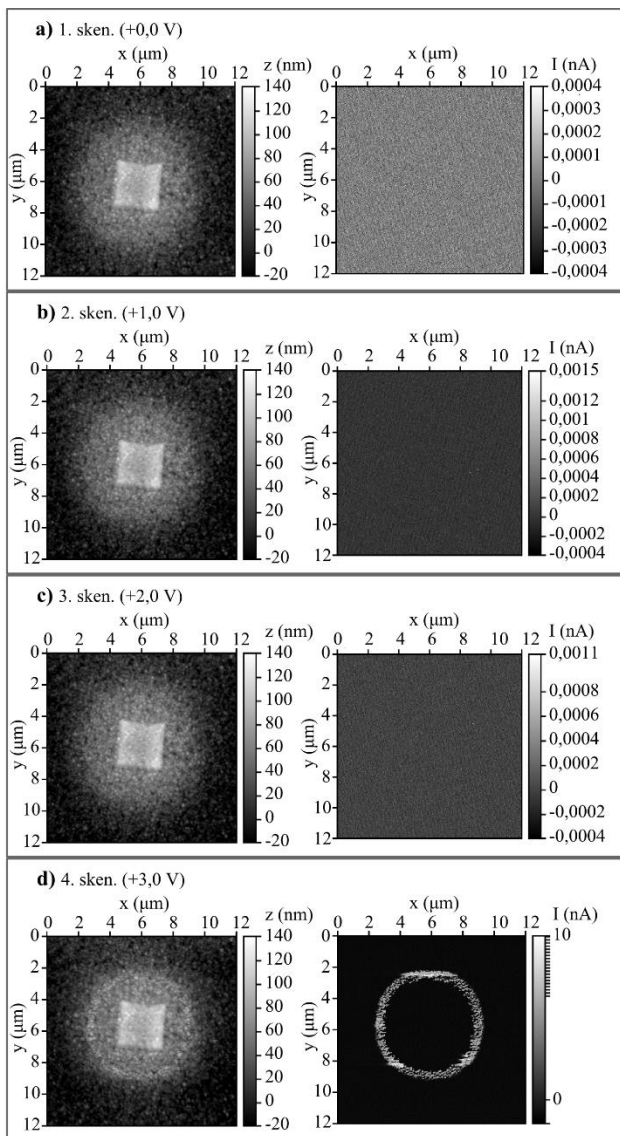
Analoģiski C-AFM mērijumi tika veikti arī uz mikrokvadrāta, kas tika iegūts ar rastra skenēšanu. Pavisam skenēšana tika veikta 8 reizes. Pirmajās piecās skenēšanas reizēs spriegums tika pakāpeniski palielināts, līdz strāva sāka sasniegt 10 nA limitu. Tālākajās skenēšanas reizēs pieliktā sprieguma polaritāte tika apgriezta pretējā virzienā, lai pārbaudītu vai sprieguma izraisītās izmaiņas virsmas profila augstumā un elektriskajā vadāmībā ir iespējams izdzēst. Šī eksperimenta rezultāti ir apkopoti 8. un 9. zīmējumā. Izrādījās, ka uz dubultslāņa virsmas C-AFM mērijumu rezultātā izaugušās struktūras ir iespējams „sadzīt” atpakaļ parauga virsmā un izdzēst virsmas vadāmību, ja dubultslāņa virsmu pietiekami ilgi skenē ar pozitīvi uzlādētu AFM zondi. Ag koncentrācija dažādos mikrokvadrātu apgabalos tika noteikta ar EDXS metodi (skat. 1. tabulu). EDXS mērijumu rezultāti sakrīt ar virsmas elektriskās vadāmības sadalījumu. Visaugstākā Ag koncentrācija tika novērota gar virsmas uzblīduma malām ap mikrokvadrātu.

1. tabula: a-As₂/Ag dubultslāņa virsmas rastra skenētā apgabala - mikrokvadrāta EDXS mērijumu rezultāti. Kļūdu intervāli tika aprēķināti 99,5% konfidences intervālā.

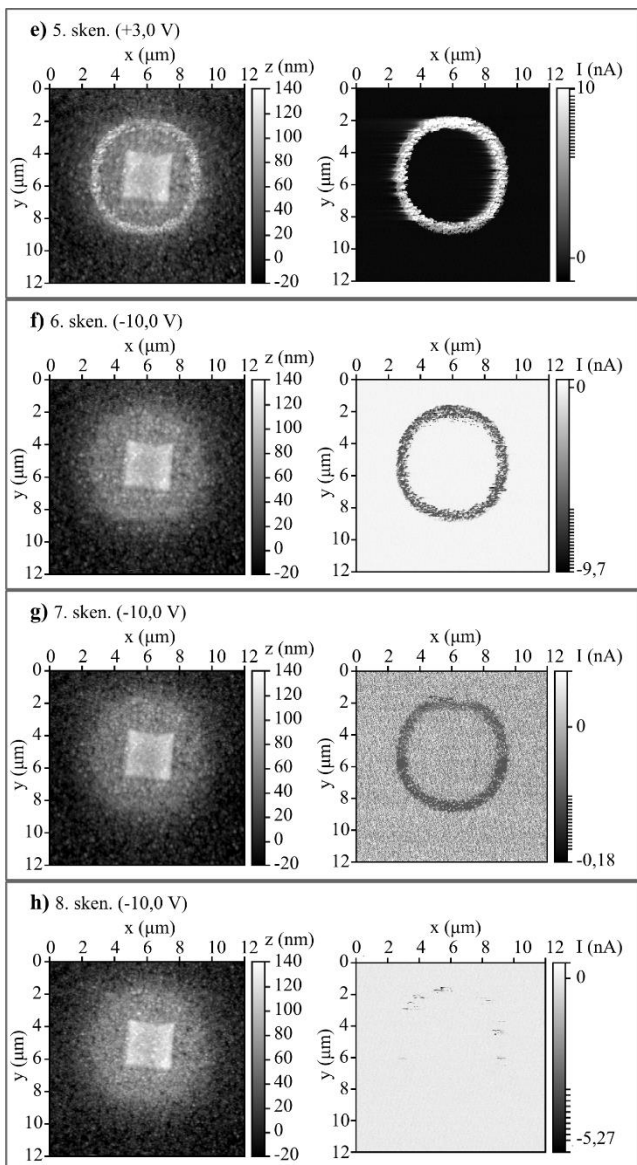
Mērijuma vieta	Ag (atomu %)	As (atomu %)	S (atomu %)
Mikrokvadrāta centrs	61,12±0,70	13,56±0,32	25,32±0,50
3 μm rādiusā ap mikrokvadrāta centru (virsmas uzblīdums ap mikrokvadrātu)	62,34±0,45	13,13±0,40	24,54±0,34
Kontrole (neapstarota virsma)	59,60±0,52	14,17±0,42	26,24±0,34



7. zīm.: C-AFM attēli no pirmā uz a-As₂S₃/Ag dubultslāņa virsmas skenētā punkta. Elektronu stara strāva un stara diametrs apstarošanas laikā attiecīgi bija 12 pA un 60 nm. (a) Virsmas augstuma radiālie profili. (b,c) Virsmas 3D AFM attēli, respektīvi pēc 1. un 5. skenēšanas reizes. (d) Strāvas mērījumu radiālie profili pilnā mērogā. (e,f) Strāvas mērījumu radiālo profili pA mērogā, respektīvi vulkāna un virsmas uzblīduma apgabalos.

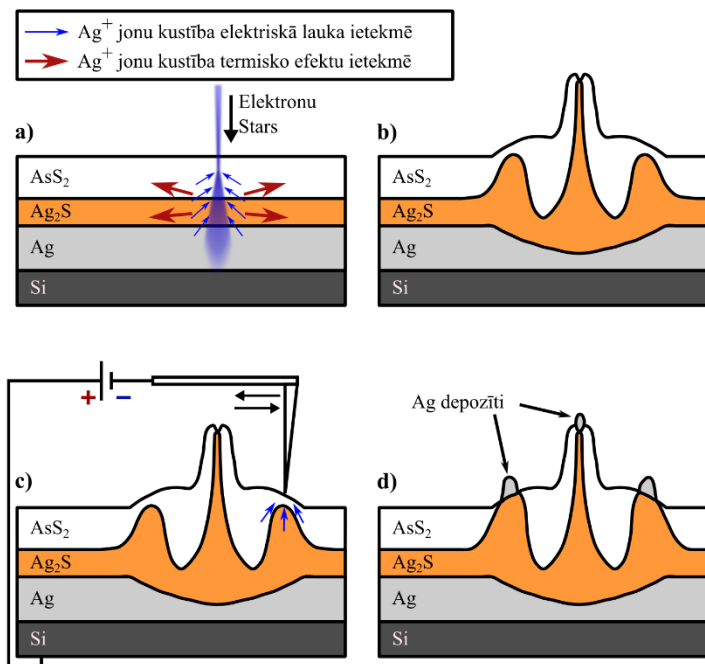


8. zīm.: Pirmie 4 mērijumi no a-As₂/Ag dubultslāņa virsmas rastra skenētā apgabala C-AFM mērijumu rezultātiem par virsmas augstumu $z(x,y)$ un elektriskās strāvas stiprumu $I(x,y)$.



9. zīm.: Pēdējie 4 mērījumi no a-AsS₂/Ag dubultslāņa virsmas rastra skenētā apgabala C-AFM mērījumu rezultātiem par virsmas augstumu $z(x,y)$ un elektriskās strāvas stiprumu $I(x,y)$.

Šajā pētījumā iegūto nanostruktūru uzbūve izrādījās sarežģītāka nekā tas sākumā tika gaidīts. To varētu izskaidrot ar vismaz divu konkurējošu efektu mijiedarbību. Darba autora piedāvātais teorētiskais modelis punkta režīmā apstarotam a-AsS₂/Ag paraugam ir ilustrēts 10. zīmējumā. Ag₂S ir superjonisks vadītājs, kas veidojas Ag un AsS₂ reakcijas rezultātā. Viens no konkurējošajiem efektiem ir Ag jonu kustība negatīvi lādētā elektronu stara virzienā elektriskā lauka ietekmē. Tas ļautu izskaidrot 7. zīmējumā novēroto vadāmību struktūras centrā. „Konduktīvo gredzenu” veidošanās ap apstarotajiem apgabaliem varētu skaidrot ar Ag jonu sadursmēm ar augstas enerģijas elektroniem no elektronu stara, ko apzīmēsim ar jēdzienu „termiskie efekti”. Darba autors apsvēra teoriju par Ag jonu termisko difūziju, bet aprēķini liecina, ka ar doto elektronu stara jaudu, temperatūras paaugstināšanās stara krišanas punktā nevar pārsniegt 33 K.

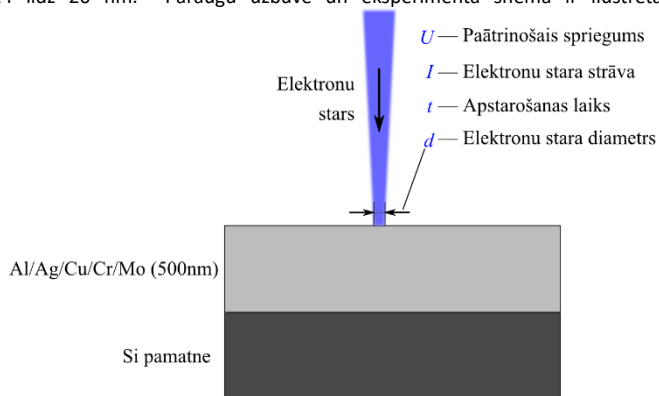


10. zīm.: a-AsS₂/Ag dubultslāņa (ar Ag₂S starpslāni) un elektronu stara/C-AFM mijiedarbības piedāvātā modeļa shēma. a) Ag jonu pārvietošanās elektriskā lauka un termisko efektu ietekmē elektronu stara apstarošanas laikā. b) a-AsS₂/Ag dubultslānis pēc apstarošanas ar elektronu staru. c) Ag jonu pārvietošanās elektriskā lauka ietekmē C-AFM mērījumu laikā. d) a-AsS₂/Ag dubultslānis pēc C-AFM mērījumiem.

4.3. Nanostruktūru veidošana uz dažādu metālu virsmām ar fokusētu elektronu staru

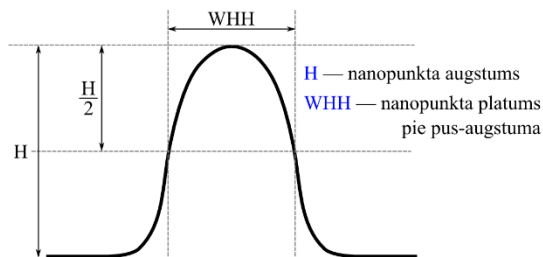
Iepriekšējo pētījumu gaitā ar Ag / amorfo halkogenīdu dubultslāņiem tika veikti eksperimenti ar dažādiem halkogenīda slāņu biezumiem, ieskaitot nulli. Izrādījās, ka fokusēta elektronu stara iedarbības rezultātā nanostruktūras veidojas arī uz tīras Ag virsmas. Šī pētījuma mērķis bija ar fokusētu elektronu staru iegūt nanostruktūras uz dažādu metālu virsmām, noteikt to izmērus un atrast likumsakarības starp struktūru izmēriem un to iegūšanas parametriem – stara strāvas, apstarošanas ilguma, apstarotās virsmas materiāla.

500 nm biezas Ag, Al, Cr, Cu un Mo plānās kārtiņas tika uzputinātas uz Si(111) pamatnēm ar DC magnetronu izputināšanas metodi Kurt Lesker Lab18 uzputināšanas sistēmā. Plāno kārtiņu apstarošana ar elektronu staru tika veikta punktu režīmā un istabas temperatūrā Tescan VEGA II LMU skenējošajā elektronu mikroskopā. Analógiski iepriekšējiem pētījumiem, kontrolētie elektronu stara parametri bija paātrinātais spriegums U , elektronu stara strāva I , elektronu stara diametrs d un apstarošanas laiks t . Energijas doza D , kas tika pievadīta katram apstarotajam punktam, tika aprēķināta kā $D = U \times I \times t$. Visos šī pētījuma eksperimentos U bija vienāds ar 30 kV un t bija robežās no 10 līdz 120 s. I bija robežās no 6 līdz 17 pA un d (kā funkcija no I) bija robežās no 14 līdz 20 nm. Paraugu uzbūve un eksperimenta shēma ir ilustrēta 11. zīmējumā



11. zīm.: Metāla plāno kārtiņu paraugu uzbūves un elektronu stara apstarošanas procedūras shēma.

Pēc apstarošanas SEM, uz plāno kārtiņu virsmām tika veikti AFM mērījumi ar Park NX10 iekārtu bez-kontakta režīmā (NC-AFM). Apstarotajos punktos izaudzētajām nanostruktūrām (nanopunktiem) galvenie mērītie parametri (skat. 12. zīm.) bija nanopunktu augstums H un nanopunktu plātums pie pus-augstuma WHH (*no angļu val. 'Width at Half Height'*). Nanopunktu plātums pie pamatnes netika mērīts, jo nanopunktu pamatnēm bija nogāzes forma un tām bija grūti viennozīmīgi noteikt robežu.



12. zīm.: AFM mērījumos noteiktie nanopunktu parametri.

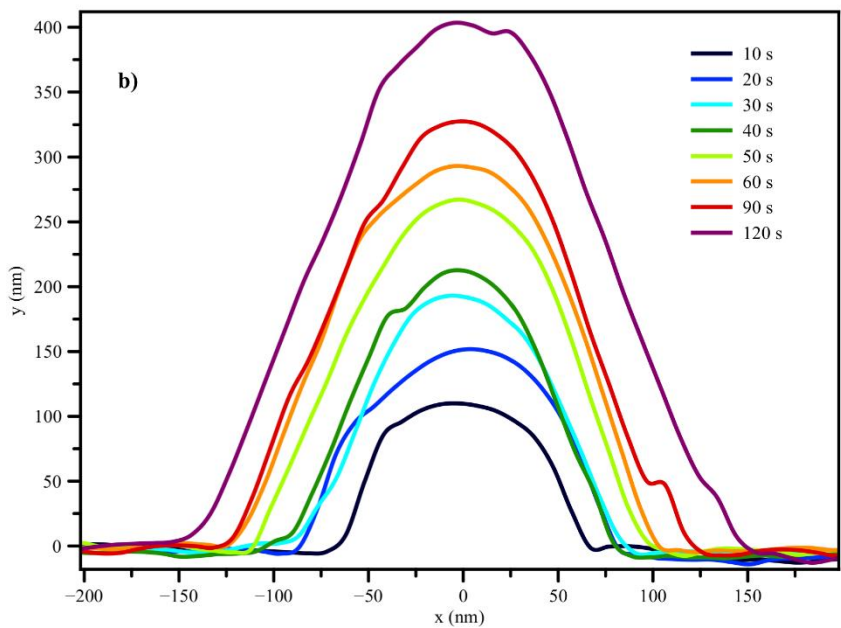
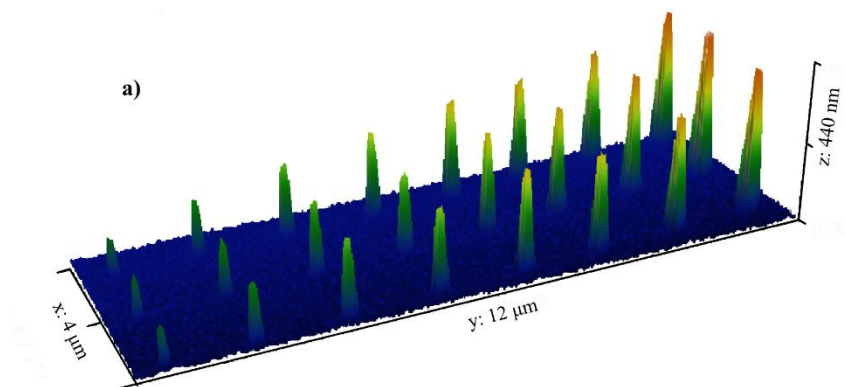
13. zīmējumā ir parādīts, kā mainās nanopunktu izmērs uz Ag virsmas mainoties apstarošanas laikam. Pēc 10 s ilgas apstarošanas ($U = 30$ kV; $I = 17$ pA; $d = 20$ nm) nanopunktu augstums ir apmēram 140 nm, bet palielinot apstarošanas laiku līdz 120 s, nanopunktu augstums pieaug virs 400 nm.

14. zīmējumā ir apkopoti rezultāti par nanopunktu augstuma H atkarību no elektronu stara pievadītās enerģijas dozas D dažādu metālu virsmām. Elektronu stara doza tika regulēta mainot apstarošanas laiku robežās no 10 līdz 120 s. Vislielākais nanopunktu augstums (gandrīz 500 nm) tika novērots uz Al plānās kārtiņas virsmas.

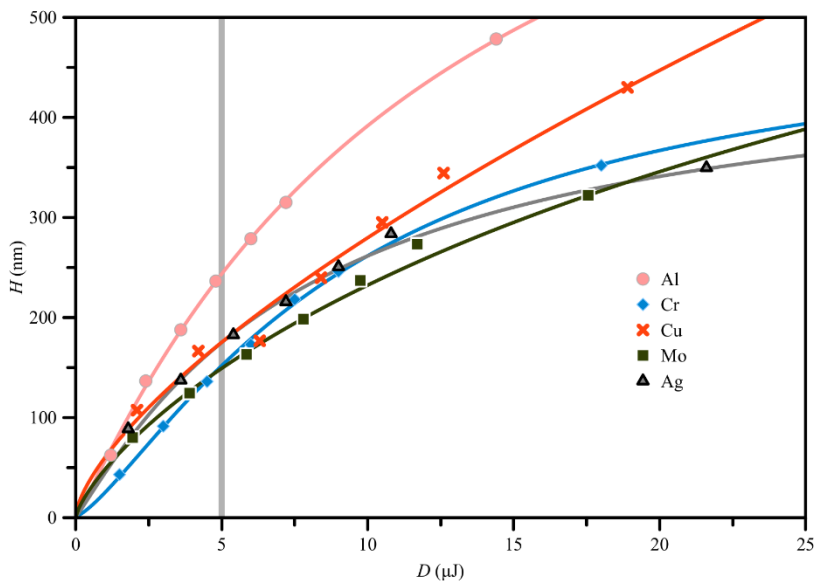
Lai varētu objektīvi salīdzināt dažādus metālus, tika izvēlēta noteikta elektronu stara dozas vērtība ($D = 5 \mu\text{s}$), kur $H(D)$ grafiki vēl ir samērā lineāri. Nanopunktu augstums dažādiem metāliem ($D = 5 \mu\text{s}$) tika attēlots grafikos atkarībā no dažādām metālu fizikālajām īpašībām. Tā rezultātā tika novērota likumsakarība starp nanopunktu augstumu H un metāla kušanas temperatūru, kas ir attēlota 15. zīmējumā. Uz metālu virsmām ar zemāku kušanas temperatūru veidojas augstāki nanopunkti. To var izskaidrot ar to ka metāliem ar zemāku kušanas temperatūru piemīt vājākas starp-atomu saites. Tādejādi šādos metālos ir vieglāk dislocēt un pārvietot metālu jonus un veidot no tiem virsmas struktūras (nanopunktus).

