

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Füüsika instituut

Sven Oras

**Kulla ja hõbeda nanostruktuuride triboloogiliste  
omaduste uurimine skaneerivas  
elektronmikroskoobis**

Magistritöö

(30 EAP)

Juhendaja: Dr. Sergei Vlassov

*Kaitsmisele lubatud: .....*

Juhendaja: .....

*Allkiri, kuupäev*

Tartu 2014

# Sisukord

<b>Töös kasutatavad lühendid.....</b>	<b>4</b>
<b>1. Sissejuhatus.....</b>	<b>5</b>
<b>2. Töö eesmärk.....</b>	<b>6</b>
<b>3. Teoreetiline ülevaade .....</b>	<b>7</b>
3.1. Kuivhõõrdumise seadused makro- ja nanoskaalas .....	7
3.1.1. Hõõrdejõud.....	8
3.2. Adhesioon.....	9
3.2.1. Van der Waalsi jõud.....	9
3.2.2. Lennard-Jones'i potentsiaal.....	12
3.3. Pinnakareduse mõju hõõrdejõule (adhesioonile).....	13
3.4. Kontaktmehhaanika .....	14
3.4.1. Aine elastseid ja plastseid omadusi kirjeldavad suurused.....	14
3.4.2. Hertz'i mudel.....	15
3.4.3. Edasiarendatud kontaktmehhaanika mudelid.....	16
3.4.3.1. JKR .....	16
3.4.3.2. DMT .....	17
3.4.3.3. Tabor'i üldistus.....	17
3.5. Ekperimentaalsed meetodid nanotriboloogia uurimiseks.....	18
3.5.1. Nanoosakeste manipuleerimismeetodid.....	20
3.5.2. AFM .....	20
<b>4. Eksperimentaalne osa .....</b>	<b>24</b>
4.1. Manipuleerimine skaneeriva elektron mikroskoobi sees – ülevaade meetodist.....	24
4.2. Katseobjektide kirjeldus .....	26
4.2.1. Nanoosakesed.....	26
4.2.1.1. Kulla nanoosakesed .....	26
4.2.1.2. Hõbeda nanoosakesed.....	27
4.2.2. Nanohantlid .....	28
4.3. Nanostruktuuride manipuleerimiskatsete kirjeldus .....	29
4.3.1. Nanoosakeste manipuleerimine.....	29
4.3.2. Nanohantlite manipuleerimine .....	30
<b>5. Tulemused ja diskusioon .....</b>	<b>32</b>
5.1. Andmete töötlus.....	32
5.1.1. Kontaktpindalade määramine.....	32
5.1.1.1. Kulla kontaktpindala määramine.....	32

5.1.1.2.	Hõbeda kontaktpindala määramine .....	33
5.1.2.	Jõu arvutamine .....	34
5.1.3.	Tardunud tilga mudel .....	35
5.2.	Tulemused .....	36
5.2.1.	Nanoosakesed.....	36
5.2.1.1.	Kullaosakesed.....	36
5.2.1.2.	Hõbedaosakesed .....	37
5.2.2.	Nanohantlid .....	39
5.3.	Diskussioon .....	39
	<b>Tänuavaldused.....</b>	<b>43</b>
	<b>Kokkuvõte .....</b>	<b>44</b>
	<b>Summary .....</b>	<b>46</b>
	<b>Kasutatud kirjandus .....</b>	<b>48</b>
	<b>Lisad .....</b>	<b>51</b>
	<b>Lihtlitsents.....</b>	<b>69</b>

## **Töös kasutatavad lühendid**

AFM – Aatomjõu mikroskoop - *Atomic force microscope*

SEM – Skaneeriv elektronmikroskoop - *Scanning electron microscope*

QTF – Kvarthelihark - *Quartz tuning fork*

JKR – *Johnson-Kendell-Roberts*

DMT – *Derjaguin-Müller-Toporov*

SFA – Pinnajõudude mõõteseade - *Surface force apparatus*

QCM – Kvartskristalli mikrokaal - *quartz crystal microbalance*

FFM – Hõõrdejõu mikroskoop – *Friction force microscope*

TOS – teravik küljel - *tip-on-side*

TOT – teravik peal - *tip-on-top*

FDM – Tardunud tilga mudel - *Frozen droplet model*

# 1. Sissejuhatus

Triboloogia on teadusharu, mis tegeleb omavahel kontaktis olevate liikuvate kehade uurimisega energia dissipatsiooni, materjali kulumise, adhesiooni, lubrikantide mõju ja hõõrdejõudude seisukohalt. Kogutud teadmised on olnud abiks juba vanadel egiptlastel püramiidide ehitusel ning ka tänapäeval on mitmeid rakendusi, kus triboloogiaalased teadmised aitavad töö efektiivsusele kaasa. Nende seas on näiteks automootorite liikuvate osade materjali ning kuju valik ja õli valik lubrikandina, mehaanilise käekella hammasrattasüsteem, spordis suuskade libisemise parandamine õige suusamäärde valikuga jne. Kuigi makroskoopilisel tasemel triboloogiat on uuritud juba aastatuhandeid, on nanoskaalas triboloogia uurimisega tegeletud ainult viimased mõnikümmend aastat ning siiani on jäänud veel mitmeid vastamata küsimusi.

Käesolev töö keskendub triboloogia valdkonnas eelkõige hõõrdejõudude ja kontaktpindalade uurimisele ning nendevaheliste seoste kindlakstegemisele. On teada, et kuigi makroskaalas on nad omavahel sõltumatud, siis nanoskaalas sõltuvad hõõrdejõud kontaktpindalast. Nanoskaalas on hõõrdejõudude mõõtmine ja tõese kontaktpindala määramine keeruline ülesanne, mille lahendamine nõuab mittetriviaalseid lähenemisi, nagu näidatakse käesolevas töös. Üheks kõige sobivamaks viisiks nanoskaalas hõõrdejõudude uurimiseks on nanostruktuure manipuleerides. Kristallilistel nanoosakestel võib esineda väga selgelt määratletud kontaktpind alusega. Sfäärilisi ja juhusliku kujuga osakesi saab käsitleda kui üksikuid väljaulatuvaid pinnaosi. Magistritöös manipuleeritakse erineva kujuga kulla ja hõbeda nanostruktuure, et uurida nanoskaalas hõõrdejõudude sõltuvust osakese kujust. Kontaktpindala määramiseks kasutatakse erinevaid lähenemisi.

Töö koosneb kolmest suuremast osast. Peatükis „Teoreetiline ülevaade“ tutvustatakse triboloogia, täpsemalt kontaktpindalade ja hõõrdejõududega seotud seaduspärasusi ja nende karakteriseerimiseks väljatöötatud mudeleid. Lisaks tutvustatakse erinevaid katsevahendeid triboloogianähtuste uurimiseks ja nanomanipulatsioonide läbiviimiseks. Teises, „Eksperimentaalne osa“, tutvustatakse lugejale selle konkreetse töö raames kasutatud katseseadmeid ja katsemeetodikat. Täiendavalt antakse ülevaade uuritavatest objektidest. Osas, „Tulemused ja diskussioon“ avaldatakse katsetulemused ja tehakse nendest järeldused järgenvate katsete planeerimiseks.

## 2. Töö eesmärk

Magistritöö eesmärk oli uurida nanoskaalas fundamentaalseid seaduspärasusi hõõrdejõu kohta, leida korrelatsioon kontaktpindalade ja nende vastavate hõõrdejõudude vahel ning uurida staatilise hõõrdejõu sõltuvust nanoosakese morfoloogiast. Selle jaoks oli vaja püstitada järgmsed vaheeesmärgid:

- Leida seos hulktahuliste kullananoosakeste morfoloogia ja staatiliste hõõrdejõudude vahel nende manipuleerimisel ränioksiidialusel skaneeriva elektronmikroskoobi (SEM) sees.
- Teha kindlaks seos sfäärili-laadsete hõbedananoosakeste staatiliste hõõrdejõudude ja kontaktpindalade vahel, neid skaneerivas elektronmikroskoobis manipuleerides.
- Arvutada sfääri-laadsete hõbedaosakeste kontaktpindalad ja staatilised hõõrdejõud, kasutades erinevaid mudeleid ja analüüsida saadud tulemusi
- Uurida nanohantlite käitumist manipuleerimisel nende veeremise, libisemise ja pöörlemise korral.
- Arvutada nanohantlite kontaktpindala Derjaguin-Müller-Toporov (DMT) mudeli ja tardunud tilga mudeli (FDM) abil ning analüüsida saadud tulemusi.

### 3. Teoreetiline ülevaade

Selles peatükis antakse esmalt ülevaade hõõrdejõududest ja nende fundamentaalsetest alustest nanoskaalas. Lisaks tutvustatakse kontaktmehaanika levinumaid mudeleid ja seletatakse tänapäeval enimlevinud hõõrdejõu mõõtmisvahendite ja nanomanipuleerimisseadmete tööpõhimõtet.

#### 3.1. Kuivhõõrdumise seadused makro- ja nanoskaalas

Kuivhõõrdumine ehk *Coulombi* hõõrdumine on protsess, kus kaks keha on omavahel kontaktis ja need liiguvad kokkusurutult üksteise suhtes. Kuivhõõrdumisel pole süsteemile lisatud määrdeained libisemise hõlbustamiseks, mis vähendaks hõõrdetegurit. Seda protsessi mõjutavad väga paljud erinevad asjaolud, mille seas on näiteks elastsed ja plastsed deformatsioonid kontaktis olevate kehade pinnal ja selle lähedal, interaktsioonid kulunud osakestega, mikrolõhede teke, elektronide ja foononite ergastamine ning keemilised reaktsioonid [1]. Vaatamata kõikidele nendele erinevatele protsessidele on kuivhõõrdumine esimeses lähenduses kokkuvõetav ainult kolme lihtsa seadusega, mis olid esialgu avastatud Leonardo da Vinci poolt 15. sajandi lõpus ja 16. sajandi alguses ning hiljem taasavastatud Guillaume Amotonsi poolt 1699. aastal. Kokkuvõtvalt, kutsutakse avastatud sõltuvusi kuivhõõrdumise seadusteks [2]:

- Hõõrdumine on proportsionaalne rakendatud normaaljõuga
- Hõõrdumine on sõltumatu kontaktpindalast
- Hõõrdumine on näiliselt sõltumatu liikumise kiirusest

Need kehtivad suurepäraselt makrotasemel ning mitmed insenerialased rakendused ongi nende põhjal loodud. Nanoskaalas objektide puhul kõik need seaduspärasused aga kehtima ei jää. Vaadates objektide pindu suurendusega, on enamasti võimalik tuvastada ka pealtnäha siledatel pindadel struktuuride karedust. Seetõttu on pinnad omavahel kontaktis ainult üksikute pinnast väljaulatuvate punktidega ja nende pindala nimetatakse tõeliseks kontaktpindalaks. See on suurusjärke väiksem kui näiline kontaktpindala, mis on makroskoopiliselt vaadeldes kogu kontaktis oleva ala pindala. Hõõrdejõud on proportsionaalsed tõelise kontaktpindalaga. Kui suurendada kehale mõjuvat normaaljõudu,

siis koos sellega on ka rohkem väljaulatuvaid pinnaosasid omavahel kokku surutud ja kehadevaheline tõeline kontaktpindala on suurem, mis omakorda põhjustab suuremat hõõrdejõudu.