16. zīmējumā ir apkopoti dati par nanopunktu platumu pie pus-augstuma atkarību no elektronu stara enerģijas dozas uz dažādu metālu virsmām. Elektronu stara apstarošanas parametri ir identiski 14. zīmējumā aprakstītajiem parametriem. Nanopunktiem uz Al, Ag, Cu un Mo virsmas WHH vērtība atrodas robežās no 100 līdz 200 nm, bet nanopunktiem uz Cr virsmas šajā ziņā ir ievērojamas atšķirības – to WHH vērtība atrodas robežās no 200 līdz 550 nm.

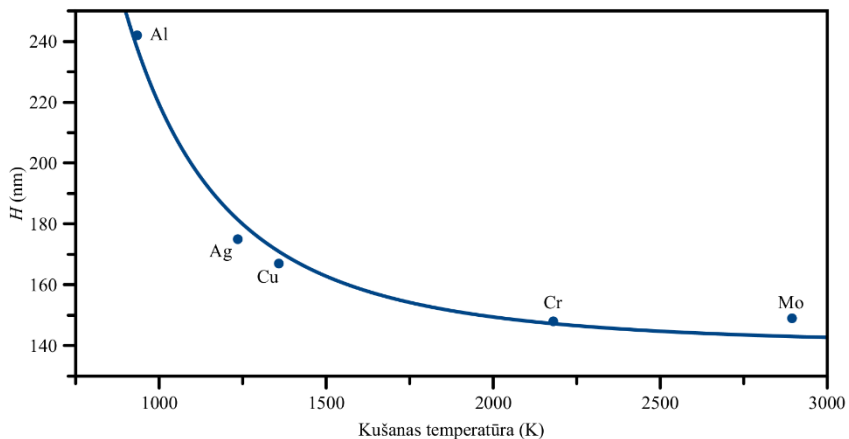
WHH vērtības pie $D = 5 \mu\text{s}$ tika atliktas uz grafikiem pret dažādām metālu fizikālajām īpašībām. Tā rezultātā vienīgā korelācija tika atrasta starp nanopunktu WHH un metāla magnētiskajām īpašībām. 17. zīmējums attēlo nanopunktu WHH atkarību no metālu magnētiskās uzņēmības. No pētījumā izmantotajiem metāliem, Cr piemīt visaugstākā magnētiskā uzņēmība, kas korelē ar paaugstinātām nanopunktu WHH vērtībām uz Cr virsmas.



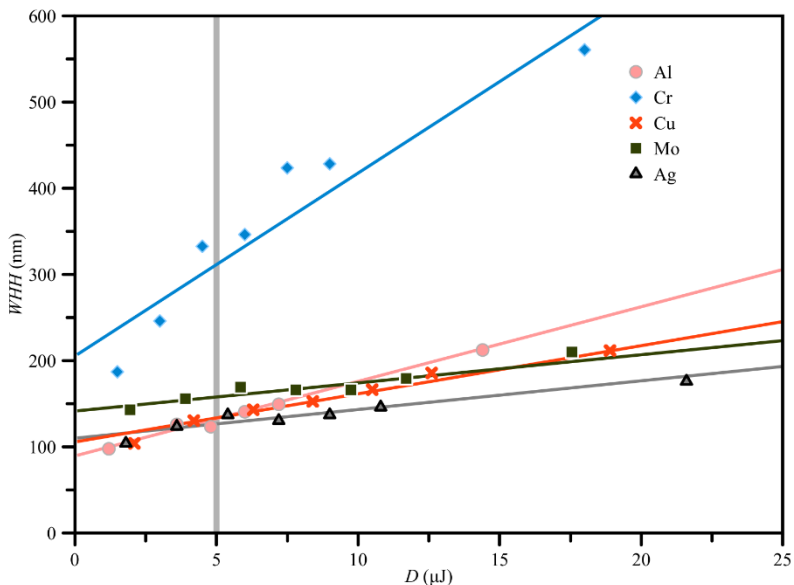
13. zīm.: a) 3D AFM attēls un b) AFM attēlu šķērsriezumi nanopunktiem uz Ag virsmas. Elektronu stara apstarošanas parametri: $U = 30 \text{ kV}$; $I = 17 \text{ pA}$; $d = 20 \text{ nm}$; $t = 10 - 120 \text{ s}$.



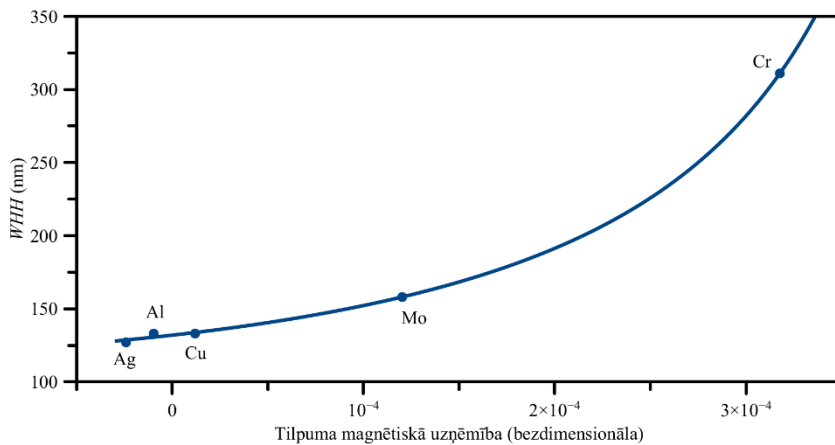
14. zīm.: Nanopunktu augstuma H atkarība no elektronu stara dozas D uz dažādu metālu virsmām. Konstantie elektronu stara parametri bija $U = 30 \text{ kV}$, $I = 6 \text{ pA}$ un $d = 20 \text{ nm}$. Apstarošanas laiks tika mainīts robežās no 10 līdz 120 s.



15. zīm.: Nanopunktu augstuma (pie $D = 5 \mu\text{J}$) atkarība no metāla kušanas temperatūras.

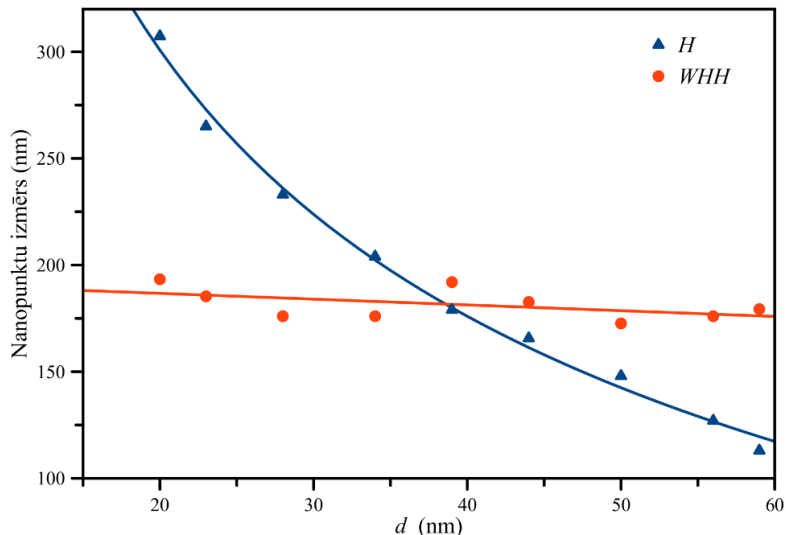


16. zīm.: Nanopunktu platuma pie pus-augstuma WHH atkarība no elektronu stara dozās D uz dažādu metālu virsmām. Konstantie elektronu stara parametri bija $U = 30$ kV; $I = 6$ pA; $d = 20$ nm. Apstarošanas laiks t tika mainīts robežās no 10 līdz 120 s.



17. zīm.: Nanopunktu platuma pie pus-augstuma (pie $D = 5$ μJ) atkarība no metāla magnētiskās uzņēmības.

Elektronu stara diametra ietekme uz nanopunktu H un WHH tika pētīta apstarojot virkni punktu uz Ag plānās kārtiņas virsmas, mainot elektronu stara diametru d un pārējos stara parametrus uzturot konstantus. Stara diametrs tika mainīts palielinot attālumu no parauga līdz elektronu stara avotam un fokusējot elektronu staru uz parauga virsmas. Šī eksperimenta rezultāti ir attēloti 18. zīmējumā. Palielinot stara diametru (defokusējot elektronu staru), nanostruktūru augstums samazinās, bet to platums pie pus-augstuma nemainās.



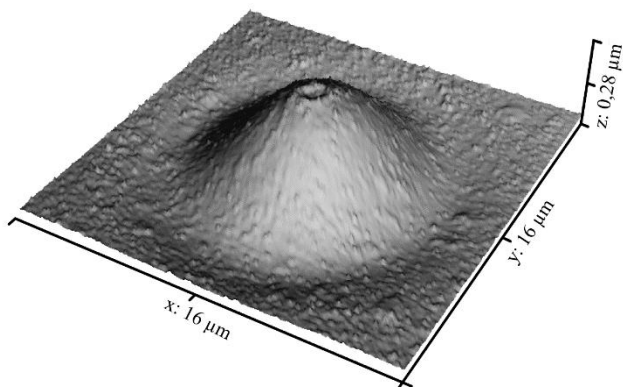
18. zīm.: Nanopunktu augstuma H un platuma pie pus-augstuma WHH atkarība no elektronu stara diametra d . Elektronu stara parametri: $U = 30$ kV; $I = 18$ pA; $t = 60$ s. Paraugs: 500 nm biezs Ag slānis uz Si(111) pamatnes.

Nanopunktu augšanas mehānisms uz metāla virsmām fokusēta elektronu stara ietekmē pagaidām vēl nav viennozīmīgi skaidrs. Darba autors uzskata, ka galvenais mehānisms, kas izraisa nanopunktu augšanu, ir pozitīvi lādētu metāla jonu pārvietošanās elektriskā lauka ietekmē, kas veidojas ap negatīvi lādētu elektronu stara fokusu. Vēl viens mehānisms, kas varētu dot pienesumu nanopunktu augšanai, ir primāro un sekundāro elektronu izraisītie termiskie efekti un starp-atomu saišu pārraušana, kas metāla virsmu apstarotajā punktā var padarīt plastiskāku un vieglāk deformējamu. Ir jāņem vērā arī iespējama oglekļa piesārņojums apstarotajās metāla virsmas vietās. Var piebilst arī to, ka šajā pētījumā novērotā nanopunktu augšana savā ziņā atgādina Marangoni efektu, lai arī tas attiecas uz šķidrumiem un elektronu staram šajā eksperimentā nepietiek jaudas lai kausētu metālu klasiskā izpratnē.

4.4. Nanostruktūru veidošana uz Cr plānajām kārtiņām uz stikla pamatnes ar fokusētu elektronu staru un slāpjo kodināšanu

Šajā pētījumā galvenais mērķis bija izpētīt kā apstarošana ar elektronu staru ietekmē Cr plāno kārtiņu slāpās kodināšanas ātrumu. Ja elektronu starojums var izraisīt kodināšanas ātruma izmaiņas, tad iepriekšējā pētījumā iegūtās nanostruktūras būtu iespējams modificēt ar slāpās kodināšanas palīdzību. Šim pētījumam Cr kodinātājs tika izgatavots 50 ml 2 % NaOH šķīdumā izšķīdinot 15 g $K_3Fe(CN)_6$ sāls. Turpmāk tekstā šis kodinātājs tiks apzīmēts kā „ $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ šķīdums”. Cr plānās kārtiņas ar dažādu biezumu (20, 70, 150 un 500 nm) tika uzputinātas uz BK7 stikla pamatnes Kurt Lesker Lab18 uzputināšanas iekārtā ar magnetronu uzputināšanas metodi. Uzputināšanas ātrums bija apmēram 1,55 Å/s. Stikla pamatne tika izvēlēta tāpēc, lai plānajām kārtiņām būtu iespējams veikt optiskās caurlaidības mērījumus slāpās kodināšanas laikā. Ar Rigaku Smartlab XRD iekārtu tika noteikts, ka Cr plānās kārtiņas ir amorfas. To kristāliskums bija aptuveni 4%.

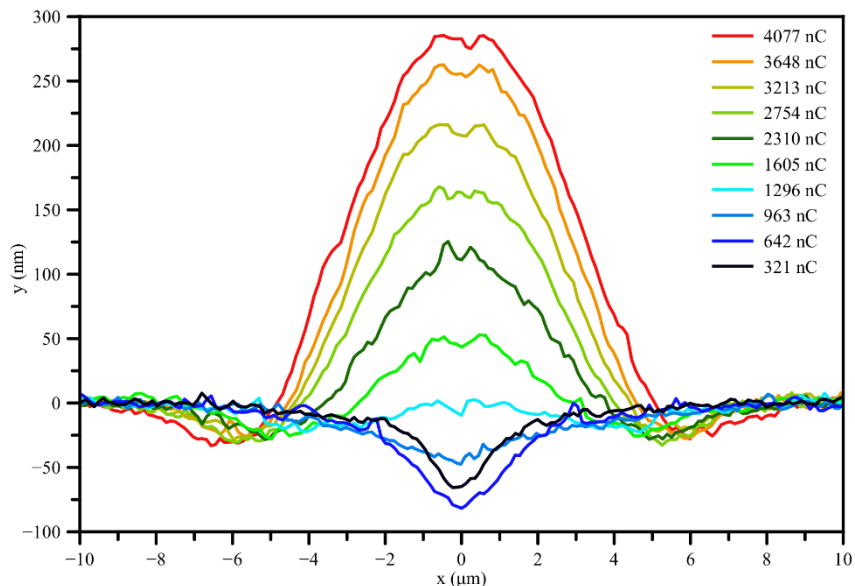
Šo pētījumu var iedalīt divu veidu eksperimentos - Cr plāno kārtiņu virsmas profila izmaiņu mērījumos ar AFM un optiskās caurlaidības mērījumos kodināšanas laikā. Pirmajā gadījumā plāno kārtiņu paraugi punktu režīmā tika apstaroti ar elektronu staru izmantojot Tescan Vega LMU II skenējošo elektronu mikroskopu. Visos apstarošanas eksperimentos elektronu stara paātrinātais spriegums U bija vienāds ar 30 kv. Mainīgie elektronu stara parametri bija apstarošanas laiks t, elektronu stara strāva I un elektronu stara diametrs d, kas ir atkarīgs no I. Paraugu apstaroto apgabalu virsmas profils tika izmērīts izmantojot Park NX10 AFM bezkontakta režīmā. Tad paraugi uz noteiktu laiku (1 - 4 min) tika ievietoti $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ šķīdumā. Pēc kodināšanas paraugi nekavējoties tika noskaloti destilētā ūdenī, nožāvēti un uz tiem tika atkārtoti AFM mērījumi.



19. zīm.: Uz BK7 stikla pamatnes uzputinātas 150 nm biezas Cr plānās kārtiņas virsmas 3D AFM attēls, kura ir tikusi apstarota ar elektronu staru punktu režīmā ar sekojošiem parametriem: I = 11 nA, d = 580 nm, t = 5 min.

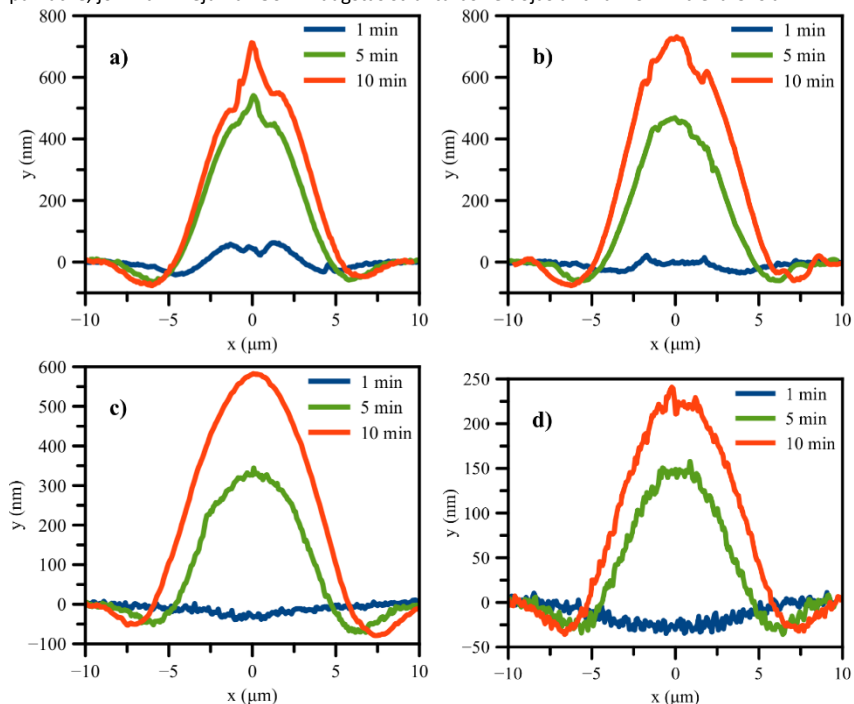
Pēc apstarošanas ar elektronu staru, uz Cr plānajām kārtiņām uz BK7 stikla pamatnes ar AFM mērījumu palīdzību tika novērotas diezgan interesantas struktūras, kuru 3D attēla piemērs ir redzams 19. zīmējumā. Apstarošanas rezultātā uz Cr plānās kārtiņas virsmas izveidojās apmēram 280 nm augsts un vairākus mikronus plats pacēlums ar nelielu krāteri tā virsotnē un dažus desmitus nanometru dziļu iepaklu/grāvi ap to. Ir jāatzīmē, ka salīdzinot ar iepriekšējā pētījumā iegūtajām nanostruktūrām, šajā gadījumā apstarošanā tika izmantotas par 2-3 kārtām lielākas elektronu stara strāvas vērtības.

20. zīmējumā ir attēlota Cr (150 nm uz BK7 stikla pamatnes) plānās kārtiņas virsmas evolūcija apstarošanas laikā. Grafiki parāda AFM mērījumu līniju profilus atkarībā no apstarotajam punktam pievadītā lādiņa, kas tika aprēķināts kā I un t reizinājums. Apstarošanas procesa sākumā, uz Cr plānās virsmas tika novērota līdz 80 nm dziļas iepaklas veidošanās, bet turpinot apstarošanu, iepakla sāk izplesties un tās centrā sāk parādīties pacēlums. Ja apstarošana tiek turpināta, tad pacēluma augstums un rādiuss turpina palielināties, kamēr iepakla saglabājas gar pacēluma malām ar dažus desmitus nm dziļumu. Pacēlumu virsotnēs - punktos, kur elektronu stars saskaras ar paraugu, tika novērotas nelielas iedobes - krāteri.



20. zīm.: AFM attēlu šķērs griezumā uz stikla pamatnes uzputinātās 150 nm biezas Cr plānās kārtiņas virsmas apstarotajiem apgabaliem ar dažādu pievadītā lādiņa daudzumu. Elektronu stara parametri: $I = 11\text{--}15$ nA, $d = 580$ nm, $t = 30\text{--}300$ s.

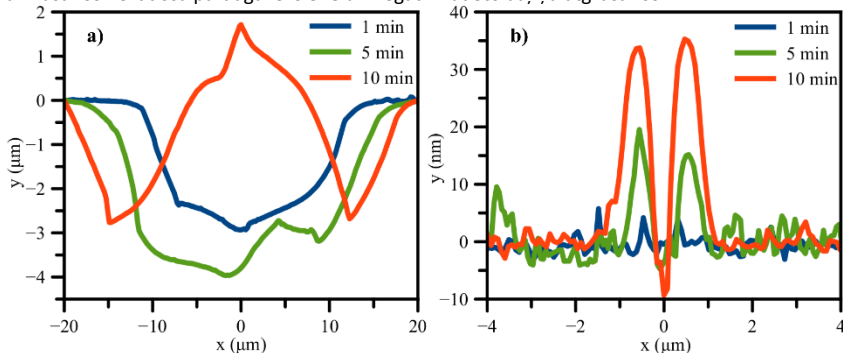
Pēc intriģējošajiem rezultātiem, kuri tika iegūti uz 150 nm biezas Cr plānās kārtiņas, tika nolemts izpētīt Cr slāņa biezuma ietekmi uz struktūru veidošanos. Tā eksperimenta rezultāti ir apkopoti 21. zīmējumā. Izrādījās, ka paraugos ar visbiezāko Cr slāni (500 nm) pacēlumu augstums bija viszemākais (aptuveni 250 nm), kamēr paraugos ar plānākiem Cr slāņiem (20 un 70 nm) pacēlumu augstums pārsniedza 700 nm. Uz paraugiem ar 20 nm Cr slāni uz pacēlumu virsotnēm tika novērotas konusa formas struktūras. No 21. zīmējumā redzamiem rezultātiem var secināt, ka par struktūru veidošanos elektronu stara ietekmē šajos paraugos pamatā ir atbildīga stikla pamatne, jo 21.a zīmējumā 750 nm augstas struktūras veidojas ar tikai 20 nm biezu Cr slāni.



21. zīm.: AFM attēlu šķēsgriezumi Cr plānajām kārtiņām uz stikla pamatnes ar dažādu biezumu un dažādiem apstarošanas laikiem. Plāno kārtiņu biezumi: a) 20 nm, b) 70 nm, c) 150 nm un d) 500 nm. Elektronu stara parametri: $I = 14\text{--}15$ nA, $d = 730$ nm, $t = 1\text{--}10$ min.

Lai pārbaudītu hipotēzi par to, ka elektronu stara ietekmē deformējas stikla pamatne, nevis Cr plānā kārtiņa, eksperiments tika atkārtots aizvietojojot BK7 stikla pamatni ar PMMA plastmasas pamatni un Si pamatni (skat. 22. zīm.). Pēc 1 min ilgas apstarošanas ($I = 11$ nA) uz 150 nm biezas Cr kārtiņas virsmas uz Si pamatnes netika novērotas nekādas profila izmaiņas. Pēc 5 min ilgas apstarošanas uz Cr virsmas parādījās aptuveni 2 μm plata un 15 nm augsta krātera formas struktūra, kuras forma nedaudz atgādina struktūras, kuras iepriekšējos eksperimentos tika novērotas uz pacēlumu virsotnēm (skat. 19. un 20. zīm.). Pēc 10 min ilgas apstarošanas krātera

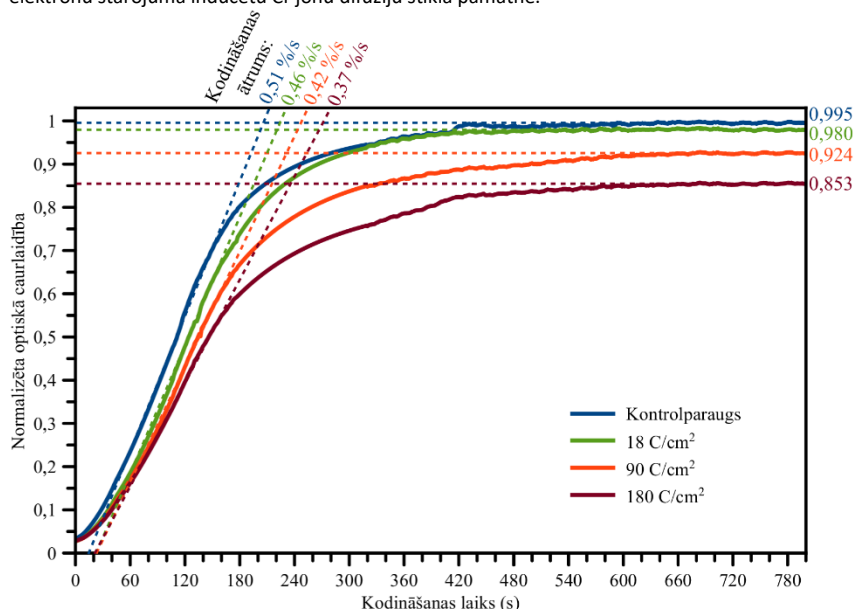
formas struktūras augstums un platums attiecīgi palielinājās līdz 35 nm un 3 μm . Uz PMMA plastmasas pamatnes uzputinātā parauga virsmas elektronu stara apstarošanas rezultātā veidojās uz BK7 stikla pamatnes iegūtajām līdzīgas formas, bet ievērojami lielāku izmēru (20-40 μm platas un 2-4 μm augstas/dziļas) struktūras. Struktūru izmēru atšķirību var skaidrot ar to, ka PMMA plastmasu ir daudz vieglāk izkausēt un deformēt nekā BK7 stikla pamatni, kā rezultātā virsmas deformācijas process ir daudz izteiktāks. Šis eksperiments apstiprināja hipotēzi, ka elektronu stara ietekmē notiek stikla pamatnes deformācija. Virsmas izplešanās ir izskaidrojama ar negatīva lādiņa uzkrāšanos nevadoša parauga iekšienē un negatīvi lādēto daļiņu atgrūšanas.



22. zīm.: a) Uz PMMA plastmasas pamatnes un b) Si pamatnes uzputinātu 150 nm biezu Cr plānās kārtiņu, kas apstarotas ar elektronu staru, AFM attēli. Elektronu stara parametri: $I = 11 \text{ nA}$, $d = 640 \text{ nm}$, $t = 1\text{--}10 \text{ min}$.

23. zīmējumā ir parādīta 120 nm biezas Cr kārtiņas uz stikla pamatnes lāzera gaismas ($\lambda = 633 \text{ nm}$) caurlaidības izmaiņu kodināšanas laikā dažādos laukumos, kas apstaroti ar atšķirīgu lādiņa daudzumu uz laukuma vienību. Visos gadījumos kodināšanas ātrums, kas korelē ar parauga optiskās caurlaidības pieauguma ātrumu, samazinās pēc 3 min un faktiski apstājas pēc 6–7 min. Kodināšanas ātruma vērtība tika novērtēta projicējot taisnes kodināšanas laika apgabalā no 25 līdz 150 s, kur optiskās caurlaidības grafiki ir salīdzinoši lineāri un pieaug visstraujāk. Taišņu slīpums korelē ar kodināšanas ātrumu un pieņemot, ka stikla pamatne ir pilnīgi caurspīdīga, Cr plānās kārtiņas biežums ir 120 nm un plānās kārtiņas optiskā caurlaidība ir lineāri atkarīga no tās biezuma, mēs varam aprēķināt maksimālo Cr kodināšanas ātrumu atkarībā no pievadītās elektronu stara dozas (skat. 2. tabulu). Kontrolparauga kodināšanas ātrums bija 0,612 nm/s, bet apgabalā ar vislielāko elektronu stara dozu kodināšanas ātrums samazinājās līdz 0,444 nm/s, kas atbilst maksimālā kodināšanas ātruma sarakumam par aptuveni 27,5 %. Kodināšanas ātruma samazināšanos var skaidrot ar Cr atomārās struktūras pārkārtošanos/kristalizāciju elektronu stara ietekmē, kas izmaina atomāro saišu saraušanai nepieciešamo enerģiju. Jāatzīmē, ka kontrolparaugs sasniedz maksimālo kodināšanas ātrumu visstraujāk. 25 līdz 150 s apgabalā projicētā taisne kontrolparauga gadījumā krusto x asi visagrāk (12,8 s) neskatoties uz to, ka šī taisne ir visstāvākā. Apstaroto apgabalu gadījumā šī taisne krusto x asi robežās no 18,0 līdz 15,1 s. Šo novērojumu var izskaidrot ar to, ka uz Cr virsmas elektronu stara inducētas ogļūdeņražu molekulu disociācijas rezultātā veidojas plāns oglekļa slānis, kas darbojas kā kodināšanas maska un uz dažām sekundēm aizkavē Cr virsmas kodināšanu. No 23. zīmējumā redzamajiem datiem var secināt arī to, ka elektronu stara iedarbības rezultātā daļa no Cr slāņa kļūst nekodināma. Salīdzinot ar

kontrolparaugu, parauga maksimālā optiskā caurlaidība apgabalā ar 18 C/cm² elektronu stara dozu samazinājās par 1,5 %, bet apgabalā, kas apstarots ar 180 C/cm² elektronu stara dozu, maksimālā optiskā caurlaidība samazinājās par aptuveni 14 %. Visvienkāršāk šo novērojumu var izskaidrot ar elektronu starojuma inducētu Cr jonu difūziju stikla pamatnē.

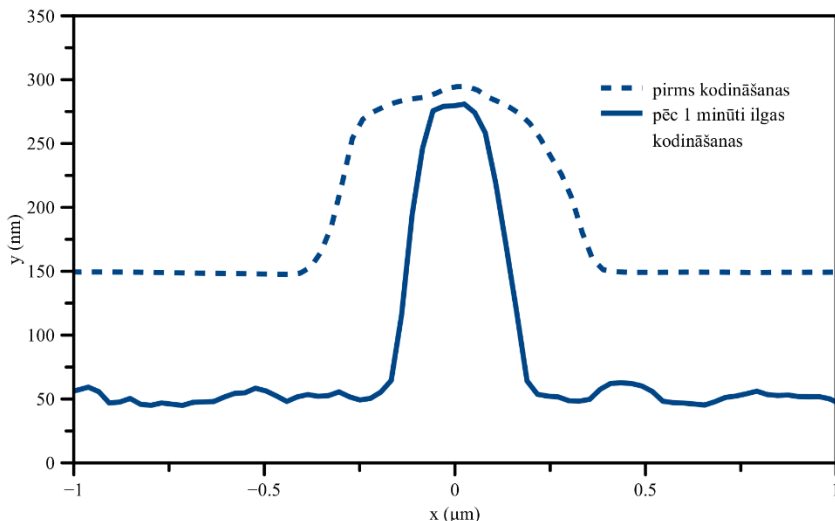


23. zīm.: 120 nm biezās Cr plānās kārtiņas optiskā caurlaidība atkarībā no kodināšanas laika K₃Fe(CN)₆/NaOH šķīdumā un elektronu stara pievadītā lādiņa uz laukuma vienību. Elektronu stara apstarošanas parametri: I = 2–3 nA, d = 640 nm un t = 1–10 min. Apstarošanas režīms: rastra skenēšana pa 10×10 μm lielu kvadrātveida laukumu.

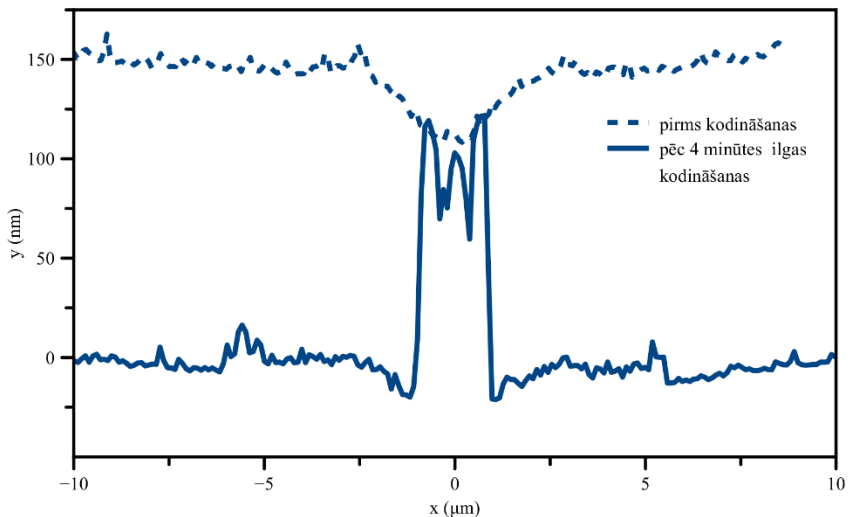
2. tabula: 23. zīmējumā redzamo grafiku analīzes dati. Cr kodināšanas ātrums K₃Fe(CN)₆/NaOH šķīdumā tika estimēts, pieņemot, ka Cr plānās kārtiņas optiskā caurlaidība ir tieši proporcionāla tās biezumam, kas pirms kodināšanas ir vienāds ar 120 nm, un BK7 stikla pamatnes optiskā caurlaidība ir 100%.

	Taisne $y(x) = ax + b$ apgabalā 25 s < x < 150 s			Taisne $y = c$ apgabalā 600 s < x < 800 s
Elektronu stara doza	Taisnes slīpums a	Taisnes krustpunkts ar x asi $x(y=0) = -b/a$	Estimētais Cr kodināšanas ātrums	Taisnes krustpunkts ar y asi $y(x=0) = c$
0 C/cm ²	0,0051	12,80 s	0,612 nm/s	0,9952
18 C/cm ²	0,0046	17,98 s	0,552 nm/s	0,9852
90 C/cm ²	0,0042	17,05 s	0,504 nm/s	0,9240
180 C/cm ²	0,0037	15,11 s	0,444 nm/s	0,8534

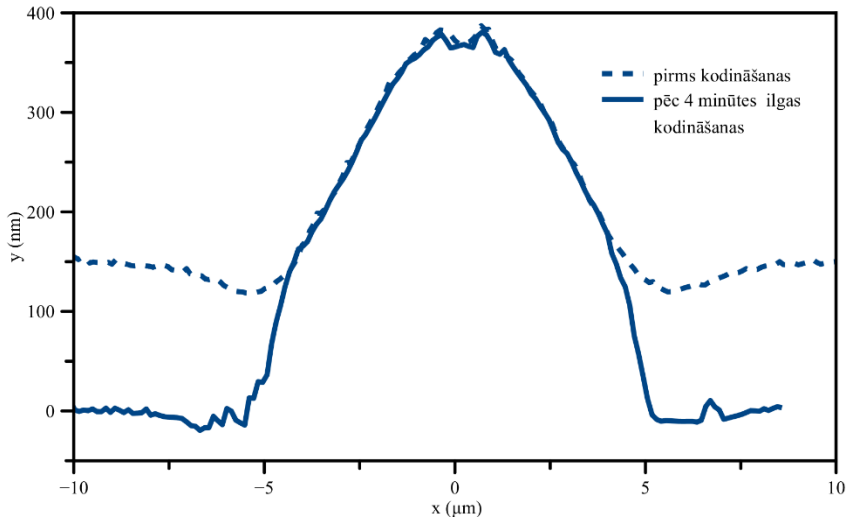
24., 25. un 26. zīmējumā ir parādīti dažādi apstarotu Cr plāno kārtiņu virsmas profili uz stikla pamatnes pirms un pēc kodināšanas. 24. zīmējumā virsmas apstarošanas parametri bija ļoti līdzīgi iepriekšējā pētījumā izmantotajām vērtībām. 1 minūti ilgas kodināšanas rezultātā ievērojami uzlabojās nanopunkta augstuma/platuma attiecība. 25. un 26. zīmējumā Cr plānās kārtiņas tika apstarotas ar lielākām strāvas vērtībām un tika kodinātas tik ilgi, kamēr paraugi kļuva optiski caurspīdīgi. Šajos gadījumos var secināt, ka daļa no apstarotā parauga bija kļuvusi kodinātājā nešķīstoša. To varētu izskaidrot ar stikla pamatnes izplešanos un Cr atomu difūziju stikla pamatnē.



24. zīm.: AFM attēlu šķērs griezumi 150 nm biežai, ar elektronu staru apstarotai Cr plānajai kārtiņai uz stikla pamatnes pirms un pēc 1 minūti ilgas slapjās kodināšanas $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ šķīdumā. Elektronu stara parametri: $I = 10$ pA, $d = 19$ nm, $t = 60$ s.



25. zīm.: AFM attēlu šķērs griezumi 150 nm biežai, ar elektronu staru apstarotai Cr plānajai kārtīņai uz stikla pamatnes pirms un pēc 4 minūtes ilgas slapjās kodināšanas $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ šķīdumā. Elektronu stara parametri: $I = 11$ nA, $d = 580$ nm, $t = 60$ s.

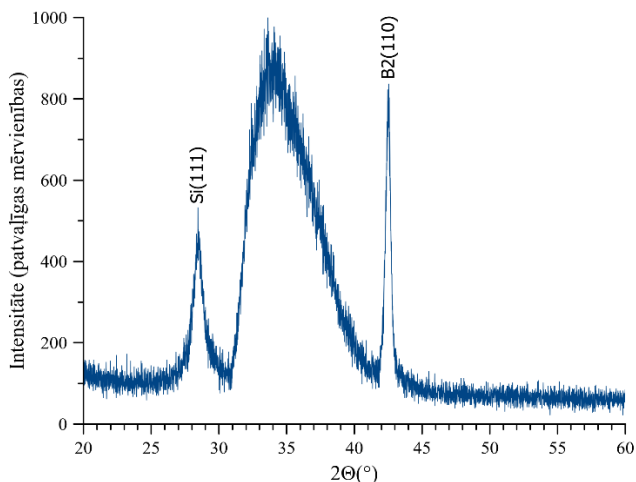


26. zīm.: AFM attēlu šķērs griezumi 150 nm biežai, ar elektronu staru apstarotai Cr plānajai kārtīņai uz stikla pamatnes pirms un pēc 4 minūtes ilgas slapjās kodināšanas $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ šķīdumā. Elektronu stara parametri: $I = 11$ nA, $d = 580$ nm, $t = 300$ s.

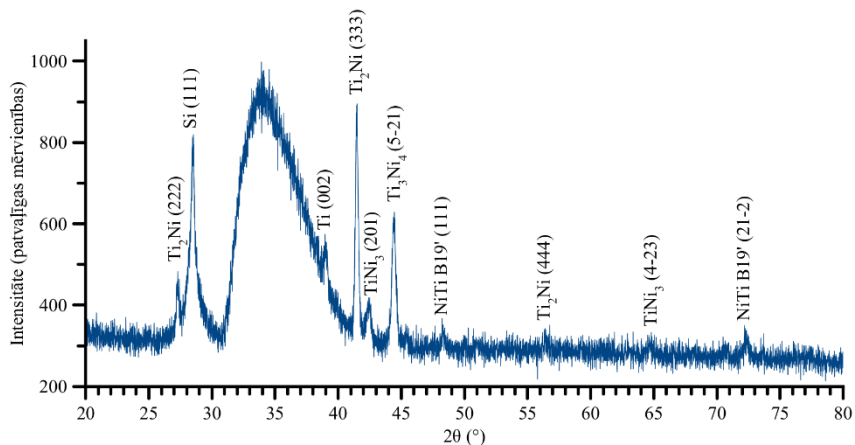
4.5. Reversīvu nanostruktūru veidošana uz nītinola plāno kārtiņu virsmām ar fokusētu elektronu staru

Šī pētījuma galvenais mērķis bija izveidot nanostruktūras uz nītinola plāno kārtiņu virsmas (līdzīgi kā tas tika darīts iepriekšējos pētījumos) un pārbaudīt vai šajās nanostruktūrās ir novērojams formas atmiņas efekts. $Ni_{100-x}Ti_x$ ($45 < x < 70$) plāno kārtiņu paraugi tika sagatavoti uz kristāliskām Si(111) pamatnēm, kas bija uzkaršētas līdz 650 °C, vienlaicīgi uzputinot Ni un Ti no atsevišķiem magnetronu avotiem. Uzkaršēta pamatne tika izmantota tādēļ, ka uzputināšanu veicot bez pamatnes karsēšanas, NiTi plānās kārtiņas atradās pilnīgi amorfā stāvoklī bez kristālisku fāzu klātbūtnes. Uzputināšana tika veikta izmantojot Mantis Nanosys500 uzputināšanas iekārtu.

Uzputināto NiTi plāno kārtiņu paraugu fāžu sastāvs tika noteikts izmantojot Rigaku Smartlab rentgendifraktometru un to atomārais sastāvs tika noteikts ar elektronu mikroskopam Tescan MAIA3 pievienoto EDXS detektoru INCA X-act. NiTi plāno kārtiņu paraugos, kuros bija pietiekami maza Ti atomu koncentrācija ($Ti < 55\%$), vienīgā novērotā kristāliskā fāze istabas temperatūrā bija austenīts B2 (skat. 27. zīm.). NiTi plāno kārtiņu paraugos ar augstāku Ti atomu koncentrāciju tika novēroti ievērojami sarežģītāka fāžu struktūra, kā tas ir attēlots 28. zīmējumā redzamajā $Ni_{40}Ti_{60}$ plānās kārtiņas difraktogrammā. Šeit redzami difrakcijas pīķi liecina par B19' martensīta un virknes citu intermetālisku kristālisko fāžu (Ti, Ti_2Ni , $TiNi_3$, Ti_3Ni_4) klātbūtni. Ir jāatzīmē, ka 27. un 28. zīmējumos attēlotajās difraktogrammās redzamais amorfais fons liecina, ka NiTi plānās kārtiņas nav pilnīgi kristāliskas.



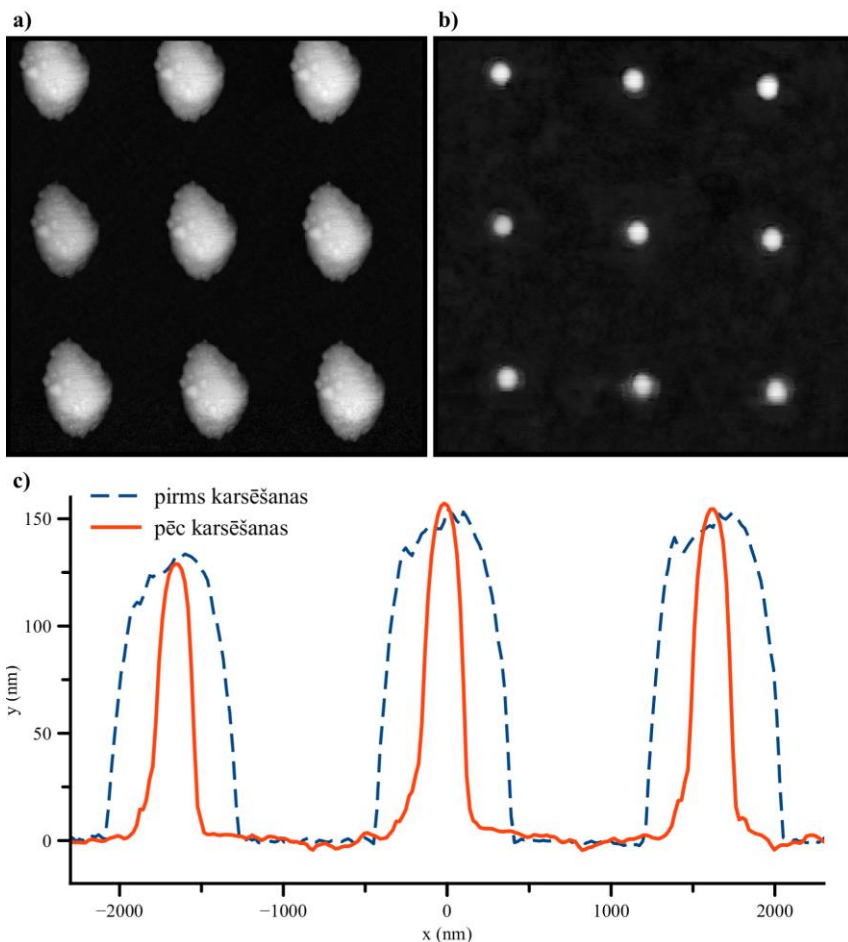
27. zīm.: Uz Si(111) pamatnes svaigi uzputinātās $Ni_{53}Ti_{47}$ plānās kārtiņas rentgendifraktogramma.