### 3.1.1. Hõõrdejõud

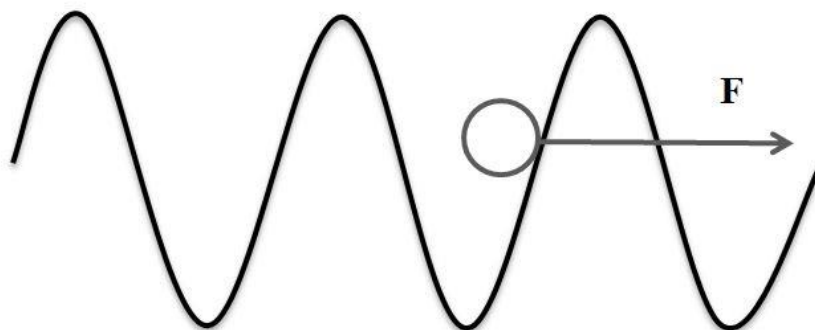
Objektidevahelist hõõrdejõudu saab jagada kaheks. Kui objekt on paigal, siis mõjub pinna ja objekti vahel staatiline hõõrdejõud [1]. Keha liikumapanemiseks on vaja see jõud ületada. Staatiline hõõrdejõud on proportsionaalne kehale mõjuva normaaljõuga.

$$F_s = \mu_s F_n \quad (1)$$

$F_n$  on kehele mõjuv normaaljõud ja  $\mu_s$  on staatiline hõõrdetegur, mis sõltub kontaktisolevate objektide materjalidest ja on sõltumatu kontaktpindalast ja pindade karedusest. Staatiline hõõrdejõud on ajast sõltuv [3], põhjustatuna adhesioonijõududest, nagu van der Waalsi - ja kapillaarjõud ning kontakti käigus toimunud deformatsioonidest [4]. Kui staatiline hõõrdejõud on ületatud, hakkab keha liikuma ning selle liikumise säilitamiseks on vaja pidevalt jõudu rakendada. See jõud kulub kineetilise hõõrdejõud ületamiseks, mis on samuti proportsionaalne normaaljõuga.

$$F_k = \mu_k F_n \quad (2)$$

$\mu_k$  on kineetiline hõõrdetegur, mis on ka sõltumatu kontaktpindalast ja pinnakaredusest. Kineetiline hõõrdetegur on mõnevõrra väiksem kui staatiline hõõrdetegur, seetõttu kulub ka keha liikumapanemiseks rohkem jõudu kui liikumise säilitamiseks. Nii staatilist kui ka kineetilist hõõrdejõudu saab kõige lihtsamal juhul modelleerida Prandtl-Tomlinson mudeliga [5] [6] (joonis 1).



Joonis 1. Prandtl-Tomlinson mudel, kus masspunkt liigub välise jõu toimel perioodilises potentsiaaliväljas. [Prandtl, 1928 ja Popov, 2009]

Selles mudelis kirjeldatakse osakese liikumist perioodilises potentsiaaliväljas:

$$m\ddot{x} = F - \eta\dot{x} - N \sin kx \quad (3)$$

kus  $x$  on osakese koordinaat,  $m$  on selle mass,  $F$  on väline jõud,  $\eta$  on sumbetegur,  $k$  on lainearv ja  $N$  on perioodilise jõu amplituud. Selle mudeli järgi peab esmalt rakendama osakesele jõudu, et ta liikuma hakkaks. Selle jõu minimaalne väärtus on võrdne staatilise hõõrdejõuga. Liikumise säilitamiseks on vaja vähem jõudu, kuna süsteemile on juba antud osa liikumiseks vajalikust energiast inertsijõu kujul. Oma lihtsuse tõttu on Prandtl-Tomlinson mudelit kasutatud väga mitmete triboloogiliste nähtuste modelleerimiseks, kuid see ei sobi näiteks juhtudel, kus tegemist on ka osakeste kulumise või deformatsiooniga.

## 3.2. Adhesioon

Erinevatest materjalidest objektide vahel mõjub nõrk jõud, mis põhjustab nende kehade vastastikust tõmbumist. Seda nimetatakse adhesiooniks ning see on väga oluline mitmetes rakendustes, näiteks liim ja kleeflint ning soovimatu liikuvate osadega rakendustes, kuna see põhjustab kulumist. Adhesioonijõudu tuleb arvestada kui on täidetud üks järgmistest tingimustest [1]:

- Keha pind on väga sile, näiteks arvuti kõvaketta magnetketas.
- Üks kontaktis olevatest objektidest on väga pehme, näiteks kumm või bioloogilised objektid.
- Tegemist on väga väikeste süsteemidega, mille korral kogu keha ruumalal mõjuvad jõud muutuvad väiksemaks adhesioonijõududest. Näiteks saab tuua nanoelektromehaanilised süsteemid.

Kuna selles töös käsitletakse nanoosakesi, on adhesioon selle töö raames väga oluline ja järgnevas peatükis vaadeldakse adhesioonimehhanisme natuke lähemalt.

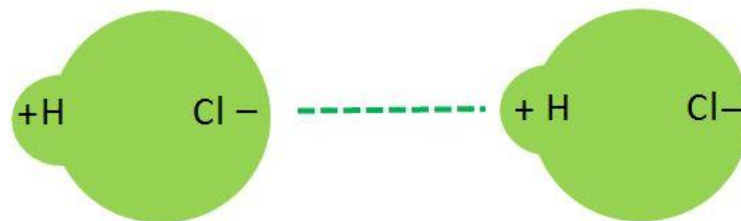
### 3.2.1. Van der Waalsi jõud

Elektriliselt neutraalsete objektide või kehade, kus nendevaheline kaugus on samas suurusjärgus selle mõõtmetega, vahel toimub adhesioon enamasti van der Waalsi jõudude toimele. Van der Waalsi jõududeks nimetatakse mitmeid erinevaid dipoolide vahel aset leidvaid interaktsioone, mis võivad mõjuda nii molekulide ja aatomite vahel kui ka ühe

molekuli eri osade vahel. Põhilised interaktsioonid, millest van der Waalsi jõud koosnevad on tõmbejõud: Keesom'i jõud [7], Debye jõud [8], London'i dispersioonijõud [9] ja tõukejõud, mis vastavalt Pauli keeluprintsiibile [10] takistab molekulide enda sisse kokkuvarisemist. Järgneb lühike ülevaade, mida van der Waalsi jõu üksikud komponendid endast täpsemalt kujutavad.

### Diipol-diipol interaktsioon ehk Keesomi jõud

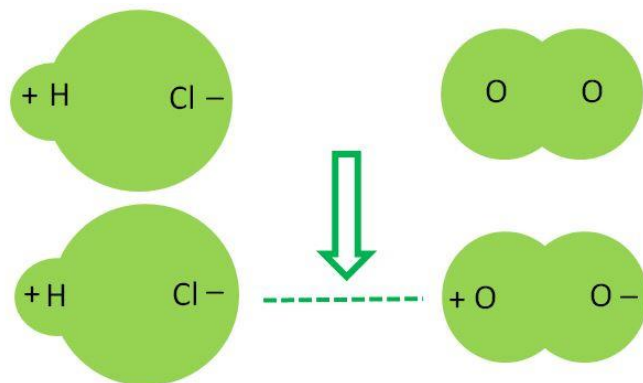
Kuigi valdav osa molekulidest on elektriliselt neutraalsed, võib neil esineda piirkondi, milles domineerivad ühemärgilised enamusaengukandjad. See põhjustab molekulis diipolmomenti indutseerimise. Kui lähendada ühele sellisele molekulile teist positiivse laenguga molekuli, või kui tegemist on diipoliga, siis selle positiivne ots üritab esimest diipolit pöörata nii, et tema negatiivne osa oleks suunatud teise molekuli poole. Sellist ümberorienteerumist takistavad termilised fluktuatsioonid, mis põhjustavad diipolide suvalist paiknemist välise laengu puudumisel. Nende kahe vastastikuse efekti koosmõjul toimub diipolide orienteerumine ning diipolide omavaheline tõmbumine ehk diipol-diipol interaktsioon, mida nimetatakse ka Keesomi jõuks (joonis 2).



Joonis 2. Diipol-diipol interaktsioon kahe soolhappemolekuli vahel. Esimese molekuli negatiivne ots tõmbub teise molekuli positiivse otsa poole.

### Debye jõud

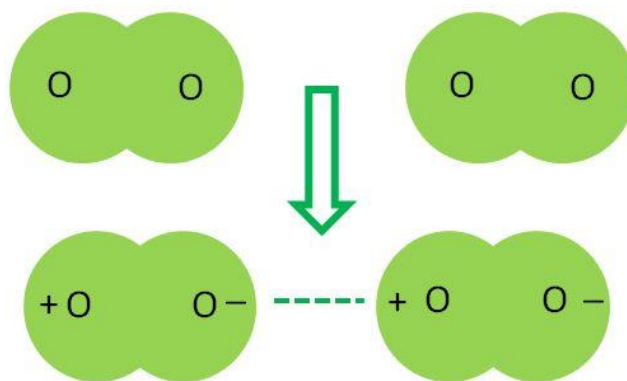
Kui lähendada laengut molekulile, millel puudub staatiline diipolmoment, siis on võimalik nende vahel tõmbejõu tekkimine, mis on tingitud molekulis laengute ümberjaotumisest välise laengu tõttu (joonis 3). Sellise indutseeritud diipoli tõmbejõud sõltub molekulide polariseeritavusest. Debye jõud ei saa toimida ainult aatomite vahel ja erinevalt Keesom'i jõust on molekulidevaheline temperatuurisõltuvus palju väiksem, kuna indutseeritud diipol saab laengu ümber vabamalt liikuda kui ümber teise diipoli.



Joonis 3. Debye interaktsioon tekib, kui mittepolaarsele molekulile lähendada polaarne molekul. Soolhappemolekul kutsub hapnikumolekulis esile laengute ümberjaotumise, mille lõpptulemusel on hapnikumolekul ajutiselt polaarne.

### Londoni dispersioonijõud

Võimalik on ka tõmbejõu esinemine kahe mittepolaarse molekuli vahel. Seda ei saa seletada klassikalise füüsika raames, vaid selle seletust saab leida kvantmehaanikast. Aatomit saab ette kujutada positiivse tuumana, mille ümber tiirlevad elektronid sagedusega  $10^{15}$ - $10^{16}$  Hz. See tähendab, et igal ajahetkel on kogu aatom polaarne, kuid polaarsuse suund vahetub väga kiiresti. Lähendades kahte sellist ostsilleeruvat aatomit, hakkavad nad üksteist mõjutama. Tõmbuvatel molekulide orientatsioonidel on suurem esinemistõenäosus kui tõukuvatel. Seetõttu on Londoni jõud ka keskmistatult tõmbejõud, mida on näha joonisel 4. Samuti on Londoni jõud võrdelised interakteeruvate elektronide arvuga. Kõikdest van der Waals jõududest on Londoni jõud kõige olulisemad, kuna kõik materjalid on polariseeritavad, aga Keesomi ja Debye interaktsiooni esinemiseks on oluline diipolide olemasolu.



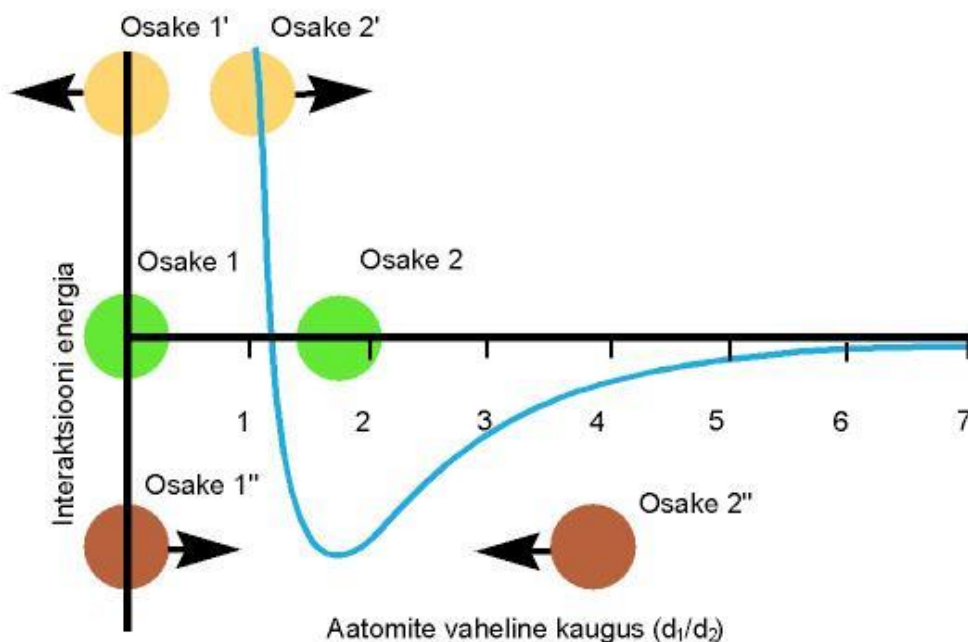
Joonis 4. Londoni dispersioonijõud esinevad kahe mittepolaarse molekuli vahel, kui neid lähendada. Ühe molekuli elektronpilve negatiivne osa tõmbub teise molekuli elektronpilve positiivse osa poole.