28. zīm.: Uz Si(111) pamatnes svaigi uzputinātās $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ plānās kārtiņas rentgendifraktogramma.

Pēc iegūto paraugu diagnostikas mērījumu pabeigšanas tika sākti nanostruktūru veidošanas eksperimenti. NiTi plāno kārtiņu virsma vairākās vietās tika apstarota ar fokusētu elektronu staru punktu režīmā. Visos apstarotajos punktos elektronu stara parametri bija konstanti: $U = 30 \text{ kV}$, $t = 60 \text{ s}$, $I = 12 \text{ pA}$ un $d = 20 \text{ nm}$. Elektronu stara parametri tika izvēlēti atbilstoši 4.3 apakšnodalā aprakstītajā pētījumā izmantotajiem parametriem, lai atvieglotu rezultātu salīdzināšanu uz dažādu materiālu virsmām. Apstarotie parauga virsmas apgabali tika noskenēti izmantojot Park NX10 atomspēku mikroskopu bez-kontakta režīmā. Pēc tam paraugi tika uzkarstēti līdz $100 \text{ }^\circ\text{C}$ un AFM mērījumi apstarotajos apgabalos tika atkārtoti vēlreiz.

Uz paraugiem, kuri istabas temperatūrā atradās vienkāršā austenīta fāzē, AFM mērījumi pirms un pēc parauga sildīšanas neuzrādīja nanostruktūru formas vai izmēru izmaiņas un ar elektronu staru izveidoto nanostruktūru izmēri bija salīdzināmi 4.3 apakšnodalā aprakstīto nanostruktūru izmēriem. Uz paraugiem, kuru kristāliskā struktūra istabas temperatūrā bija martensīta un citu fāžu sajaukums, tika novērota daudz platāku nanostruktūru veidošanās un to formas un izmēru izmaiņa pēc parauga uzsildīšanas līdz $100 \text{ }^\circ\text{C}$. Tālāk apskatīsim $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ paraugu, kura difraktogramma ir attēlota 28. zīmējumā, jo uz šī parauga tika novērotas vislielākās nanostruktūru tilpuma izmaiņas pēc parauga sildīšanas. Galvenie AFM mērījumu rezultāti uz $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ plānās kārtiņas virsmas ir apkopoti 29. zīmējumā. Fokusēta elektronu stara ietekmes rezultātā uz $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ plānās kārtiņas virsmas izveidojās aptuveni 150 nm augsti un $800 - 1200 \text{ nm}$ plati nanopunkti (skat. 29.a zīm.). Salīdzinot ar iepriekšējos pētījumos iegūtajiem nanopunktiem uz metālu virsmām (skat. 13., 16. un 24. zīm.), šo nanopunktu platuma pie pus-augstuma WHH vērtība ir ievērojami lielāka, neskatoties uz to, ka elektronu stara parametri apstarošanas laikā bija ļoti līdzīgi. Pēc uzkarstēšanas līdz $100 \text{ }^\circ\text{C}$, nanopunktu WHH vērtība samazinājās līdz aptuveni 290 nm , kas ir daudz tuvāka vērtība iepriekšējos pētījumos iegūtajām vērtībām, bet to augstums saglabājās nemainīgs (skat. 29.b zīm.). Nanopunktu tilpums pēc uzkarstēšanas samazinājās no $7,152\text{E}-20$ līdz $8,464\text{E}-21 \text{ m}^3$, kas atbilst tilpuma sarukumam par 88%. Acīmredzot nanopunktu tilpums samazinājās formas atmiņas efekta iedarbības rezultātā.

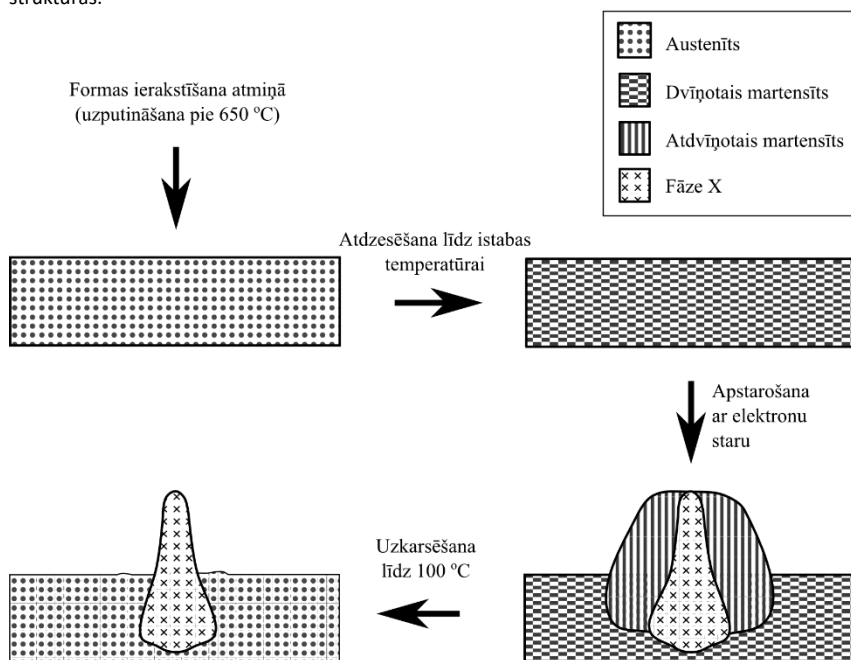


29. zīm.: Uz $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ plāno kārtiņu virsmas izveidoto nanostruktūru AFM mērījumu dati. **a**, **b**, 5×5 μm lielu parauga virsmas laukumu attēli (**a**) pirms un (**b**) pēc parauga sildīšanas līdz 100°C . (**c**), Abu iepriekšējo attēlu vidējo rindu šķērsriezumu profili.

30. zīmējumā ir ilustrēts darba autora piedāvātais modelis formas atmiņas efektam nanomērogā, kas tika novērots šajā eksperimentā. Kad $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ plānā kārtiņa tiek uzputināta uz 650°C karstas Si pamatnes, tā atrodas austenīta fāzē. Pēc uzputināšanas $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ plānā kārtiņa atdziest līdz istabas temperatūrai un pāriet dvīņotā martensīta B19' fāzē. Šajā brīdī plānā kārtiņa saglabā atmiņā savu formu, kas atbilst plakanaī, līdzenai virsmai. Kad fokusēts elektronu stars apstaro $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ plānās kārtiņas virsmu, uz tās sāk veidoties nanopunkti virsmas izplešanās rezultātā.

Nanopunkts augšanas procesā deformē un uzvelk uz augšu daļu no apkārtējā materiāla, kā rezultātā nanopunkta platuma vērtība ir daudz augstāka nekā uz vienkāršu metālu virsmām. Deformētais materiāls atdvīņojas, bet nanopunkta centrālajā apgabalā augstas enerģijas elektronu ietekmē notiek atomu saišu pārraušana un atomārās struktūras pārkārtošanās, kā rezultātā materiāls zaudē formas atmiņas īpašības. Uzsildot $Ni_{40}Ti_{60}$ plāno kārtiņu līdz $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, atdvīņotais martensīts atgriežas austenīta fāzē un atgūst formas atmiņā palikušo formu (līdzenu virsmu), bet nanopunkta centrālais apgabals, kas ir zaudējis formas atmiņas īpašības, paliek bez izmaiņām.

Šeit vajadzētu pieminēt arī oglekļa piesārņojuma problēmu elektronu mikroskopos. Ogļūdeņražu daudzumu vakuuma sistēmās ir iespējams samazināt, bet to nevar novērst pilnībā. Ogļūdeņražu galvenie avoti ir vakuuma kamerā ievietotie paraugi un vakuumsūkņos izmantotās eļļas. Darba autors uzskata, ka šajā darbā ar elektronu staru iegūtās struktūras neveidojas ogļūdeņražu nosēšanās rezultātā uz parauga virsmas, jo tāds mehānisms neļautu izskaidrot uz $Ni_{40}Ti_{60}$ plāno kārtiņu virsmas novēroto formas atmiņas efektu. Tomēr ir jāatzīst, ka nav iespējams pilnībā izslēgt oglekļa piesārņojuma klātbūtni ar elektronu staru iegūtajās mikro- un nanostruktūrās.



30. zīm.: Piedāvātā modeļa shēma nanomērogā eksperimentāli novērotajam formas atmiņas efektam.

PROMOCIJAS DARBA REZULTĀTI UN SECINĀJUMI

Veicot promocijas darbā izvirzītos uzdevumus, tika iegūti sekojoši rezultāti:

1. Fokusēta elektronu starojuma iedarbība uz metālu (Al, Ag, Cu, Cr, Mo, NiTi) un kompozītu (Ag/a-As₂) plānajām kārtiņām izraisa mikro-/nano- struktūru veidošanos, kuru izmērs ir atkarīgs no kušanas temperatūras un stara parametriem.
2. Uz Ag kārtiņu virsmas, apstarošanas laika palielināšana no 10 līdz 120 s izraisa mikro-struktūru augstuma palielināšanos no 140 līdz 400 nm, bet stara diametra palielināšana no 20 līdz 60 nm samazina struktūru augstumu no 300 līdz 120 nm.
3. Elektronu stara iedarbība uz Ag/a-As₂ dubultslāņu sistēmu izraisa Ag jonu termo- un elektrodifūziju As₂ slānī, kas palielina tā elektrovadāmību. Pieliekot sistēmai ārēju elektrisko lauku, tās elektrovadāmību ir iespējams mainīt atkarībā no lauka polaritātes.
4. Paaugstinoties metālu (Al, Ag, Cu, Cr, Mo) kušanas temperatūrai, ar elektronu staru iegūto struktūru augstums samazinās no 240 nm uz Al ($T_k = 660\text{ °C}$) līdz 150 nm uz Mo ($T_k = 2623\text{ °C}$) virsmas, kas saistīts ar augstākas enerģijas nepieciešamību starp-atomāro saišu saraušanai.
5. Apstarojot Cr plānās kārtiņas ar 180 C/cm² lielu elektronu stara dozu, to kodināšanas ātrums neorganiskā šķīdinātājā samazinās par 27% (no 0,612 nm/s līdz 0,444 nm/s).
6. Ni₄₀Ti₆₀ plānās kārtiņas, kas uzputinātas uz līdz 650 °C uzkarstētas Si pamatnes, elektronu stara iedarbības rezultātā veido mikro-/nano-struktūras, kuru uzkarstēšana līdz 100 °C izraisa to tilpuma samazināšanos par 88%.

GENERAL DESCRIPTION OF THE WORK

Introduction

Nowadays, metal micro-/nano- structures and metal nanostructures containing composite materials are used in a wide variety of science and technology fields. Oscillations of free electrons and their resonance effects allow them to interact with electromagnetic field – to absorb and emit light in various regions of the spectrum, which are dependent on the shape and size of metallic structures. This property makes metallic micro-/nano- structures extremely significant for various physical and technical applications, which are reliant on manipulation of light, for example in photonics [1], plasmonics [2], [3], fabrication of solar cells [4, 5] or X-ray masks [6, 7]. Metal micro- and nano- structures are also used in nano-electronics [8], biomedicine [9] and microelectromechanical systems [10].

Methods, which are used to fabricate micro- and nano- scale devices, are denoted by term micro- and nano- lithography. Electron beam lithography (EBL) is one of more widely used micro-/nano- lithography methods, whose resolution is not as strongly limited by diffraction compared to optical lithography. However, EBL is a rather complicated and expensive multi-step process, which includes coating, irradiation, development of resist layer, as well as the etching step. In recent years there have appeared several on EBL-based micro- and nano- lithography methods, which do not require a resist later and/or etching [11, 12, 13]. For different fabrication methods of metal micro- and nano- structures there are different advantages, disadvantages and application niches.

Due to this, development and improvement of new methods of metal micro- and nano- structures is an important task, which may open new possibilities for applications of metal structures in a row of science and technical fields.

This thesis is dedicated to research of interactions between focused electron beam and surfaces of metal containing composites or pure metal, in order to develop an electron irradiation-based micro-/nano- lithography method, which doesn't use etching or resist layer. Surfaces of a-AsS₂/Ag bilayers, several pure metals (Al, Ag, Cu, Cr and Mo) and shape memory material nitinol were studied in this work. Detailed description is given about the effect of irradiation parameters on the shape and size of the obtained structures.

Aims and tasks

The **aim** of this work is to obtain micro- and nano- structures by focused electron beam irradiation on surfaces of metals, metal alloys and metal-containing composite materials.

In order to achieve the aim of this work, the following **tasks** were defined:

1. To fabricate samples for research by sputtering thin films of Ag/a-AsS₂ bilayers, various metals (Ag, Al, Cu, Cr, Mo) on various (BK7 glass, crystalline Si(111) and PMMA plastic) substrates;
2. To investigate how irradiation by focused electron beam changes the surface relief of the sample, depending on the parameters of the electron beam;
3. To investigate how irradiation by focused electron beam affects electrical conductivity of Ag/a-AsS₂ bilayer surface at micro- and nano- scale;
4. Search for correlations between physical properties of various metals (Ag, Al, Cu, Cr, Mo) and shape/size of nanostructures, which were obtained on their surface.
5. To investigate how irradiation by electron beam affects the etching speed of Cr thin films in an etchant, which was obtained by dissolving 15 g of K₃Fe(CN)₆ in 50 ml of 2% NaOH solution.
6. To fabricate thin film samples of NiTi, which are in crystalline state and martensite phase at room temperature.
7. To test if the nanostructures, which were obtained by focused electron beam on NiTi thin film surface, can exhibit shape memory effect.

Research methodology

The following **methods** were used in this work:

- Scanning electron microscopy;
- Atomic force microscopy;
- X-ray diffractometry;
- Energy dispersive X-ray spectroscopy;
- Confocal laser scanning microscopy.

Thesis defence:

1. Irradiation of Ag/a-AsS₂ thin films by a focused electron beam results in formation of micro-/nano- structures, whose size depends on the beam parameters, but the mechanism of structure formation can be explained by a mixture of electrical and thermal interactions;
2. Irradiation of metallic thin films (Al, Ag, Cr ...) by a focused electron beam results in formation of micro-/nano- structures, whose height depends on beam parameters, as well as melting point of metal;
3. Irradiation of Cr thin films by a focused electron beam results in etching selectivity of irradiated and unirradiated regions, with etching speed decrease in irradiated regions;
4. Irradiation by a focused electron beam on NiTi thin films results in formation of microstructures which can exhibit a partial "shape memory" effect.

Novelty of research:

The results of this work possess a scientific novelty and are published in internationally peer-reviewed journals. As a result of this work, for the first time:

1. micro-/nano- structures were obtained by a focused electron beam on the surfaces of Ag/a-AsS₂ bilayers and various metals (Al, Ag, Cu, Cr, Mo) in a single fabrication step and their size, depending on electron beam parameters was measured by AFM;
2. formation of unusual, Ag-containing ring-shaped regions was observed on the surface of Ag/a-AsS₂ bilayers, around the surface points and regions, which were irradiated by electron beam;
3. a connection was observed between physical properties of metals (melting point and magnetic susceptibility) and the size of nanostructures, which were obtained on the surface of those metals by focused electron beam;
4. a significant deformation due to focused electron beam irradiation of BK7 glass and PMMA plastic substrates, which were coated by thin Cr layer, was observed and measured;
5. nanostructures were obtained on nitinol surface, in a single fabrication step by focused electron beam, which demonstrated shape memory effect by reverting the electron beam induced deformation.

Structure of the work

This work has been written as a dissertation and consists of five chapters. The first chapter is introduction, in which the relevancy, aims and tasks of the work are described. The second chapter is dedicated to theoretical description of micro- and nano- lithography with emphasis on electron beam lithography, as well as the basics of shape memory materials. The third chapter describes the methods and devices, which were used in this work. The fourth chapter contains information about the studies of this work and their results. It is divided into five subchapters by the topics of publications of this work. First two subchapters are dedicated to formation of nanostructures by focused electron beam on surfaces of Ag/a-AsS₂ bilayers. In the third subchapter formation of nanostructures is studied on pure metal surfaces. The fourth subchapter describes how Cr etching speed changes after irradiation by electron beam and in the fifth subchapter, micro-/nano-structures with properties of shape memory effect were obtained. The fifth chapter is the closing, containing conclusions, thesis statements and a list of author's publications. The thesis consists of 112 pages, 64 illustrations and 9 tables.

Approval of research results

The results of the work were published in 5 SCOPUS and Web of Science indexed journal articles, in 6 conference thesis collections and presented at 4 international and 1 local conferences.

BRIEF DESCRIPTION OF EACH CHAPTER

Chapter 1 – Introduction

This chapter contains a brief description of the relevancy of this work's topic, the aims and tasks, as well as a description of the structure and novelty of this work.

Chapter 2 – Theoretical background

This chapter is dedicated to the description of work's theoretical basics. At the beginning of the chapter there are described mechanisms and observable phenomena of electron beam and matter interactions. After that, an in-depth description is given about the methods of micro- and nano- structure fabrication, which were used in this work – physical vapour deposition, electron beam lithography, scanning probe lithography. Other micro-/nano lithography methods are also briefly mentioned. At the end of this chapter, there is a description about shape memory effect and crystalline structure of nitinol.

Chapter 3 – Methods and equipment

The practical part is started with a description of methods and equipment, which were used in this work. Thin films were obtained by physical vapour deposition method, using the following sputtering devices: “Вакуумный Универсальный Пост ВУП-5”, “Kurt Lesker Lab18” and “Mantis Nanosys500”. The irradiation by electron beam and electron beam image acquisition was performed in two models of scanning electron microscopes (SEM): “Tescan VEGA II LMU” and “Tescan MAIA3”. The measurements of atomic force microscopy (AFM) and experiments with scanning probe lithography were performed with atomic force microscope “Park NX10”. The chemical composition of the samples was measured by SEM module of electron energy dispersive X-ray spectroscopy (EDXS) “Oxford Instruments INCA X-act”. The crystalline structure of the samples was determined by X-ray diffractometer “Rigaku Smarlab”. Confocal laser scanning microscope “Leica TCSP-5” was used to observe the changes in optical transmittance of Cr thin films during wet etching.

Chapter 4 – Results and discussion

The results of this work are divided into five subchapters. Each of those is dedicated to a separate study and includes the description of the experiment, its results and discussion.

4.1. Formation of nanostructures on surfaces of a-As₂/Ag bilayers with a focused electron beam

In the first two studies of this work, it was studied how focused electron beam affects a-As₂/Ag bilayers. It was already known for SEM images that dot-like structures form on bilayers as a result of focused electron beam irradiation. The aim of this study was to determine the shape and size of those structures and their dependence on electron beam parameters.

In the first experiment of this study, an Ag thin film with 400 nm thickness was sputtered on BK7 glass substrate (Kurt Lesker Lab18, DC magnetron, 40 nm/min). A 90 nm thin amorphous chalcogenide (a-As₂) layer was sputtered on top of Ag surface (БУП-5, thermal evaporation, 600 nm/min). Irradiation by electron beam was done in SEM Tescan VEGA II LMU with the following beam parameters: accelerating voltage $U = 30$ kV, current and diameter of electron beam was $I = 2$ pA and $d = 14$ nm respectively, but irradiation time t was changed in range of 20 – 90 s. Irradiation was done in point mode. The irradiated regions of the samples were scanned with AFM.

The results of the AFM measurements are compiled in figure 1. In the irradiated surface points there have been formed nanoscale structures, whose size expands by increasing irradiation time. In electron beam dose D interval up to 5,5 μJ , the height H and the width at half-height WHH of nanodots is increasing linearly with increasing D value, which was calculated as $D = I \times U \times t$.

By considering the obtained results, it was decided to continue the study by performing a similar experiment. In the second experiment, irradiation of the sample was done in a raster scanning mode across $2,5 \times 2,5 \mu\text{m}$ to $20 \times 20 \mu\text{m}$ large areas, while performing EDXS measurements with the INCA X-act module in order to observe changes in chemical composition of the sample during an irradiation. The following electron beam parameters were used during the irradiation: $U = 30$ kV, $I = 300$ pA, $d = 210$ nm and $t = 1 - 10$ min. Raster scanning period was 1,5 s. The thickness of As₂ layer this time was increased up to 360 nm. Since during the first experiment there were observed some charge accumulation effects in the sample, in this experiment a BK7 glass substrate was substituted with a crystalline Si(111) substrate.

The results of the second experiment's AFM measurements are compiled in figure 2. In the raster scanned areas, there have appeared a few tens of nm high elevations, which we will call micro-squares. Along the edges of scanned areas, the height of surface profile is slightly higher, compared to the centre area of the raster scans. Around the raster scanned squares, there are observable several microns wide "bulges" of the surface. By increasing electron beam dose per area, the height of micro-square's middle areas does increase up to 50 – 60 nm, where it reaches saturation. Further electron beam irradiation results in additional structure growth along the edges of the micro-squares.

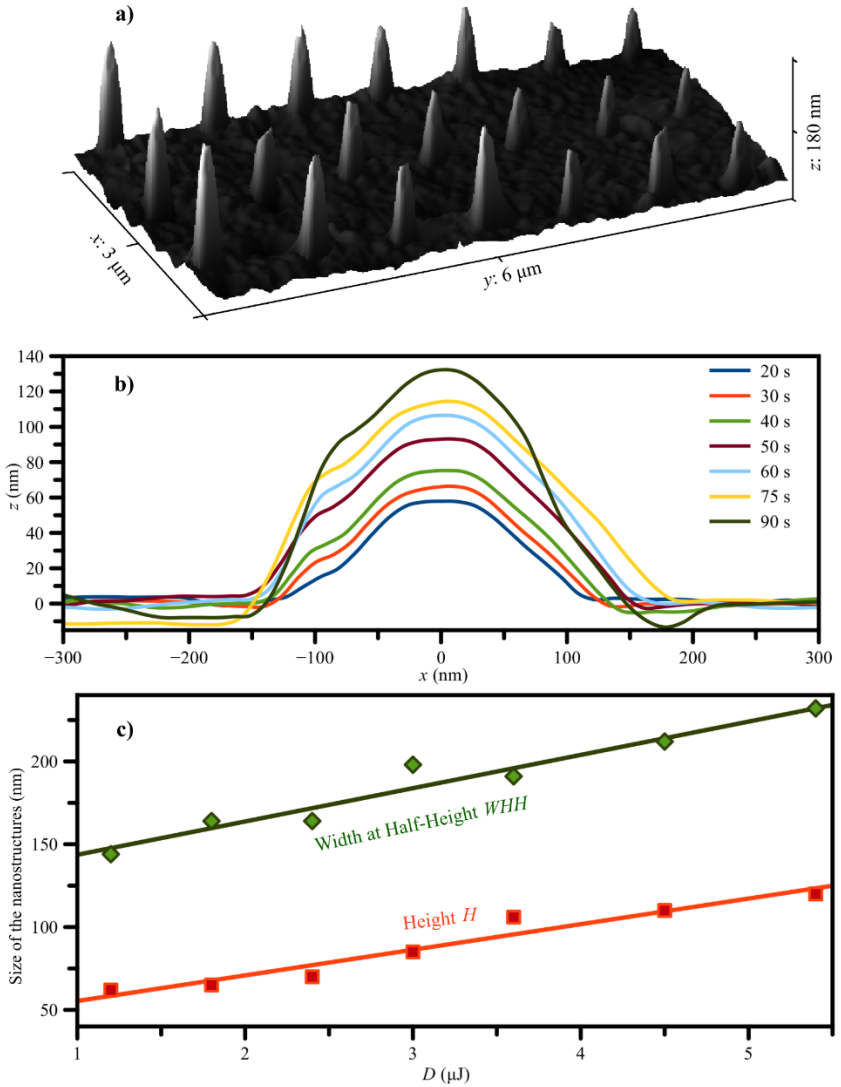


Fig. 1. a) 3D image of AFM measurements on bilayer system (BK7 glass substrate / Ag (400 nm) / As₂S₃ (90 nm)). b) Comparison of cross-sections of nanodots by irradiation time. c) Dependence of height and width at half height of nanodots on the dose of electron beam.

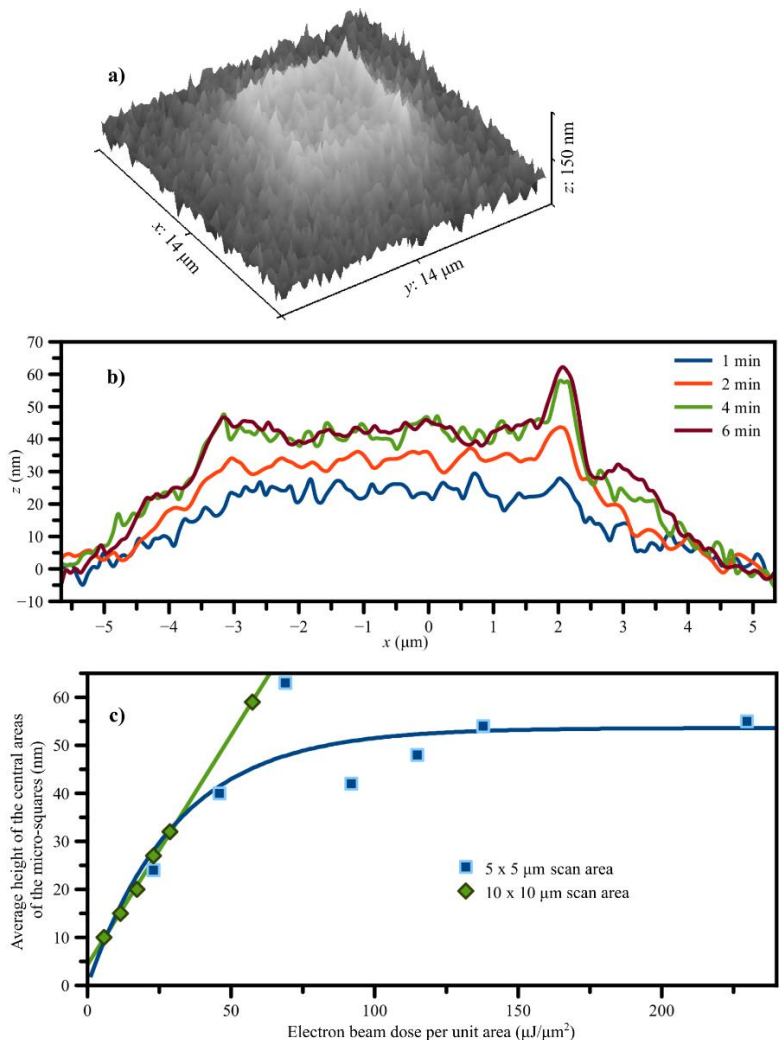


Fig. 2. a) 3D image of the micro-square AFM measurements on bilayer system (Si substrate / Ag (400 nm) / AsS₂ (360 nm)) after irradiation for t = 5 min. b) Micro-square cross-section comparison of AFM measurements for different irradiation times. c) Dependence of the average height of micro-squares on electron beam dose per unit area.

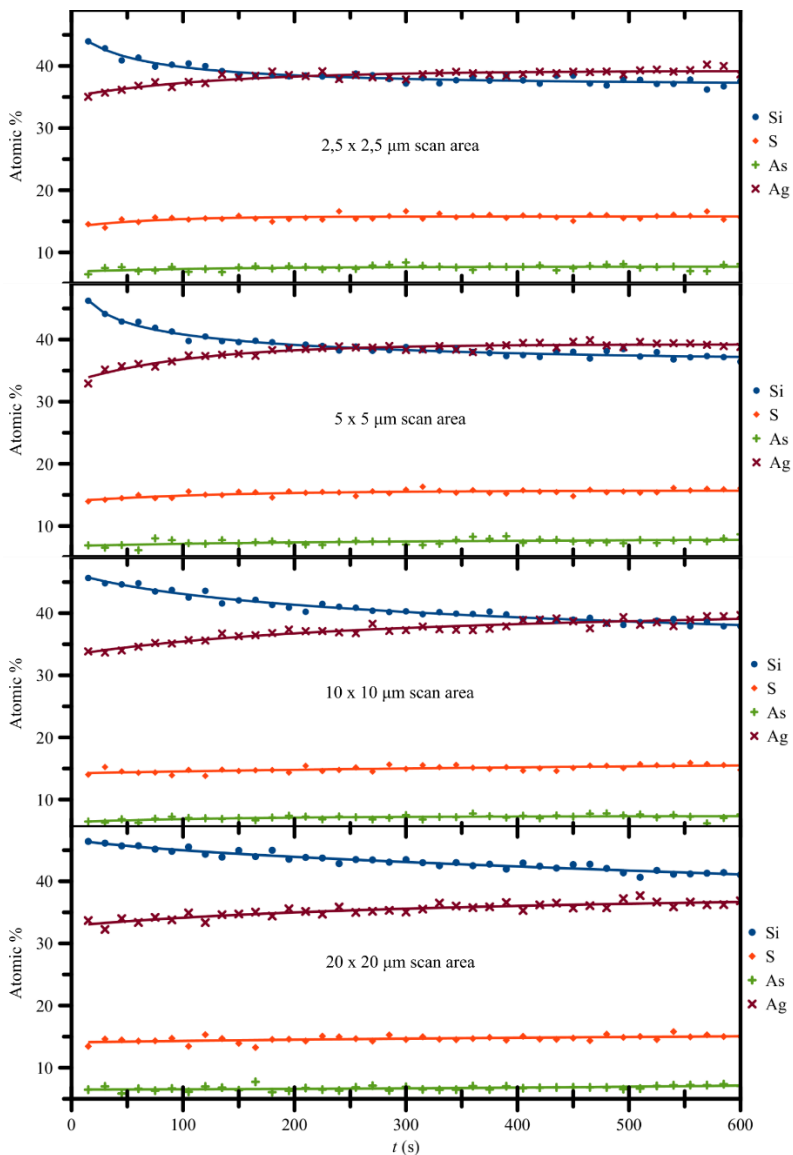


Fig. 3. EDXS data about the changes in chemical composition of the sample during the raster scanning. Sample composition – Si substrate / Ag (400 nm) / a-AsS₂ (360 nm).

Figure 3 shows the results of EDXS measurements from various areas of raster scanning during the scans. In the smallest scanned area ($6,25 \mu\text{m}^2$) the strength of Ag signal increased by 5-7 atomic % during 10 minutes of irradiation. The signal from Si substrate decreased by 6-8 atomic % during this time period, which could be explained by the thickness increase of the bilayer. The signals of As and S increase by about 1 atomic % in this time period. By increasing the area of the raster scanned areas, the speed of changes in chemical composition of the sample decreased, which leads to conclusion that it depends on the electron beam power per unit area.

From the EDXS data of the second experiment, it was concluded that micro- and nano-structure formation in a-AsS₂/Ag bilayers is based on Ag movement in the direction of the electron beam. From scientific literature it is known, that in contact-layers of Ag and amorphous, sulphur based chalcogenides there forms an interlayer of a super-ionic conductor Ag₂S, which could be the high mobility of Ag ions. The electric field around the focused electron beam seems like the most likely explanation for Ag ion migration towards electron beam, as it is illustrated in figure 4.

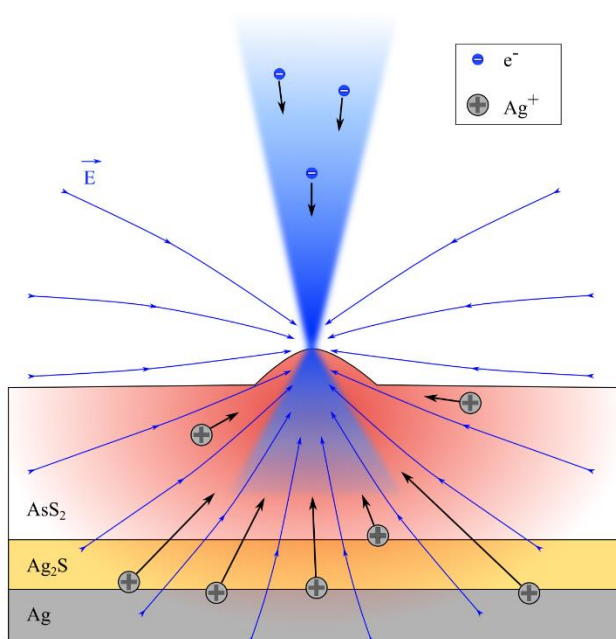


Fig. 4. The model of nano-dot formation in Ag/a-AsS₂ bilayer under the influence of a focused electron beam

4.2. Modification of nanostructures by C-AFM method on surfaces of a-AsS₂/Ag bilayers

The aim of this study was to confirm the distribution of Ag around the structures, which were obtained by focused electron beam irradiation on the surface of a-AsS₂/Ag surface, by measuring electrical conductivity of the surface in nanoscale. For this purpose, Park NX10 AFM was switched to current-AFM or C-AFM mode, where a voltage is applied between the sample and contact-mode probe and the current between surface and probe was measured during a scan. Based on the data of the previous study, it was expected to observe increased surface conductivity in the irradiated points/areas of the bilayer samples.

The bilayer sample was fabricated in the same way as in the second experiment of the previous study. A 400 nm thick Ag layer was sputtered on a Si substrate. After that, a 360 nm thick layer of a-AsS₂ was evaporated on top of the Ag surface. The sample of a-AsS₂/Ag bilayer was irradiated in SEM Tescan VEGA LMU II using two modes – point and raster scanning mode. Accelerating voltage U was equal to 30 kV in all cases. In point mode, 6 points were irradiated with varying values of electron beam current, the distance between the points was at least 10 μm, irradiation time t for all the points was equal to 320 s. The maximum values for beam current I and beam diameter d respectively were 39 pA and 80 nm. In raster scanning mode, a single area of the sample (2,5 × 2,5 μm) was scanned for 600 s with an electron beam, whose current and diameter values were 44 pA and 79 nm, respectively. During the C-AFM measurements, the value of applied voltage was considered to be positive, if the negative charge was applied to the probe of AFM. The max voltage between the sample and the probe was limited to 10 nA. Scanning frequency per one line in both directions was 0,7 Hz and there were 256 lines in a single scan.

AFM measurements of a-AsS₂/Ag bilayer areas, which were irradiated in point mode, show that electron beam irradiation resulted in formation of structures, whose shape we will describe as a “volcano” (figure 5.). A difference from the first experiment of the previous study is that a “crater” is formed on the top of the nanodot, which could be explained by increased electron beam current during the irradiation. One more difference is the bulged area in 2–2,5 μm radius around the nanodot. Similar bulges of the surface were observed around the micro-squares in the previous study. There was observed a positive correlation between the diameter of bulges and the values of electron beam current, but the height of the volcano-shaped structures did not show significant changes depending on the beam current value.

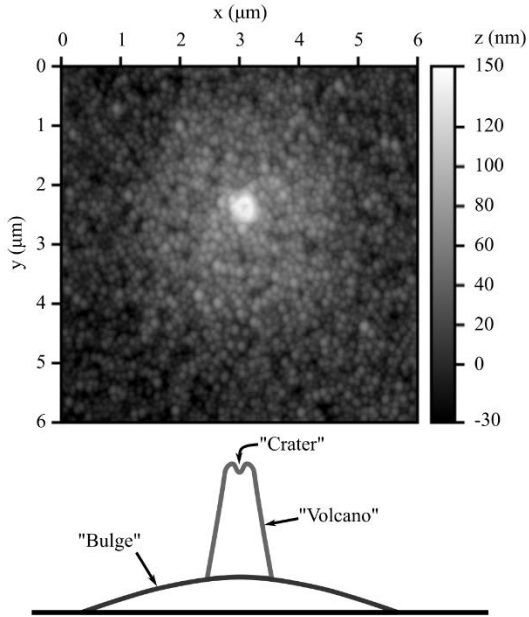


Fig. 5. An AFM image (top) and a cross-section's schematic (bottom) of an irradiated point on the a-AsS₂/Ag bilayer. The values of electron beam current and diameter respectively were 20 pA and 60 nm.

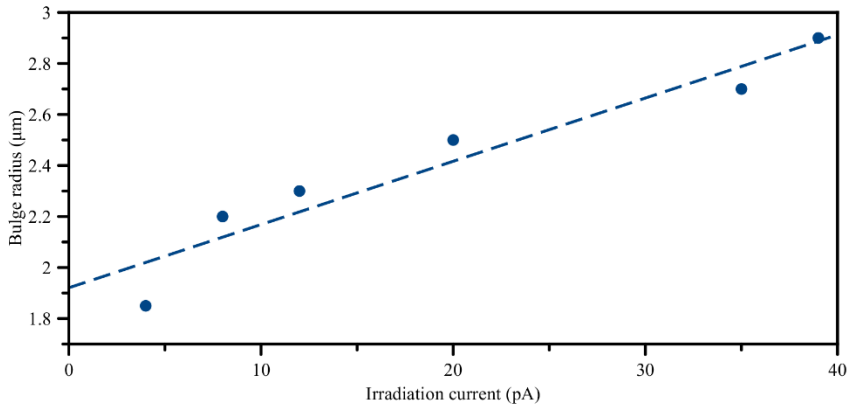


Figure 6. The correlation graph between the electron beam current value and the radius of the bulge around the irradiated points.

C-AFM measurements were started by scanning one of the irradiated areas multiple times, while incrementally raising the applied voltage. The results of those measurements are shown in figure 7. In the first few measurements up to 3 V voltage, an electric current in pA range was observed in the crater part of the volcano (fig. 7.e). Unexpectedly, a weak electric current in fA range was also observed 1–2 μm away from the volcano. This distance corresponds to the edges of bulge area (fig. 7.f). This conductive area takes a shape of a ring around the volcano. From now on in the text, such areas will be denoted by term “conductive rings”. When the voltage was increased up to 3,6 V, the strength of the electric current increased considerably, reaching nA range. On the top area of volcano the value of current reached the 10 nA limit (fig. 7.d). During this scan, there was also observed a minor increase of the surface profile height in the area of conductive ring (fig. 7.a). Also, the radial range of the conducting ring increase to 0,5–3 μm . In the next measurement, applied voltage was decreased by a few steps (down to 2,4 V) in order to compare the values of electrical current with the second measurement. In the area of conductive ring, the average current increased even more (reaching 10 nA limit in many places) despite the decrease of the applied voltage and there was observed additional growth/deformation of the surface profile height. It shows that electrical conductivity of the sample increases as a result of applied voltage, which can be explained by movement of positive Ag ions towards the negatively charged AFM probe.

Similar C-AFM measurements were done on the micro-square, which was obtained by raster scanning. Scanning measurements were repeated 8 times in total. In the first five measurements the applied voltage was incrementally increased until the measured current started reaching the 10 nA limit. In the rest of the measurements the polarity of the voltage was reversed in order to check if the voltage-induced changes could be undone. The results of this experiment are shown in figures 8 and 9. As it turns out, the structures which had grown on the bilayer surface during C-AFM scans can be “pushed” back into the surface and the electrical conductivity can be erased, if the surface of the bilayer sample is scanned with a positively charged AFM probe for long enough. EDXS method was used to determine Ag concentration in various regions of the micro-square (see 1. table). The results of EDXS measurements coincide with the distribution of electrical conductivity of the surface. The highest Ag concentration was observed along the edges of the bulge around the micro-square.

Table 1. Results of the EDXS measurements on the raster scanned area – micro-square on the surface of a-AsS₂/Ag bilayer. Error margins were calculated in 99,5% confidence interval.

Place of the measurement	Ag (atomic %)	As (atomic %)	S (atomic %)
Centre of the micro-square	61,12±0,70	13,56±0,32	25,32±0,50
3 μm radius around the centre of the micro-square (the bulge around the micro-square)	62,34±0,45	13,13±0,40	24,54±0,34
Control (unirradiated surface)	59,60±0,52	14,17±0,42	26,24±0,34

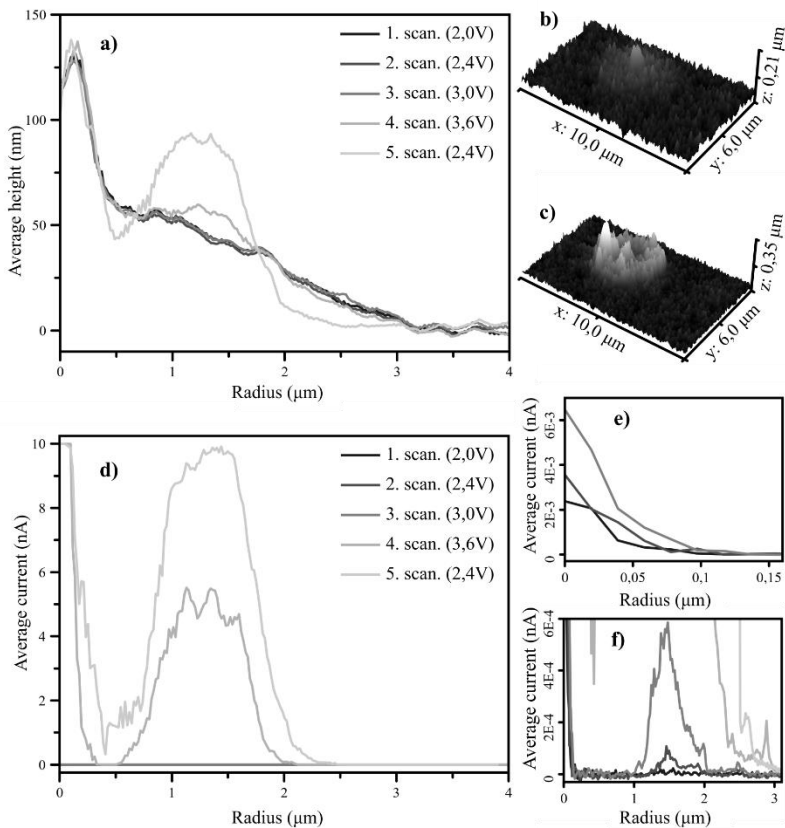


Figure 7. C-AFM images from the first scanned point on the surface of a-AsS₂/Ag bilayer. The values of electron beam current and diameters were 12 pA and 60 nm respectively. (a) Radial profiles of the surface height. (b,c) 3D AFM images after the first and fifth measurements, respectively. (d) Radial profiles of electrical current in the full range of the measurement. (e,f) Radial profiles of electrical current in pA range in the regions of volcano top and surface bulge, respectively.