### 3.2.2. Lennard-Jones'i potentsiaal [11] [12]

Van der Waalsi jõu komponentide väljaarvutamine võib mõnel juhul osutada väga ajakulukaks ja seetõttu on mõnikord mõistlikum kasutada pisut ebatäpsemat, kuid oluliselt lihtsamat lähendust. Üks selline lähendus on Lennard-Jones'i mudel, kus osakestevaheline interaktsioon toimub Lennard-Jones'i potentsiaali kaudu [1].

$$U = \varepsilon \left[ \left( \frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (4)$$

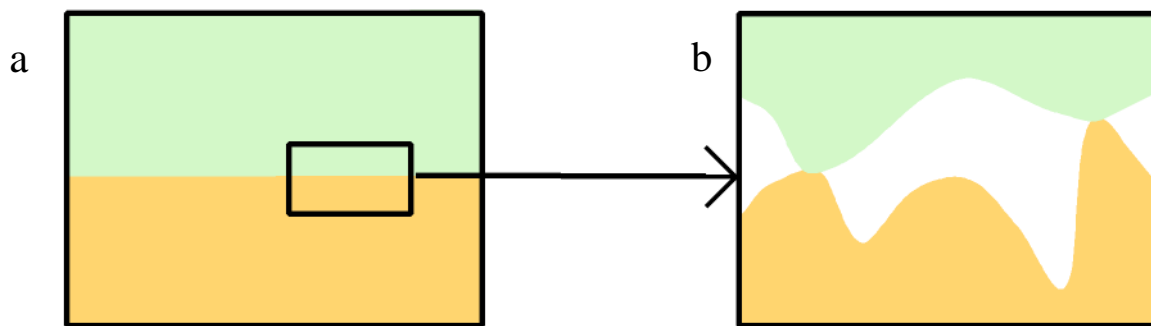
Valemis on toodud osakestevaheline potentsiaalne energia  $U$ , kus  $r_m$  on kaugus  $U$  miinimumis,  $r$  on osakestevaheline kaugus ja  $\varepsilon$  on potentsiaalivälja miinimumväärtus. Valemi osa, mis on astmel 12, on tõukejõud, mis mõjuvad väga lühikeses ulatuses. Astmel 6 olev komponent on tõmbejõud, mis on domineerivad suuremas ulatuses. Lennard-Jones'i potentsiaali arvutamine on lihtne meetod osakestevahelise energia leidmiseks, kuid tuleb arvestada, et see mudel arvutab energiat lõpmatuseni ning piirväärtuste määramine on vajalik. Graafiline kujutis Lennard-Jones'i potentsiaalid on näha joonisel 5.



Joonis 5. Graafiline kujutis Lennard-Jones'i potentsiaalid, kus osakesed 1 ja 2 on energaetiliselt kõige soodsamas positsioonis. Väiksemal aatomite vahelisel kaugusel on domineerivad tõukejõud, osakesed 1' ja 2' proovivad üksteisest eemale liikuda. Kui osakesed on üksteisest kaugemal kui minimaalse energiaga positsioon, on olulisemad tõmbejõud, nagu on näha osakeste 1'' ja 2'' puhul.

### 3.3. Pinnakareduse mõju hõõrdejõule (adhesioonile)

Hõõrdejõu väärtuse erinevust eri pindadel püütakse tihti seletada pinnakareduse abil. Igapäevaelust on levinud teadmine, et karedamal pinnal on hõõrdejõud suuremad ja siledad pinnad libisevad paremini. Samas, enamike rakenduste puhul on hõõrdumine pinnakaredusest sõltumatu, kui pole tegu väga sileda või väga kareda pinnaga [13]. Nanoskaalas sellised seaduspärasused ei kehti. Vaatame lähemalt kontaktis olevaid pindu. Joonisel 6a on kontakt kahe makroskoopilise objekti vahel, kus kontaktis olev pindala on defineeritud objektide enda mõõtmetega. Vaadates ühte osa pindadest lähemalt, on võimalik näha makroskoopiliselt siledatel objektidel pinnakaredust. Joonisel 6b on näha, et reaalselt on kontaktis ainult üksikud väljaulatuvad pinnaosad. On võimalik eristada näilist ja tõelist kontaktpindala, millest viimane on suurusjärgudes väiksem esimesest. Eelmistest peatükkidest on teada, et molekulide vahel esineb adhesioon ning mida rohkem molekule on kontaktis, seda suurem on adhesioon. Seetõttu on nanoskaalas siledate pindade vahel suurem hõõrdejõud kui karedate pindade vahel. Osade rakenduste teostamiseks, nagu näiteks superhüdrofoobsed pinnad, oleks vaja valmistada hierarhiliselt erineva karedusega pindu maksimaalse efekti saavutamiseks [14].



Joonis 6. a) Näiline kontaktpindala makroskoopilisel juhul. Kontaktpindala on võrdne kontaktis olevate kehade pindalaga. b) Reaalne kontaktpindala nanoskaalas kontakti korral. Reaalne kontaktpind on võrdeline kontaktis olevate väljaulatuvate pinnaosadega.

Nanotriboloogia tegeleb tõeliste kontaktpindalade uurimisega, kas üksikute pinnast väljaulatuvate osade vahel või objektidega, mis on väiksemad või võrreldavad üksiku väljaulatuva pinnaosaga makroskoopilises kontaktis, et paremini mõista hõõrdumise fundamentaalseid aluseid. Sellisel juhul arvutatakse tavaliselt kontaktpindalad vastavalt kontaktmehaanika mudelitele, mida tutvustatakse järgmises peatükis.

### 3.4. Kontaktmehhaanika [1]

Lisaks kehadevaheliste jõudude iseloomustamisele on oluline ka kehade enda kuju muutus kontakti korral. Selle analüüsimiseks on loodud mitmed mudelid - Hertz, Johnson-Kendell-Roberts (JKR), DMT, millest antakse ülevaade selle peatüki raames. Kontaktisolevate osakeste kujumuutus sõltub ka nende omadustest. Järgnevalt tuleb ülevaade suurustest, mis mõjutavad deformatsiooni kontaktalas.

#### 3.4.1. Aine elastseid ja plastseid omadusi kirjeldavad suurused [1]

[15]

Rakendades talale pikisuunas tõmbe- või tõukejõudu, ta kas pikeneb või lüheneb pikkuse  $\Delta l$  võrra. Talale mõjuva pikisuunalise jõu ja tala ristlõike jagatist nimetatakse mehhaaniliseks pingeks. See avaldub:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (5)$$

ja sellega kaasnev deformatsioon on pikkuse muudu jagatis tala esialgse pikkusega:

$$\varepsilon = \frac{\Delta l}{l_0} \quad (6)$$

kus  $\sigma$  on mehaaniline pinge,  $F$  on rakendatud jõud,  $A$  on tala ristlõige,  $\varepsilon$  on deformatsioon,  $\Delta l$  on tala pikkuse muut ja  $l_0$  on tala esialgne pikkus. Mehhaanilise pinge ja deformatsiooni vahel avaldub järgmine seos:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (7)$$

$E$  on aine elastsusmoodul. Kui keha pikeneb ühes suunas, siis samal ajal peab ta teistes suundades vähenema. Seda muutust iseloomustatakse Poissoni koefitsendi  $\nu$  abil, mis on ainele omane konstant. Poisson'i koefitsendi väärtused varieeruvad 0-i (kergesti kokkusurutav) ja 0.5-e (kokkusurumatu) vahel. Kui jõud mõjub risti tala pikiteljega, siis esineb nihkedeformatsioon. Seda on võimalik avaldada elastsusmooduli ja Poisson'i koefitsendi abil järgmiselt:

$$G = \frac{E}{2(1+\nu)} \quad (8)$$

ning suurust  $G$  nimetatakse nihkedeformatsiooni mooduliks või jäikusmooduliks. Lisaks on võimalik avaldada aine vastupidavust hüdrostaatilisele jõule iseloomustavat parameetrit - mahumoodulit:

$$K = \frac{E}{3(1+2\nu)} \quad (9)$$

Igat aine mehaanilised omadused saab täielikult iseloomustada valides ükskõik missugused kaks väärtust kolme defineeritud mooduli ja Poisson'i koefitsendi vahel.

### 3.4.2. Hertz'i mudel [1]

Järgnevalt iseloomustame kontakti kahe objekti vahel sõltuvalt nende geometriast. Üks lihtsamaid ja levinumaid kontaktmehaanika mudeleid on Hertz'i mudel, mille graafilist püstistust on näha joonisel 7. See iseloomustab kontakti kahe tahke objekti vahel. Meie vaatame lähemalt olukorda, kus üks objekt on jäik ja sfääriline ning teine on elastne pind (samaväärne on ka olukord, kus pind on jäik ja sfäär elastne). Kui sfääri ja pinda omavahel kokku suruda, siis jäik sfäär tungib pinda, mis hakkab elastselt deformeeruma. Pinnapunktide nihe avaldub järgnevalt:

$$u = d - \frac{r^2}{2R} \quad (10)$$

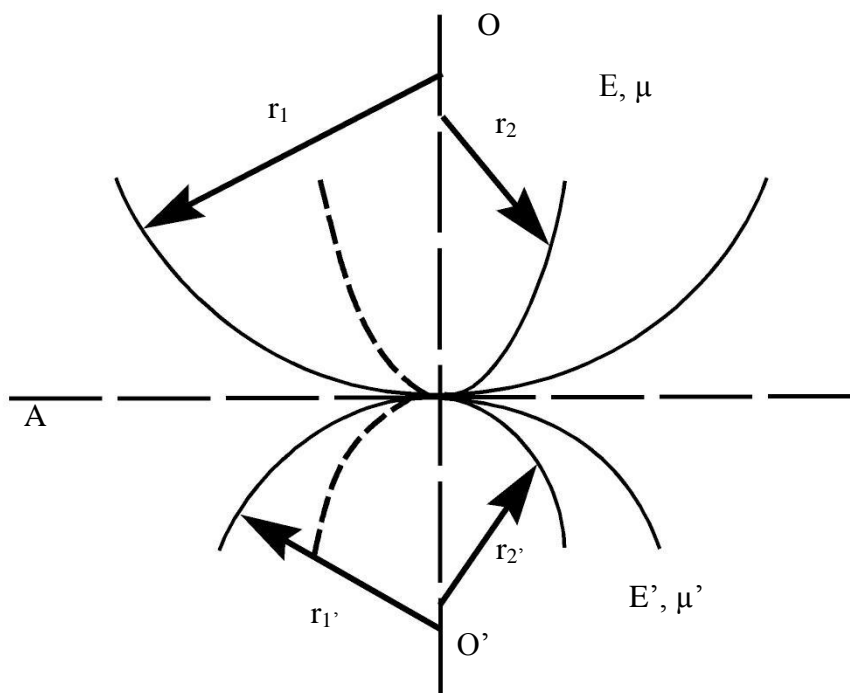
Vastavalt Hertz'i kontaktmudeli rõhujaotusele [16] on võimalik avaldada kontaktraadius

$$a = \sqrt{Rd} \quad (11)$$

ja vastav kontaktpindala on:

$$A = \pi a^2 = \pi R d \quad (12)$$

Lisaks on Hertz'i mudelit kasutades võimalik määrata kontaktpindalasid ka erinevate geometriate korral, näiteks kahe sfääri kontaktis, pind ja silinder kontaktis jne.



Joonis 7. Skeem Hertz'i mudelist, kus kontaktis on kaks sfääri. Valides ühe sfääri raadiuse lõpmatult suure, on võimalik selle mudeli raames modelleerida ka kontaktki pinna ja osakese vahel.

### 3.4.3. Edasiarendatud kontaktmehaanika mudelid

Üheks Hertz'i mudeli suurimaks puuduseks on adhesiooni arvestamata jätmine. Adhesioon on aga oluliseks komponendiks kontaktmehaanikas kõikide osakeste puhul, mis on mõõtetelt väiksemad kui mikromeeter. Kaks põhilist gruppi, kes on osalenud nakkuvust arvestava kontaktmehaanika mudeli väljatöötamisel on JKR ja DMT.