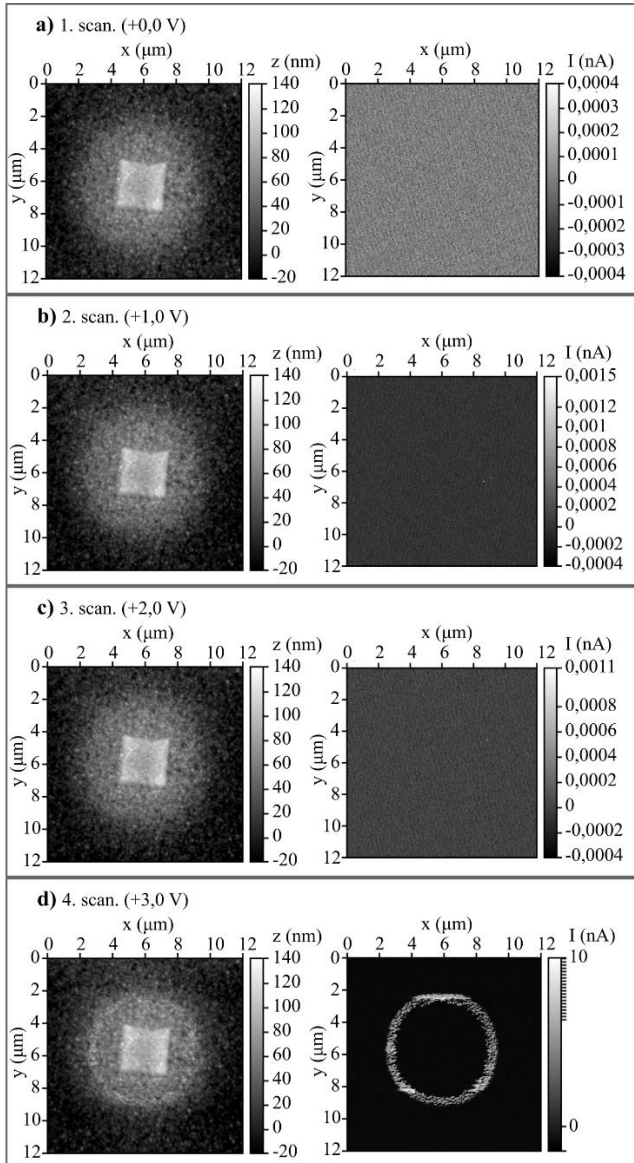


Figure 8. The first four measurements from the C-AFM scan results about the surface height $z(x,y)$ and electric current $I(x,y)$ on the raster scanned area of the $a\text{-As}_2\text{S}_3/\text{Ag}$ bilayer.

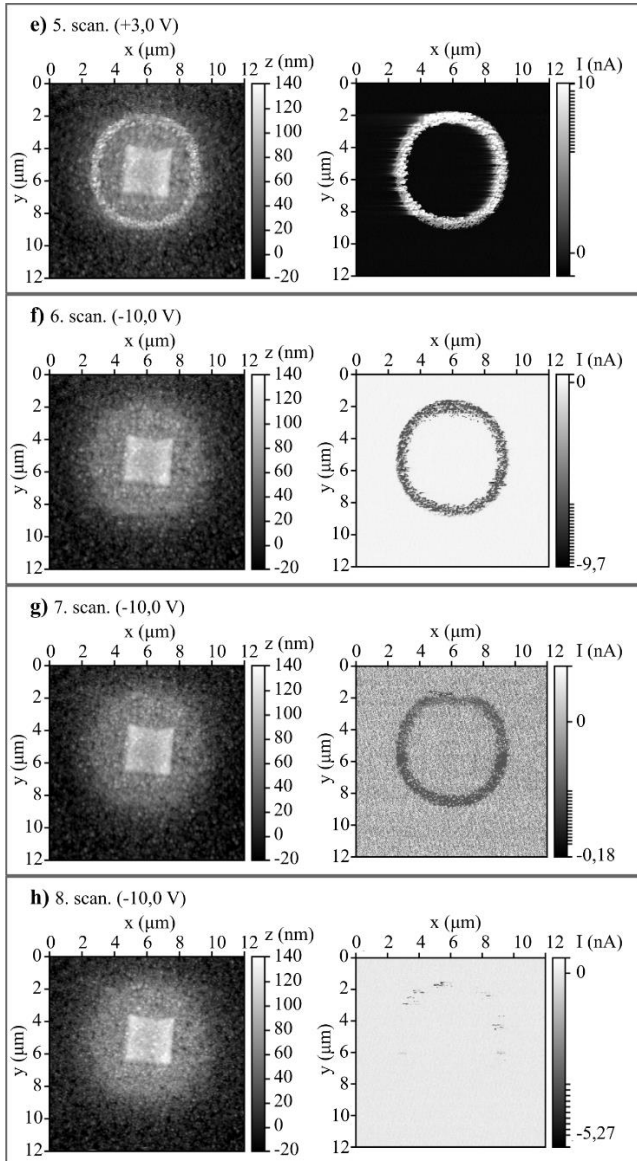


Figure 9. The last four measurements from the C-AFM scan results about the surface height $z(x,y)$ and electric current $I(x,y)$ on the raster scanned area of the a-As₂S₃/Ag bilayer.

The composition of nanostructures, which were obtained in this study, turned out to be more complex than it was initially anticipated. This could be explained by interactions of at least two competing effects. A theoretical model for an a-AsS₂/Ag sample that's been irradiated in point mode, is illustrated in figure 10, as proposed by the author of this work. Ag₂S is a super-ionic conductor, which forms as a result of reaction between Ag and AsS₂. One of the competing effects is the movement of Ag ions towards the negatively charged electron beam under the influence of electrical field. This would allow to explain the observed conductivity around the centre of structures which were shown in figure 7. The formation of the conductive rings around the irradiated regions could be explained by collisions with high-energy electron from the electron beam, which will be denoted by term "thermal effects". The author considered a theory about thermal diffusion of Ag ions, but calculations suggest that with the present power of electron beam, the increase of temperature at the impact point of the beam cannot exceed 33 K.

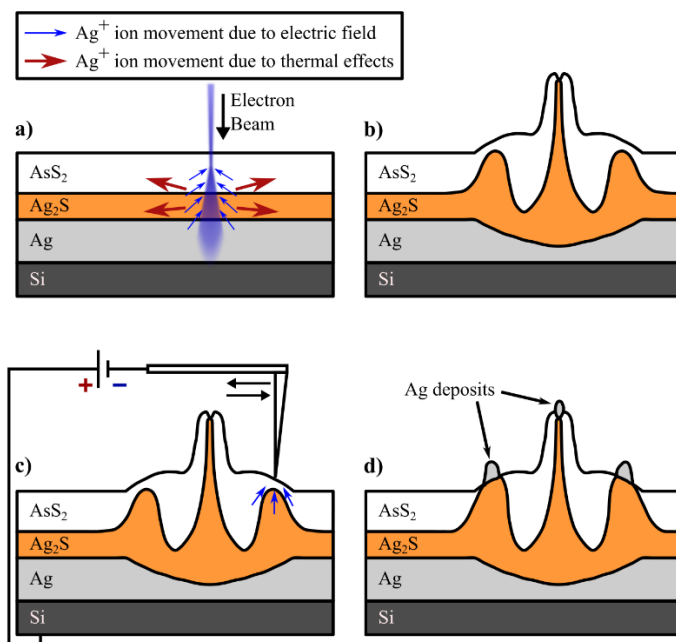


Figure 10. The schematic of the proposed theoretical model for interactions between the a-AsS₂/Ag bilayer (with an Ag₂S interlayer) and an electron beam/C-AFM scans. **a)** Movement of Ag ions under the influence of electric field and thermal effects during electron beam irradiation. **b)** a-AsS₂/Ag bilayer after irradiation with an electron beam. **c)** Movement of Ag ions under the influence of electric field during C-AFM measurements. **d)** a-AsS₂/Ag bilayer after C-AFM measurements.

4.3. Formation of nanostructures of the surfaces of various metals by a focused electron beam

During the previous measurements with amorphous chalcogenide / Ag bilayers, the experiments were conducted for various thicknesses of the chalcogenide layer, including zero. As it turned out, nanostructures can be formed by focused electron beam even on a clean Ag surface. The aim of this study was to obtain nanostructures by a focused electron beam irradiation on surfaces of various metals, to determine their size and to search for regularities between the size of the structures and the conditions of their formation – beam current, irradiation time, material of the irradiated surface.

500 nm thick Ag, Al, Cr, Cu and Mo thin films were sputtered on Si(111) substrates with DC magnetron sputtering method in Kurt Lesker Lab18 sputtering system. Irradiation of thin films with electron beam was performed in point mode at room temperature in SEM model Tescan VEGA II LMU. Similarly to the previous studies, the controlled parameters of the electron beam were accelerating voltage U , beam current I , beam diameter d and irradiation time t . Energy dose for each irradiated point was calculated as $D = U \times I \times t$. In all the experiments of this study, U was equal to 30 kV and t was in range from 10 to 120 s. The value of I was in range from 6 to 17 pA and d (as a function of I) was in range from 14 to 20 nm. The structure of the samples and the setup of the experiment are illustrated figure 11.

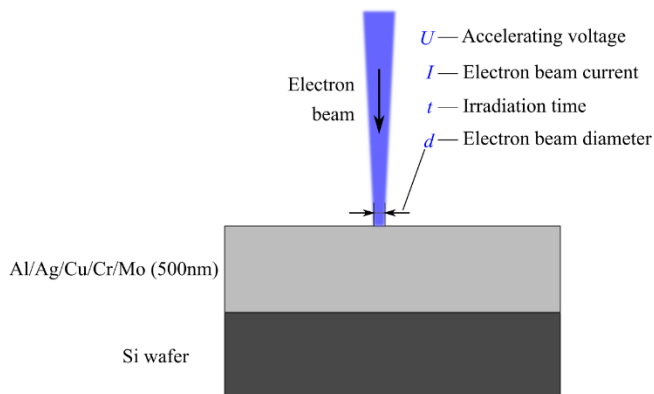


Figure 11. The structure of the metal thin film samples and the setup of electron beam irradiation procedure.

After irradiation in SEM, AFM measurements on the thin film surfaces were performed with Park NX10 AFM model in non-contact (NC-AFM) mode. The main measured parameters, for the structures (nanodots) which had grown in the irradiated points, were the height H and width at half-height WHH of the nanodots (fig. 12). The width of the nanodots at their base was not measured at their base due to it being a slope, therefore determination of exact width there was problematic.

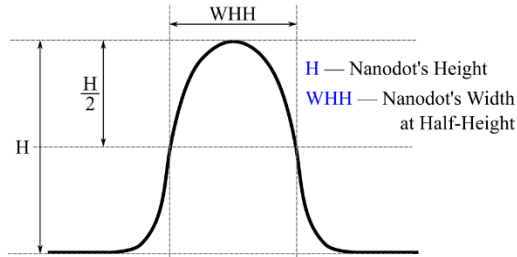


Figure 12. Parameters of the nanodots, as determined in AFM measurements.

Figure 13 shows how the size of the nanodots on Ag surface change by increasing the irradiation time. After 10 s of irradiation ($U = 30 \text{ kV}$; $I = 17 \text{ pA}$; $d = 20 \text{ nm}$) the height of the nanodots is approximately 140 nm, but by increasing irradiation time up to 120 s, their height increases over 400 nm.

Figure 14 compiles the results about the dependence of H on beam dose D for surfaces of various metals. D was adjusted by changing irradiation time in the range from 10 to 120 s. The highest H value (almost 500 nm) was observed on the surface of Al thin film.

In order to objectively compare various metals, there was chosen a certain value of electron beam dose ($D = 5 \mu\text{J}$) where $H(D)$ graphs are comparatively linear. The height of nanodots for various metals at $H(D = 5 \mu\text{J})$ was graphed against various physical properties of said metals. As a result, there was observed a correlation between H and melting point of metal, as it is shown in figure 15. Higher nanodots are formed on metal surfaces with a lower melting point. This can be explained by lower melting point metals having weaker atomic bonds. As a result, in such metals it is easier to dislocate and move metal ions, forming them into surface structures (nanodots).

Figure 16 compiles the data about WHH of the nanodots depending on beam dose for surfaces of various metals. Electron beam parameters are identical to the ones used in figure 14. For nanodots on Al, Ag, Cu and Mo surfaces, WHH values are in range from 100 to 200 nm, but for nanodots on Cr surface a considerable difference is observable here – their WHH value is in range from 200 to 550 nm.

WHH values at $D = 5 \mu\text{J}$ were graphed against various physical properties of metals. As a result, the only correlation we managed to find was between WHH and magnetic properties of metal. Figure 17 shows dependence of WHH on magnetic susceptibility of metal. Out of the metals used in this study, Cr possesses the highest magnetic susceptibility, which correlates with heightened WHH values on Cr surface.

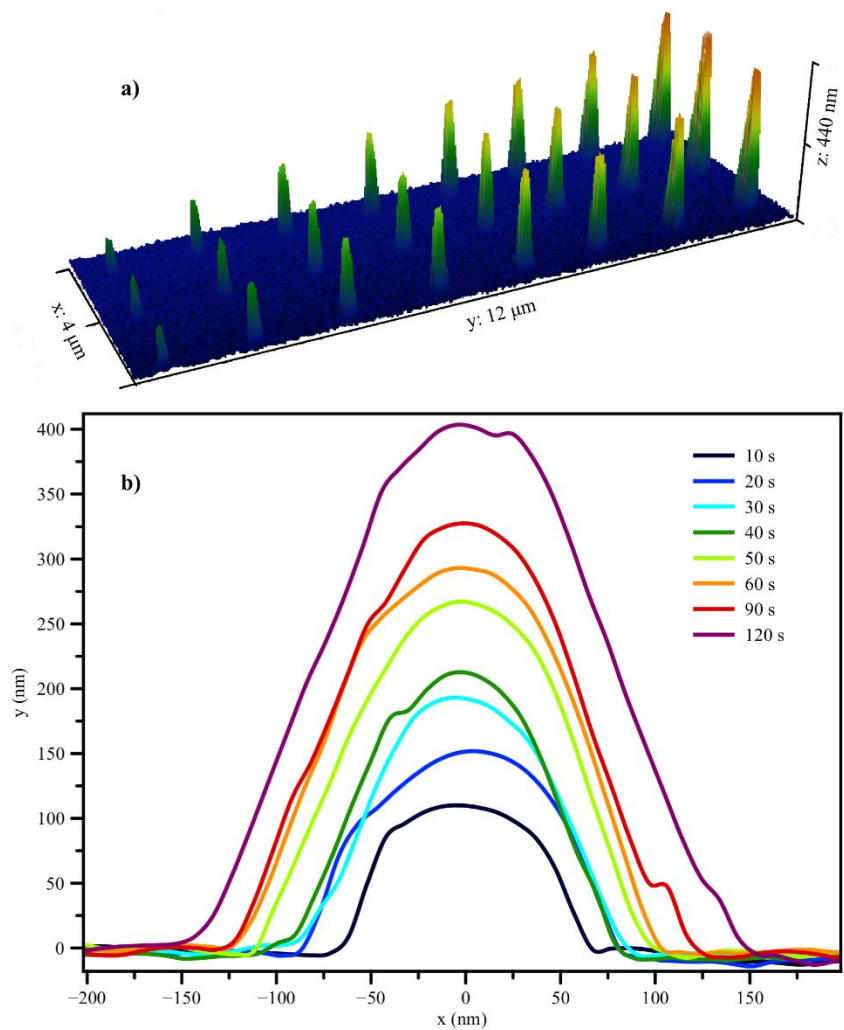


Figure 13. a) 3D AFM image and b) cross sections of AFM images for nanodots on Ag surface. Electron beam parameters were: $U = 30 \text{ kV}$; $I = 17 \text{ pA}$; $d = 20 \text{ nm}$; $t = 10 - 120 \text{ s}$.

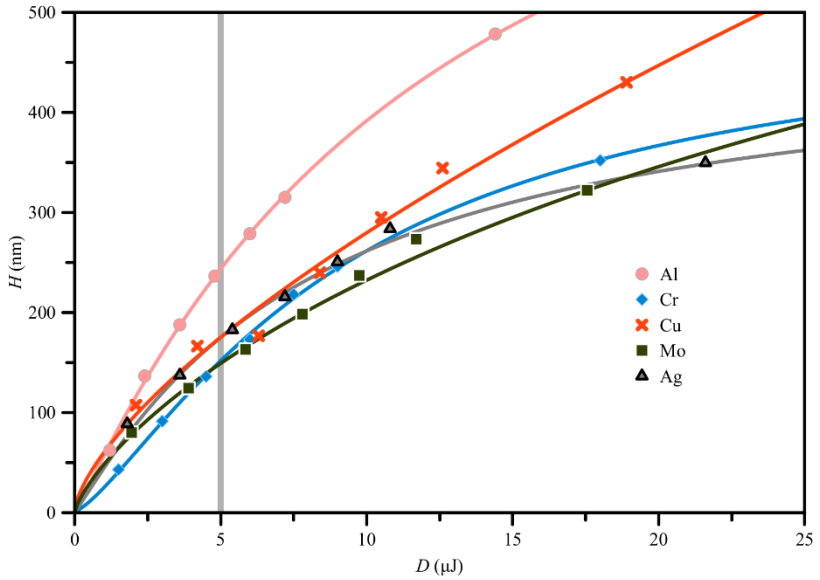


Figure 14. Dependence of nanodot height H on electron beam dose D for surfaces of various metals. Constant electron beam parameters were $U = 30$ kV, $I = 6$ pA and $d = 20$ nm. Irradiation time was changed in range from 10 to 120 s.

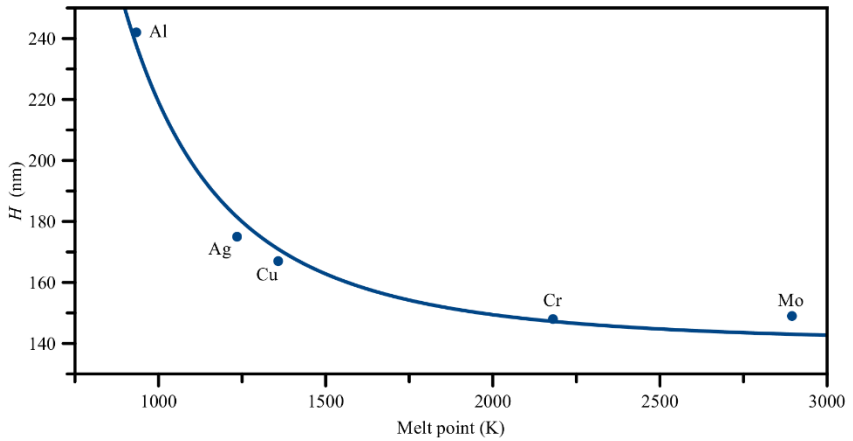


Figure 15. Dependence of nanodot height H (at $D = 5$ μJ) on melting point of metals.

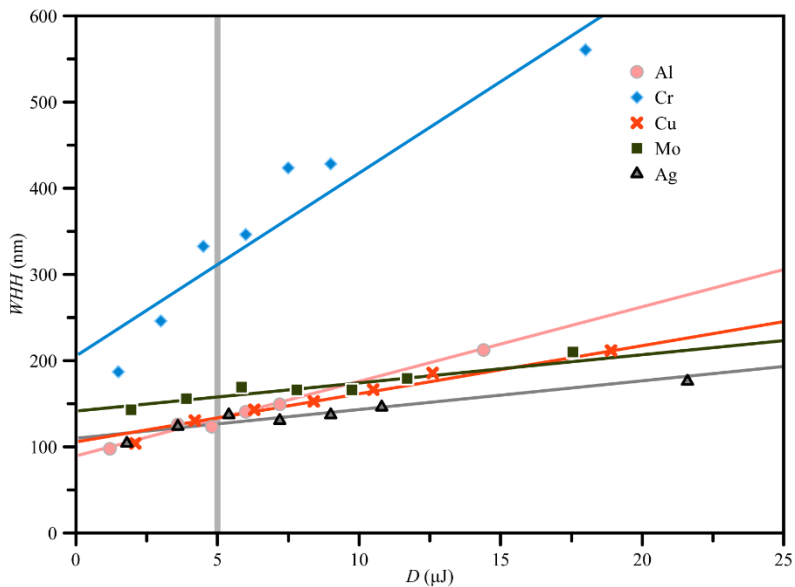


Figure 14. Dependence of nanodot width at half-height on electron beam dose D for surfaces of various metals. Constant electron beam parameters were $U = 30$ kV, $I = 6$ pA and $d = 20$ nm. Irradiation time was changed in range from 10 to 120 s.

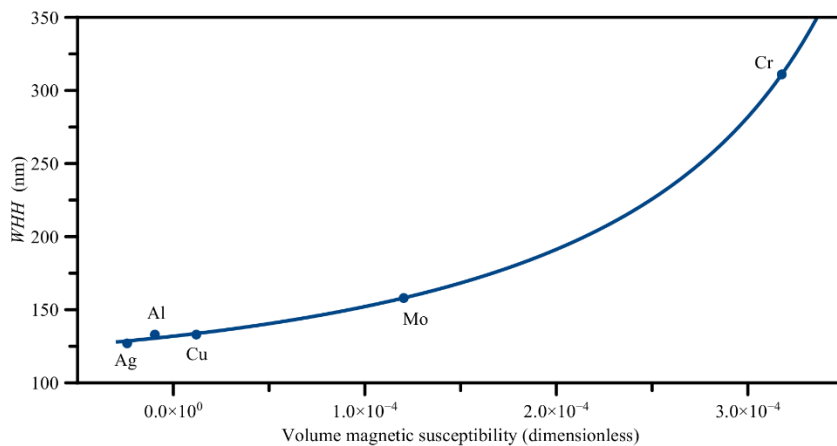


Figure 17. Dependence of nanodot width at half-height H (at $D = 5$ μJ) on melting point of metals.

The influence of electron beam diameter d on H and WHH values of nanodots was investigated by irradiating a series of points on a surface of Ag thin film, by changing d value and keeping other parameters constant. Beam diameter value was controlled by changing the distance between the sample and the electron beam gun and focusing the electron beam on the surface of the sample. The results of this experiment are shown in figure 18. By increasing the beam diameter (defocusing the beam), the height of nanodots is decreased, but their WHH values does not change.

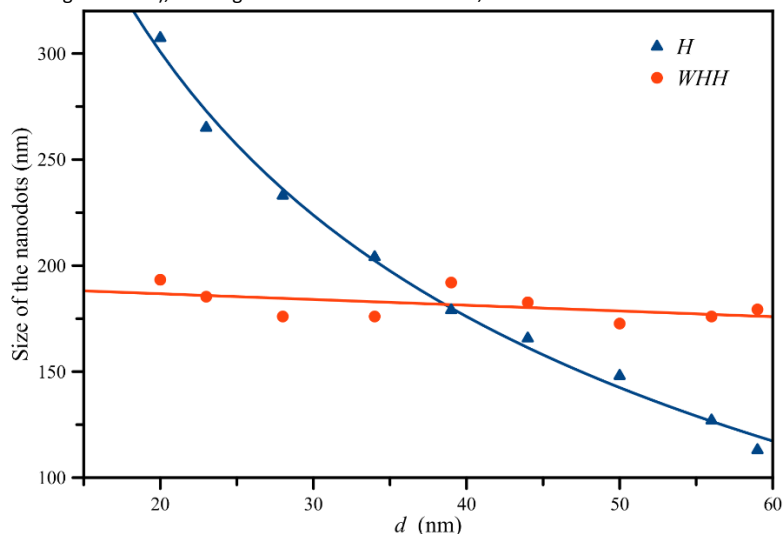


Figure 18. Dependence of nanodot height H and width at half height WHH on the diameter d of the electron beam. The parameters of the electron beam: $U = 30$ kV; $I = 18$ pA; $t = 60$ s. The sample: 500 nm thin Ag film on Si(111) substrate.

The growth mechanism of nanodots on metal surfaces under influence of a focused electron beam is not yet completely clear. The author of the work considers the main mechanism of nanodot growth to be the movement of positively charged metal ions under the influence of electric field, which is formed around negatively charged focus of the electron beam. Another mechanism, which could contribute to the growth of nanodots, is thermal effects and breaking of inter-atomic bonds by primary and secondary electrons, which could make metal surface more plastic and more easily deformable around the impact point of electron beam. It could also be noted, that the nanodot growth is quite similar to Marangoni effect, although it applies to liquids and in this study the power of electron beam is insufficient to melt metal in classical understanding.

4.4 Formation of nanostructures on Cr thin films on glass substrate by a focused electron beam and wet etching.

The aim of this study was to inspect how irradiation by electron beam affects the wet etching speed of Cr thin films. If electron irradiation can affect the etching speed, then nanostructures from previous study could be modified by wet etching. In this study, the Cr etchant was made by dissolving 15 g of $K_3Fe(CN)_6$ salt into 50 ml of 2 % NaOH solution. In further text this etchant will be denoted as $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ solution. Cr thin films with varying thickness (20, 70, 150 and 500 nm) were sputtered by DC magnetron sputtering on BK7 glass substrates in Kurt Lesker Lab18 thin film deposition system. Sputtering speed was approximately $1,55 \text{ \AA/s}$. A glass substrate was chosen to allow measurements of optical transmittance of the Cr thin films during the process of wet etching. With Rigaku Smartlab XRD system it was determined that Cr thin films were in amorphous phase. Their crystallinity was approximately 4 %.

This study can be divided into two types of experiments – measurements of changes in surface profile height by AFM and measurements of optical transmittance during the etching. In the first case, thin film samples were irradiated with electron beam in point mode by using SEM model Tescan Vega LMU II. In all experiments accelerating voltage was equal to 30 kV. The variable parameters were irradiation time t , electron beam current I and electron beam diameter d , which was dependent on I . The irradiated areas of the sample were measured by AFM Park NX10 in non-contact mode. After that, the samples were dipped into $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ solution for some amount of time (1 – 4 min). After etching, samples were immediately rinsed with distilled water, dried and had the AFM measurements repeated on them.

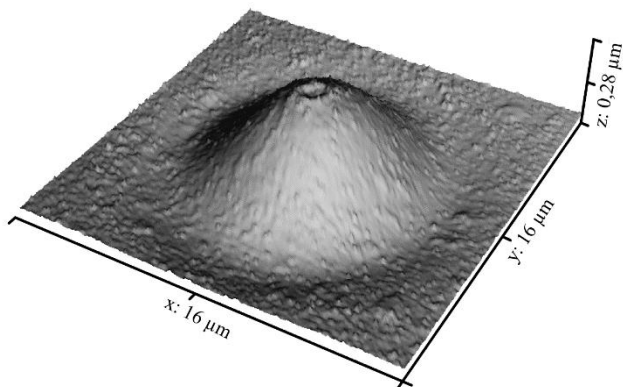


Figure 19. 3D AFM image of a 150 nm thin Cr film on BK7 glass surface, which was irradiated with electron beam in point mode with the following parameters: $I = 11 \text{ nA}$; $d = 580 \text{ nm}$, $t = 5 \text{ min}$.

After irradiation with an electron beam, AFM measurements revealed rather interesting structures on the surface of Cr thin films, whose example can be seen in figure 19. As a result of irradiation, there was formed approximately 280 nm high and several microns wide elevation with a small crater on its top and a few tens of nanometres deep depression around it. It should be noted, that compared to the structures obtained in previous studies, this time the beam current was increased by 2-3 orders of magnitude.

Figure 20 demonstrates how the surface of the sample (150 nm of Cr on BK7 glass substrate) evolves during irradiation. The graphs show line profiles of AFM measurements, depending on the total charge delivered to the impact point of electron beam, which was calculated as multiplication of beam current and irradiation time. In the beginning part of irradiation there forms up to 80 nm deep depression at the point of beam impact, but by continuing irradiation, depression widens and in its centre an elevation starts forming. As irradiation is continued, the height and width of elevation continues to increase, while depression remains around its edges with a depth of few tens of nm. At the peak of the elevation – at the impact point of the electron beam, there is observed a small hollow – crater.

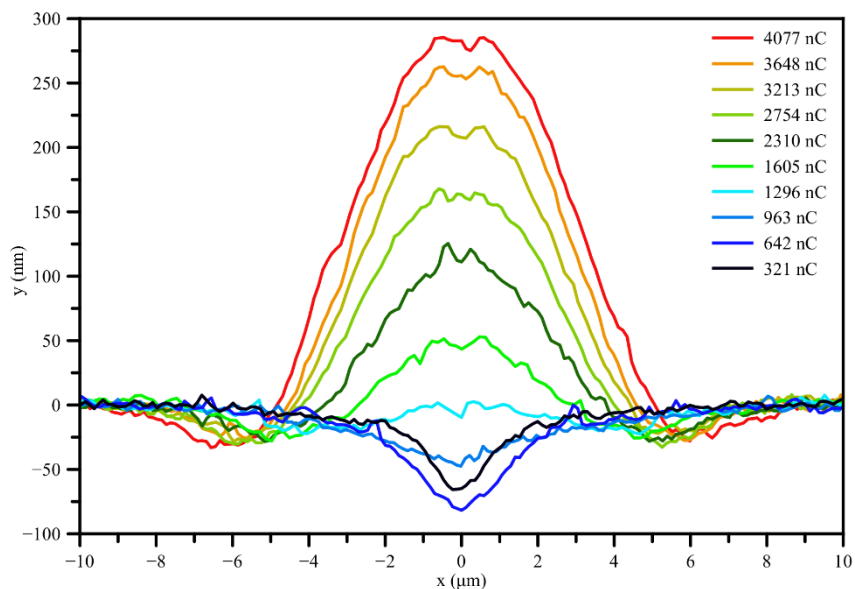


Figure 20. AFM image cross-sections for the irradiated points with various amounts of charge on 150 nm thin Cr film on BK7 glass substrate. Electron beam parameters: $I = 11\text{--}15$ nA, $d = 580$ nm, $t = 30\text{--}300$ s.

After the intriguing results, which were obtained on 150 nm thin Cr film, a decision was made to research how Cr layer thickness affects the formation of structures. The results of that experiment are compiled in figure 21. It turned out that on samples with the thickest Cr layer (500 nm) the height of elevation was the lowest (around 250 nm), while on samples with the thinnest Cr layers (20 and 70 nm) the height of elevations exceeded 700 nm. On samples with 20 nm Cr layer there were observed cone-like structures on top of the elevations. Considering the data from figure 21, it can be concluded that structure formation under influence of electron beam happens mainly because of the glass substrate, since in figure 21.a. it can be seen that 750 nm high structure was formed with merely 20 nm of Cr layer.

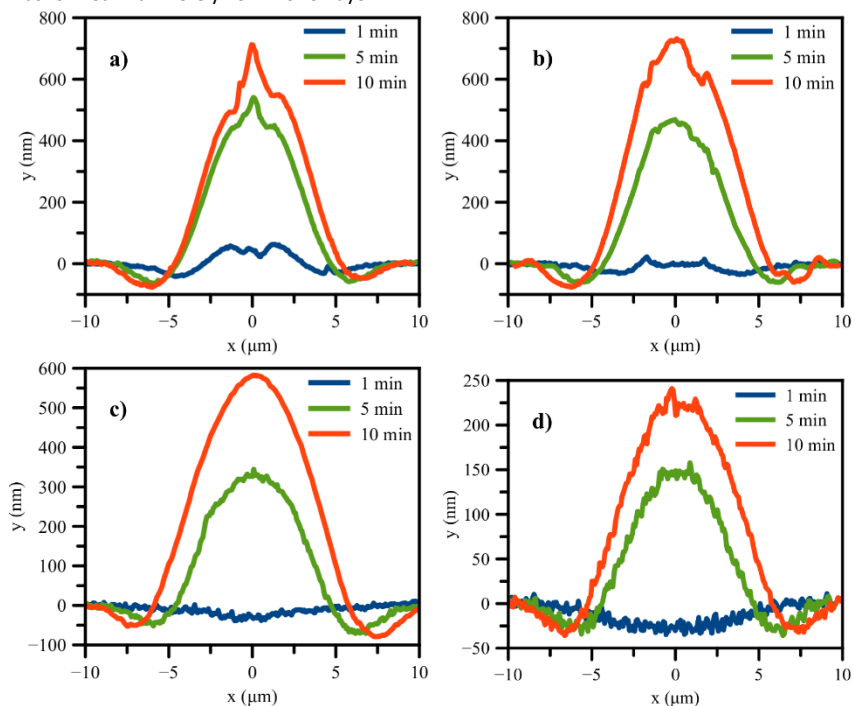


Figure 21. Cross-sections of AFM images for Cr thin films of varying thickness on BK7 glass substrate, which were irradiated for varying amounts of time. Thicknesses of thin films: a) 20 nm, b) 70 nm, c) 150 nm and d) 500 nm. Electron beam parameters: $I = 14\text{--}15$ nA, $d = 730$ nm, $t = 1\text{--}10$ min.

In order to test the hypothesis about electron beam induced deformation affecting the glass substrate instead of Cr layer, the experiment was repeated with BK7 glass substrate being replaced by PMMA plastic and Si wafer (see fig. 22). After 1 min long irradiation ($I = 11 \text{ nA}$) of 150 nm thin Cr layer on Si substrate no changes in surface height were observed. After 5 minutes of irradiation, there appeared approximately $2 \text{ }\mu\text{m}$ wide and 15 nm high crater-shaped structure, whose shape is rather similar to the ones observed on the peaks of elevations in previous experiments (see figs. 19 and 20). After 10 min of irradiation the width and height of crater-shaped structure increased up to $3 \text{ }\mu\text{m}$ and 35 nm, respectively. On PMMA plastic substrate sample the obtained structures were of similar shape as on BK7 glass, but their size was considerably greater ($20\text{--}40 \text{ }\mu\text{m}$ width and $2\text{--}4 \text{ }\mu\text{m}$ height/depth). The differences in the size of those structures could be explained with PMMA plastic being easier to melt and deform compared to BK7 glass, which results in deformation process being more pronounced. This experiment confirmed the hypothesis that electron beam induces a deformation of glass substrate. The surface expansion can be explained with accumulation of negative charge within the non-conductive sample and repulsion of negative charges.

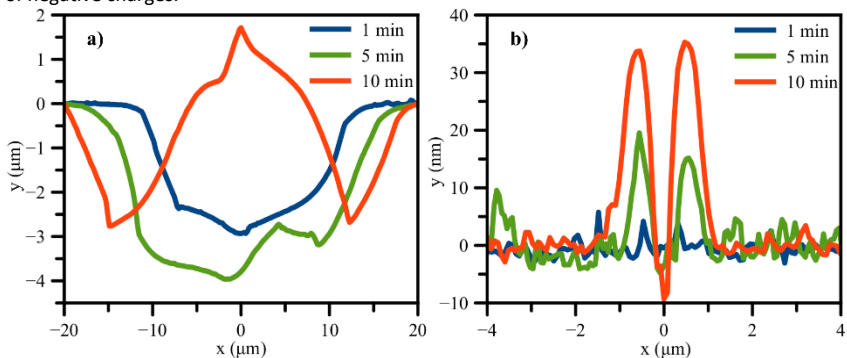


Figure 22. AFM image cross-sections of 150 nm thin Cr films on a) PMMA plastic and b) Si substrate after irradiation with electron beam. Beam parameters: $I = 11 \text{ nA}$, $d = 640 \text{ nm}$, $t = 1\text{--}10 \text{ min}$.

Figure 23 shows how laser light ($\lambda = 633 \text{ nm}$) transmittance of a 120 nm thin Cr film changes during a wet etching process, depending on the amount of irradiation charge per area unit. In all cases the etching speed, which correlates with the speed of increase in optical transmittance, decreases after 3 min and practically stops after 6–7 min. The value of the etching speed was estimated by projecting lines in time region from 25 to 150 s, where graphs of optical transmittance increase the fastest and are relatively linear. The slope of those lines correlates with the etching speed and if we assume, that glass substrate is completely transparent, the thickness of Cr layer is 120 nm and that dependence between thickness and optical transmittance of Cr thin film is linear, we can calculate the max etching speed of Cr layer, depending on electron beam dose (see table 2). Etching speed of control sample was $0,612 \text{ nm/s}$, but in area with the highest irradiation dose etching speed dropped to $0,444 \text{ nm/s}$, which corresponds to a decrease of etching speed by approximately 27,5 %. The decrease of etching speed could be explained by

reorganization/crystallization of atomic structure of the Cr layer under influence of electron beam, which increases energy required to break atomic bonds. It should be noted, that control sample is the first to reach the max etching speed. In the case of control sample, the projected line in 25 to 150 s region crosses x axis at 12,8 s despite it being the steepest of lines. In the case of irradiated areas, this line crosses x axis in interval from 18,0 to 15,1 s. This observation could be explained with formation of a thin carbon layer on Cr surface as a result of electron beam breaking down hydrocarbon molecules present in the vacuum chamber. This carbon layer acts as an etching mask and delays Cr etching by a couple of seconds. From the data presented in figure 23, it can be concluded that part of Cr layer, which has been irradiated by electron beam becomes insusceptible to etching. Compared to the control sample, the max optical transmittance in area irradiated with 18 C/cm² is decreased by 1,5%, but in the area irradiated with 180 C/cm² it decreased by about 14 %. The simplest explanation for this observation would be electron radiation-induced diffusion of Cr ions into the glass substrate.

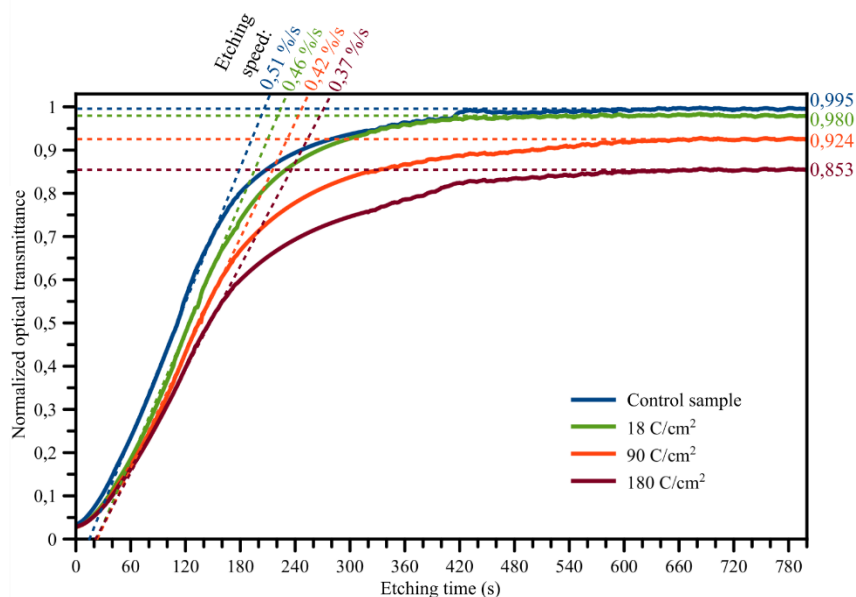


Figure 23. Optical transmittance of a 120 nm thin Cr film depending on the etching time in K₃Fe(CN)₆/NaOH solvent and on the amount of charge per area unit delivered by electron beam. Parameters of electron beam irradiation: I = 2–3 nA, d = 640 nm and t = 1–10 min. Mode of irradiation: raster scanning across 10×10 μm large square-shaped area.

Table 2. The data of graph analysis in figure 23. Cr etching speed in $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ solvent was estimated under assumptions that optical transmittance of Cr thin film is directly proportional to its thickness, which is equal to 120 nm before etching and that optical transmittance of the BK7 glass substrate is equal to 100 %.

	Line $y(x) = ax + b$ in region $25 s < x < 150 s$			Line $y = c$ in region $600 s < x < 800 s$
Dose of electron beam	Line's slope a	Intersection of the line with the x axis $x(y=0) = -b/a$	Estimated Cr etching speed	Intersection of the line with the y axis $y(x=0) = c$
0 C/cm ²	0,0051	12,80 s	0,612 nm/s	0,9952
18 C/cm ²	0,0046	17,98 s	0,552 nm/s	0,9852
90 C/cm ²	0,0042	17,05 s	0,504 nm/s	0,9240
180 C/cm ²	0,0037	15,11 s	0,444 nm/s	0,8534

In figures 24, 25 and 26 there are shown surface profiles of various irradiated areas for Cr thin films on glass substrate, before and after etching. In figure 24 the irradiation parameters were very similar to the ones used in the previous study. 1 minute long etching noticeably increased height/width ratio of the nanodot. In figures 25 and 26 Cr thin films were irradiated with higher beam current values and were etched while samples became optically transparent. In these cases it can be conclude that part of the sample has become completely insusceptible to etching. It can be explained by diffusion of Cr atoms into the expanding glass substrate.