#### 3.4.3.1. JKR [17] [18]

Kontaktis oleva elastse sfääri ja jäiga pinna vahel on kontaktpiirkonnas võimalik märgata kaela moodustumist, mis on põhjustatud adhesioonijõududest. JKR teooria arvestab adhesioonijõudusid, leides tasakaalu pindade vaba energia ja deformatsioonide käigus kogutud elastse energia vahel. Kontaktraadius on:

$$a = \sqrt[3]{\frac{R}{K}(F_n + 3\gamma\pi R + \sqrt{6\gamma\pi R F_n + (3\gamma\pi R)^2})} \quad (13)$$

Siin  $\gamma$  on adhesiooni töö, ehk töö mis tuleb teha kahe pinna üksteisest eraldamiseks nii, et tekiks 2 uut piirpinda.  $F_n$  on süsteemile rakendatud jõud.

$$R = \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \quad (14)$$

$$K = \frac{4}{3\pi(k_1 + k_2)} \quad (15)$$

$$k_1 = \frac{1 - \nu_1^2}{\pi E_1} \quad (16)$$

$$k_2 = \frac{1 - \nu_2^2}{\pi E_2} \quad (17)$$

Ja seega kontaktpindala JKR mudeli järgi on:

$$A = \pi^3 \sqrt[3]{\left(\frac{R}{K}(F_n + 3\gamma\pi R + \sqrt{6\gamma\pi R F_n + (3\gamma\pi R)^2})\right)^2} \quad (18)$$

Tuleb arvestada, et see mudel arvestab lühikese ulatusega adhesioonijõudusid ainult kontaktpindala sees. JKR mudel sobib pigem mõõtmetelt suuremate ja väikse jäikusega osakeste kirjeldamiseks.

### 3.4.3.2. DMT [18] [19] [20]

Grupp Derjaguin-Müller-Toporov lähenes adhesiooniga kontaktpindala leidmisele eeldusega, et tõmbejõud esinevad ainult kontaktalast väljaspool. Sarnaselt JKR mudeliga leitakse tasakaal elastse energia ja vaba pinna energia vahel ning kontaktraadius DMT mudeli järgi on:

$$a = \sqrt[3]{\frac{R}{K}(F_n + 2\pi R\gamma)} \quad (19)$$

ja seega kontaktpindala avaldub kui:

$$A = \pi \left(\frac{2\pi\gamma}{K}\right)^{\frac{2}{3}} R^{\frac{4}{3}} \quad (20)$$

DMT mudel sobib pigem väiksemate ja kõvemate materjalide omavaheliste interaktsioonide modelleerimiseks, kus adhesioonijõudusid arvestatakse ainult kontaktpindalast väljaspool.

### 3.4.3.3. Tabor'i üldistus

JKR ja DMT mudelid jätavad üksteisest konkureeriva mulje. Tabor avaldas 1977. aastal dimensioonitu parameetri [21]:

$$\eta_T = \left(\frac{16R\gamma^2}{9K^2 z_0^3}\right) \quad (21)$$

kus  $z_0$  on Lennard-Jones'i potentsiaalst tulenev kaugus, kus interaktsioonienergia on minimaalne. Tabori parameetrit arvesse võttes on võimalik näha, et JKR ja DMT mudelid on Maugis [22] mudeli kaks äärmust [23]. Tabori koefitsendist järeldeb, et kulla ja hõbeda nanoosakeste manipuleerimise modelleerimiseks on sobilikum DMT mudel.

### **3.5. Ekperimentaalsed meetodid nanotriboloogia uurimiseks**

Triboloogia nähtuste uurimiseks on loodud mitmeid erinevaid katseseadmeid. Nende tööpõhimõtete erinevuse tõttu on väga erinev katsest saadav informatsioon ja konkreetse eesmärgi saavutamiseks tuleb valida kõige sobivam või sobivamad katsevahendid. Järgneb lühike ülevaade enimlevinud triboloogiaalaste uuringute läbiviimiseks kasutatavatest katsevahenditest.

#### **Surface force apparatus (SFA)**

SFA puhul pannakse kontakti kaks üksteise kohal asuvat kõverat atomaarselt siledat silindrit, paksusega mõned mikromeetrid [24]. Enamasti kasutatakse atomaarse sileduse tagamiseks nende valmistamisel vilgukivi. Vilgukivist silindrid on kinnitatud räniketastele. Ketaste kokkusurumisel tekib silindrite vahele lõpliku suurusega mõõdetav ümara kujuga kontaktala [2]. Järgenvalt libistatakse ühte ketast teise suhtes. Normaalsjõud registreeritakse alumise ketta külge kinnitatud kaksikkonsoolvedru hälbe abil. Ülemist ketast toetab terasplaat, mis on kinnitatud 2 vertikaalse kaksikkonsoolvedru külge, mida kasutatakse hõõrdejõudude mõõtmiseks kontaktis olevate pindade vahel libisemise ajal. Igasugused pinna ebatasasused registreeritakse optiliste meetoditega. Mõlemad katse käigus lähendatavad silindrid on eksperimendi ajal vedeliku sees [25].

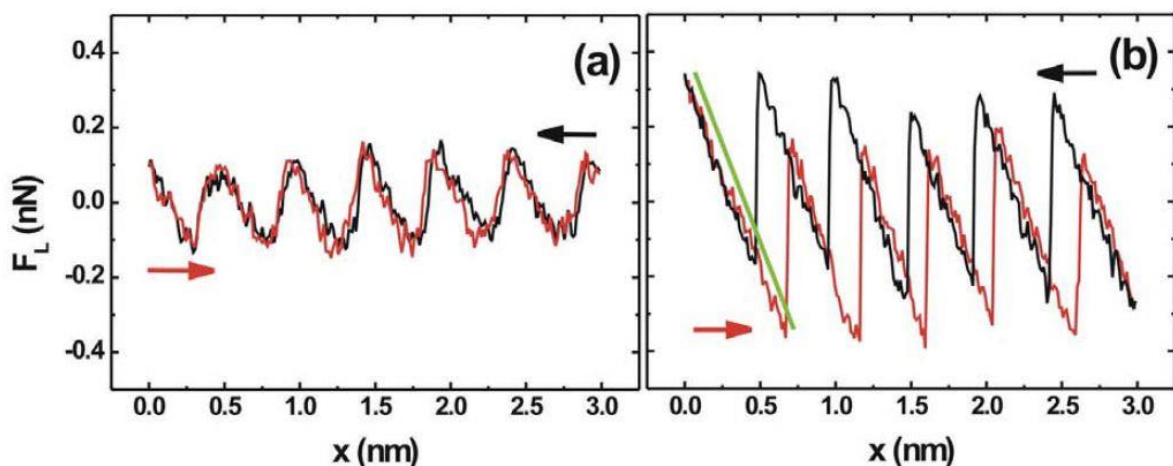
#### **Quartz crystal microbalance (QCM)**