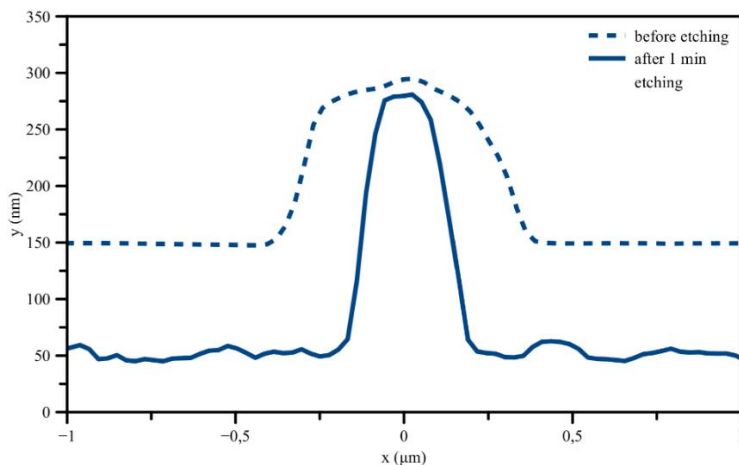


Figure 24. Cross section of an AFM image for an irradiated point on a 150 nm thin Cr film on glass substrate, before and after 1 minute of wet etching in $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ solvent. Electron beam parameters: $I = 10$ pA, $d = 19$ nm and $t = 60$ s.

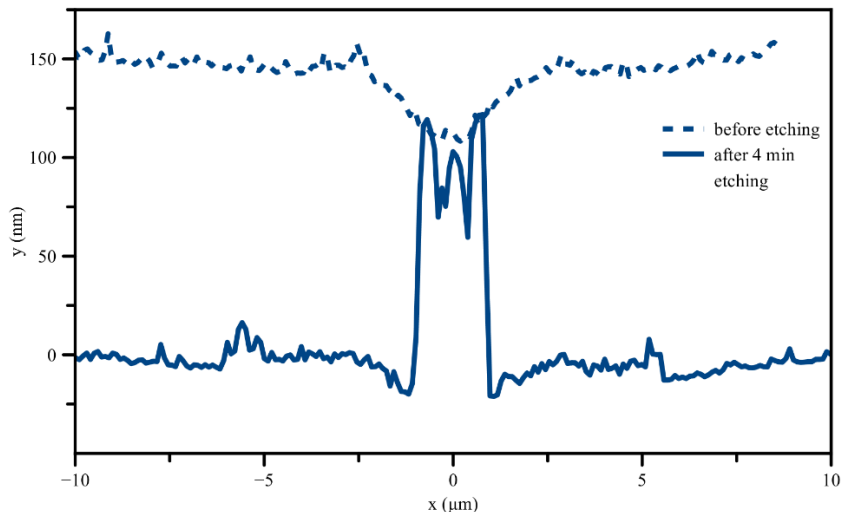


Figure 25. Cross section of an AFM image for an irradiated point on a 150 nm thin Cr film on glass substrate, before and after 4 minutes of wet etching in $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ solvent. Electron beam parameters: $I = 11$ nA, $d = 580$ nm and $t = 60$ s.

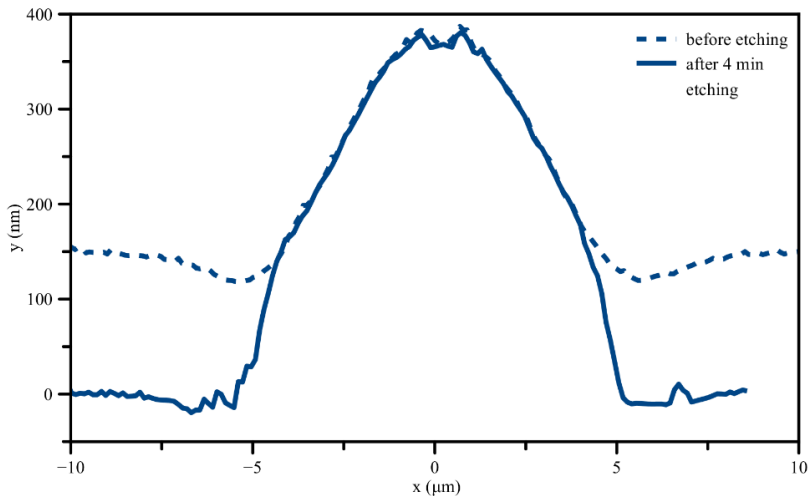


Figure 25. Cross section of an AFM image for an irradiated point on a 150 nm thin Cr film on glass substrate, before and after 4 minutes of wet etching in $K_3Fe(CN)_6/NaOH$ solvent. Electron beam parameters: $I = 11$ nA, $d = 580$ nm and $t = 300$ s.

4.5 Formation of reversible nanostructures on the surface of nitinol thin films by a focused electron beam

The main aim of this study was to fabricate nanostructures on the surface of nitinol thin films (in a similar manner as it was done in the previous studies) and to test if there can be observed a shape memory effect in those nanostructures. $\text{Ni}_{100-x}\text{Ti}_x$ ($45 < x < 70$) thin film samples were prepared by magnetron sputtering of Ni and Ti from separate magnetrons on Si(111) substrates, which were heated up to 650 °C. Heating of the substrate was done because the samples which were sputtered at room temperature were in completely amorphous phase, with no presence of crystalline phases. Sputtering was performed using Mantis Nanosys500 system.

The phase composition of the sputtered samples was determined with XRD Rigaku Smartlab and their atomic concentration was measured with EDXS detector INCA X-act of SEM Tescan MAIA3. In the samples with sufficiently small Ti atomic concentration (Ti < 55%), the only observed phase at room temperature was austenite B2 (see fig. 27). In NiTi samples with higher Ti atomic concentration there was observed noticeably more complex phase composition, as it can be seen from the X-ray diffraction pattern of $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ thin film shown in figure 28. The observable diffraction peaks show presence of B19' martensite and a presence of several other intermetallic phases (Ti, Ti_2Ni , TiNi_3 , Ti_3Ni_4). It should be noted, that the presence of amorphous background in diffraction patterns from figures 27 and 28 show that NiTi thin films are not completely crystalline.

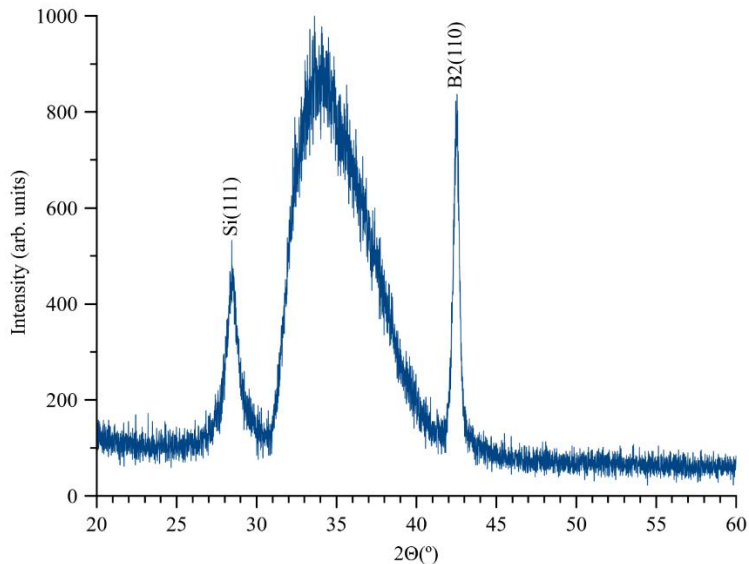


Figure 27. X-ray diffraction pattern of freshly sputtered $\text{Ni}_{53}\text{Ti}_{47}$ thin film on Si(111) substrate.

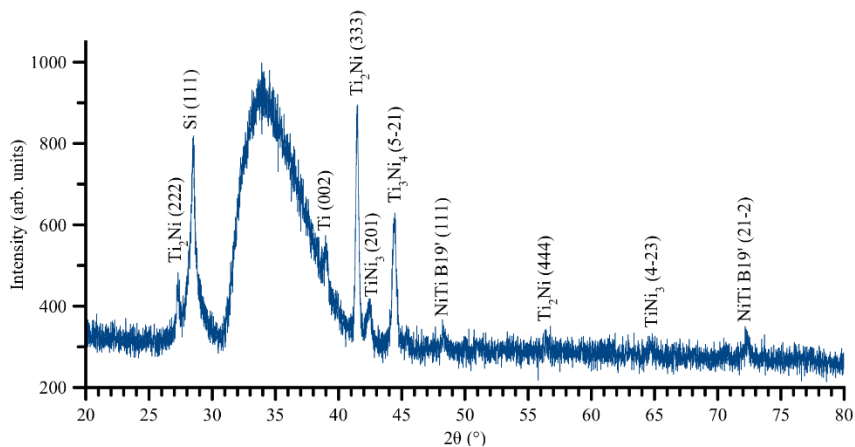


Figure 28. X-ray diffraction pattern of freshly sputtered $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ thin film on Si(111) substrate.

After finishing the diagnosis measurements of the samples, the experiments of nanostructure formation were started. The surface of NiTi thin films in several places was irradiated with a focused electron beam in point mode. In all the irradiated points electron beam parameters were constant: $U = 30$ kV, $t = 60$ s, $I = 12$ pA and $d = 20$ nm. The electron beam parameters were chosen to be similar to the ones used in the study described in subchapter 4.3 in order to make comparing results for various surfaces easier. The irradiated areas were scanned with AFM Park NX10 in non-contact mode. After that, the samples were heated to 100 °C and the AFM measurements were repeated.

On the samples, which were in a simple austenite phase at room temperature, AFM measurements before and after heating did not show any changes in shape or size of the nanodots and their size was similar to the ones obtained during study described in subsection 4.3. On the samples, whose crystalline structure was a mixture of martensite and other phases, there was observed formation of much wider nanostructures and a change of their size and shape after heating sample to 100 °C. Further we will examine the $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ sample, whose X-ray diffraction pattern is shown in figure 28, since the greatest changes in volume after heating were observed for nanostructures on this sample. The main results of AFM measurements on the surface of $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ thin film are compiled in figure 29. Under the influence of a focused electron beam, 150 nm high and $800 - 1200$ nm wide nanodots were formed on the surface of $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ thin film (fig. 29.a). Comparing it with nanodots from previous studies about nanodot formation on metal surfaces (figs. 13, 16 and 24), the WHH value of these dots is noticeably higher despite very similar irradiation conditions. After heating the sample to 100 °C, the WHH value of the nanodots decreased to around 290 nm, which is much closer to previously discussed values, while the height of the nanodot remained unchanged (fig. 29.b). The volume of the nanodots decreased from $7,152\text{E-}20$ to $8,464\text{E-}21$ m^3 after heating, which corresponds to an 88% decrease in volume. Obviously the volume of the nanodots decreased as a result of shape memory effect.

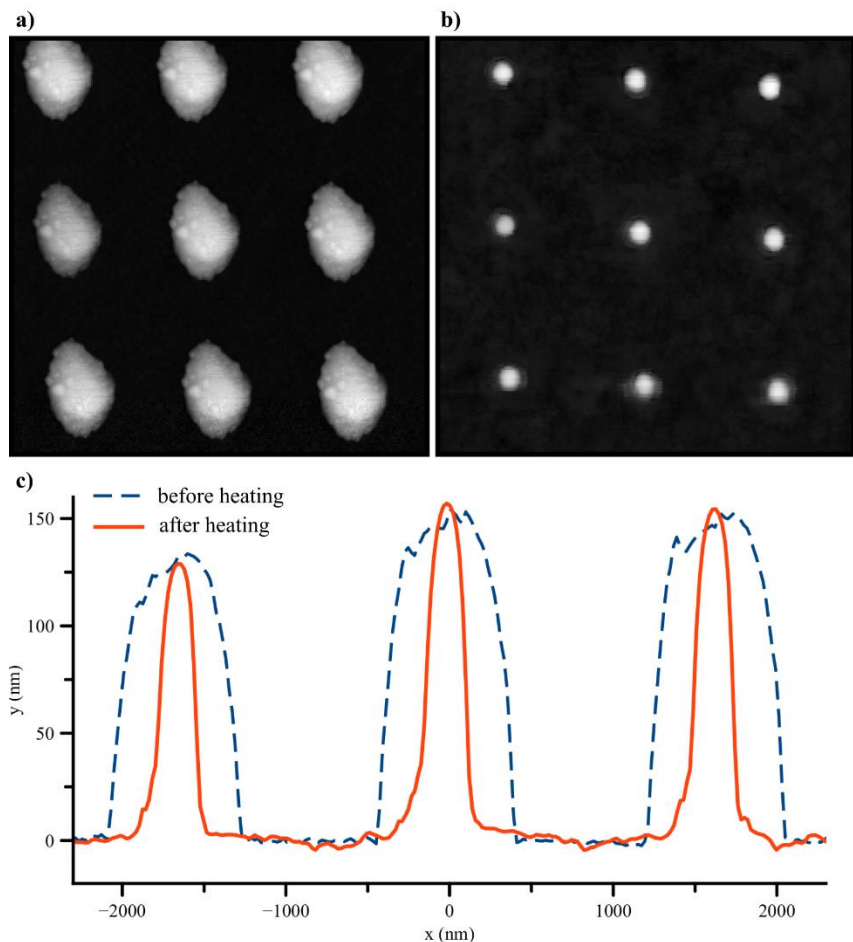


Figure 29. AFM measurement data about nanostructures formed on $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ surface. **a,b**, Images of $5 \times 5 \mu\text{m}$ large areas **(a)** before and **(b)** after heating the sample to $100 \text{ }^\circ\text{C}$. **(c)** Cross-sections of both aforementioned images.

In figure 30 there is illustrated author's proposed model for the shape memory effect in nanoscale, which was observed in this experiment. When $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ thin film is sputtered on up to $650 \text{ }^\circ\text{C}$ heated Si substrate, it exists in an austenite phase. After sputtering, $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ thin film cools down to a room temperature and shifts to twinned martensite phase B19'. In that moment thin film saves its shape in memory as a flat, even surface. When a focused electron beam irradiates

the surface of $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ thin film, nanodots start forming on it as a result of surface expansion. In the process of growth, nanodot deforms and lifts up a part of surrounding material, which results in the obtained structure being wider compared to the ones on simple metal surfaces. The deformed material undergoes detwinning, but in the central area of structure atomic bonds are broken and reordered under influence of high energy electrons, which results in the loss of shape memory in that area. By heating the $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ thin film up to $100\text{ }^\circ\text{C}$, the detwinned martensite returns to austenite phase, reverting itself to the shape from its memory (flat surface), but the central area has lost its shape memory and remains unchanged.

Here it should be mentioned about the problem of carbon contamination in electron microscopes. The amount of hydrocarbons in vacuum systems can be reduced, but it can't be completely prevented. The main sources of hydrocarbon contamination are oils of vacuum pumps and samples which are inserted into vacuum chamber. Author believes that in this work, the structures obtained by electron beam do not form as a result of hydrocarbon landing on the surface of samples, since such mechanism would not allow to explain the shape memory effect observed on the surface of $\text{Ni}_{40}\text{Ti}_{60}$ thin films. However, it must be said that the presence of carbon in the obtained structures cannot be completely excluded.

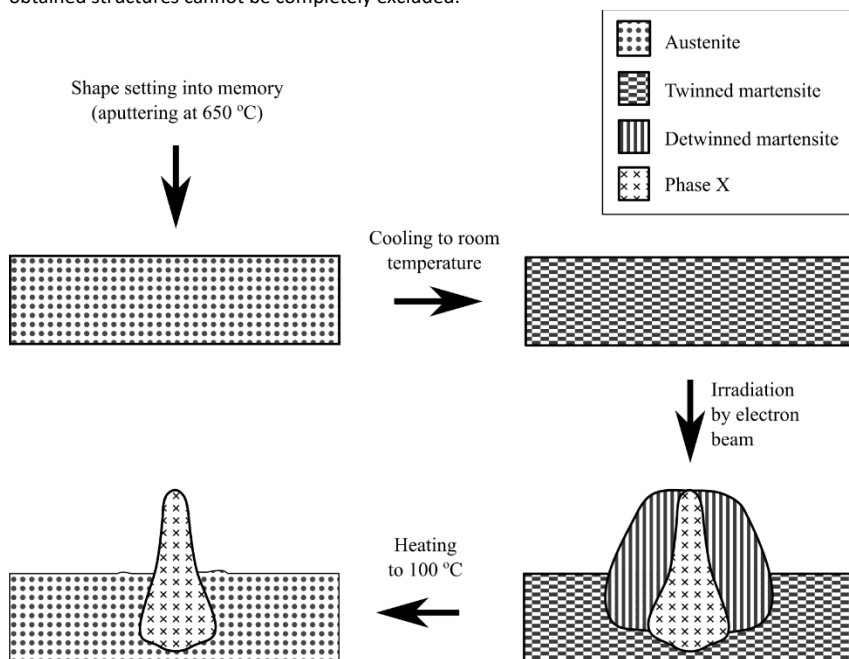


Figure 30. Schematic of the proposed model for the experimentally observed shape memory effect in nanoscale.

RESULTS AND CONCLUSIONS

By completing the tasks of this work, the following results were obtained:

1. The exposure with a focused electron beam on surfaces of metal (Al, Ag, Cu, Cr, Mo, NiTi) and composite (Ag/a-AsS₂) thin films result in formation of micro-/nano- structures, whose size is dependent on melting point and parameters of the beam.
2. On the surface of Ag films, the increase of irradiation time from 10 to 120 s results in increase of structure height from 140 to 400 nm, but the increase of beam diameter results in a decrease of structure height from 300 to 120 nm.
3. The exposure with an electron beam on an Ag/a-AsS₂ bilayer system results in thermal and electric diffusion of Ag ions within the AsS₂ layer, which increases its electric conductivity. By applying an external electric field to the system, its electric conductivity can be changed depending on the polarity of the field.
4. By increasing the melt point of metals (Al, Ag, Cu, Cr, Mo), the height of structures, obtained by electron beam, decrease from 240 nm on Al ($T_k = 660$ °C) to 150 nm on Mo ($T_k = 2623$ °C) surface, which is connected to the necessity for higher energy for breaking inter-atomic bonds.
5. The etching speed of Cr thin films in an inorganic solvent decreases by 27% (from 0,612 nm/s to 0,444 nm/s) after irradiation with 180 C/cm² large electron beam dose.
6. Micro-/nano- structures, which decrease their volume by 88% after heating to 100 °C are formed by electron beam irradiation on the surface of Ni₄₀Ti₆₀ thin films, which were sputtered on up to 650 °C heated Si substrate.

Atsauces

References

- [1] Y.P. Liu, K. Tom, X. Wang, C.M. Huang, H. Yuan, H.T. Ding, C.H. Ko, J.K. Suh, L. Pan, K.A. Persson un J. Yao. „Dynamic control of optical response in layered metal chalcogenide nanoplates”, *Nano Lett.* 16 (2016) 488.–496. lpp.
- [2] P.K. Maharana, R. Jha. „Chalcogenide prism and graphene multilayer based surface plasmon resonance affinity biosensor for high performance”, *Sensors Actuators B* 169 (2012) 161.–166. lpp.
- [3] N.C. Lindquist, P. Nagpal, K.M. McPeak, D.J. Norris, un S.H. Oh. „Engineering metallic nanostructures for plasmonics and nanophotonics”. *Rep. Prog. Phys.* 75, 036501 (2012), 61. lpp.
- [4] X.G. Mbyuse, M.W. Dlamini un G.T. Mola. „Metal nano-composite induced light trapping and enhanced solar cell performances”. *Physica B: Condensed Matter* 622 (2021. g. dec.), 413321.
- [5] C.P. Muzzillo. „Metal nano-grids for transparent conduction in solar cells”. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 169 (2017. g. sept), 68-77 lpp.
- [6] E. Lavallée, D. Drouin un J. Beauvais. „Resistless electron beam lithography technique for the fabrication of x-ray masks”. *17th European Conference on Mask Technology for Integrated Circuits and Microcomponents*. Izdevis U. F. W. Behringer. 4349. sējums. International Society for Optics un Photonics. SPIE, 2001, 10.—12. lpp.
- [7] R. K. Debnath, A. G. Fitzgerald un N. Nusbar. „Electron beam fabrication of masks in amorphous metalchalcogenide bilayers”. *Journal of Physics: Conference Series* 26 (2006. g. febr.), 211.—214. lpp.
- [8] E.E. Elemike, D.C. Onwudiwe, L. Wei, L. Chaogang, Z. Zhiwei. „Noble metal-semiconductor nanocomposites for optical, energy and electronics applications”. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 201 (2019. g. okt.), 110106.
- [9] S. Zhan, J. Jiang, Z. Zeng, Y. Wang un H. Cui. „DNA-templated coinage metal nanostructures and their applications in bioanalysis and biomedicine”. *Coordination Chemistry Reviews* 455 (2022. g. mar.), 214381.
- [10] S.S. Je, J.C. Harrison, M.N. Kozicki, B. Bakkaloglu, S. Kiaei, J. Chae. „In situ tuning of a MEMS microphone using electrodeposited nanostructures”. *J. Micromech. Microeng.* 19 (3) (2009), 035015.
- [11] A. G. Fitzgerald. „The origin of electron beam patterning in silver/amorphous chalcogenide bilayers”. *Journal of Materials Science* 50.6 (2015. g. janv.), 2626.—2633. lpp.
- [12] P. Roediger u. c. „Crystallinity-retaining removal of germanium by direct write focused electron beam induced etching”. *Journal of Vacuum Science & Technology B* 29.4 (2011), 41801. lpp.
- [13] E. M. Clausen u. c. „Positive and negative “resistless” lithography of GaAs by electron beam exposure and thermal Cl₂ etching”. *Applied Physics Letters* 57.10 (1990), 1043.—1045. lpp.