QCM on seade, mida kasutatakse põhiliselt väga kergete objektide kaalumiseks. Krim et al. [26] [27] modifitseerisid katseseadet nii, et oleks võimalik teostada katset, kus mõõdetakse hõõrdejõudu libisevate pindade vahel. Seadme südameks on kvartskristall, millel on väga väike sisemine soojuse hajumine selle võnkumisel. Seetõttu on selle resonantssagedus enamasti 5-10 MHz vahel. Resonantssagedus on väga kitsas ja on määratud

kristalli elastsete omaduste ning massiga. Ostsilleerimist juhitakse pinnale sadestatud õhukeste metallektroodide abil. Kui kvartskristall ja katseobjekt panna omavahel kontaktelt libisema, siis katseobjektilt tulenev lisamass ja adhesioon põhjustab kvartskristalli resonantssageduse vähenemist. Hõõrdumise käigus vabaneva energia tõttu laieneb ka resonantssageduse piik. Mõõtes samaaegselt nii sageduse nihkumist kui ka võnkeamplituudi muutusena tekkivat resonantsi laienemist, on võimalik määrata kvartskristalli ja katseobjekti vahelist hõõrdejõudu.

### Friction force microscope (FFM)

FFM, mis on üks aatomjõumikroskoobi erinevatest modifikatsioonidest, on laialdaselt kasutusel triboloogia uurimiseks [28]. Enamasti volframist või teemantist valmistatud teravik libistatakse üle pinna. Jõud registreeritakse teravikukonsooli paindest ja tulemuseks on jõusilmus, millel on reegline võimalik näha haara-ja-libise tüüpi liikumist (joonis 8). Kuigi FFM võimaldab teostada hõõrdejõu mõõtmist nanosuurusjärgus kontaktpindaladega, ei ole võimalik neid hiljem täpselt visualiseerida ja nende suurust määrata. Üks FFM eelseid teiste meetodite ees on see, et terve teraviku puhul on pinnaga kontaktis ainult üks punkt, mis on määratud teraviku mõõtmetega. [12]. Nii on võimalik vältida mitme erineva kontaktala korraga tekkimist ning saab uurida hõõrdumist väga fundamentaalsel juhul.



Joonis 8. FFM-ga tehtud lateraaljõu mõõtmised NaCl pinda edasi-tagasi skaneerimisega. a) Teravik hoiti pinnast kaugemal, teraviku ja pinna vahelise adhesioonijõu kompenseerimiseks b) Teravikule rakendati normaaljõudu. Haara-ja libise tüüpi liikumine väljendub saehambakujulise signaaliga.

[Bennewitz, 2005]

### **3.5.1. Nanoosakeste manipuleerimismeetodid**

Eelnevalt kirjeldatud meetodid, ainsa erandiga FFM, on sobilikud ainult suurte pindade iseloomustamiseks. Paljude oluliste triboloogiliste nähtuste uurimiseks on aga oluline uurida võimalikult väikest kontaktala. Selle jaoks on sobilikeks katseobjektideks nanoosakesed, kuna neil on tihti on väga selgelt defineeritud geomeetria ja atomaarselt siledad pinnad. Samuti saab sfääri-laadseid osakesi käsitleda kui üksikuid väljaulatuvaid tippe. Manipuleerimiskatsed seisnevad nanoosakeste liigutamises pinna peal ühelt asukohalt teisele. Seda protsessi nimetatakse nanomanipulatsiooniks ja selle teostamiseks on olemas erinevaid lahendusi, millest enamikul juhtudel on kasutusel aatomjõumikroskoop (AFM). Seetõttu järgneb ka ülevaade AFM abil manipuleerimisest ja enimlevinud meetoditest selle teostamiseks.

### **3.5.2. AFM [29] [30]**

#### **AFM tööpõhimõte**

AFM loodi 1986 aastal Binnig et al. [31] poolt nii juhtivate kui ka mittejuhtivate pindade topograafia visualiseerimiseks aatomlahutusega. AFM'is lähendatakse katseobjektile konsooli külge kinnitatud teravik. Sõltuvalt pinna ja teraviku vahelisest kaugusest mõjub nende vahel kas tõuke- või tõmbejõud, mis põhjustab konsooli painet vastavalt Hooke'i seadusele. Konsooli paindest saab jõudu määrata konsoolilt peegelduva laserkiire paiknemisest segmenteeritud fotodiodist koosnevast detektoril. Konsool ise on kinnitatud piezoelektrilisele liigutusmehhanismile, et tagada teraviku kolmemõõtmeline liikumine. Lisaks pinna topograafia visualiseerimisele, saab AFM'i kasutada ka nanoosakeste liigutamiseks.

#### **AFM töömoodid**

AFM saab töötada mitmes moodis. Käesolevas töös jaotatakse tööviisid võnkuvateks ja mittevõnkuvateks. Võnkuva teraviku töörežiimi saab omakorda jaotada kontaktseks ja mittekontaktseks. Võnkuva puutekontaktse töörežiimi puhul võngub teravik pinna kohal resonantssagedusel ja läheb oma madalamas asendis kontakti pinnaga. Toatemperatuuril on

kõik pinnad kaetud õhukese veekihiga ja seetõttu võib teravik kergesti kinni jääda. Võnkuva teravikuga pinna skaneerimisel on teraviku pinnale kinnijäämise oht väike, mis on ka selle töömoodi põhieeliseks. Lisaks on vähene objekti ja teraviku rikkumiseoht. Võnkuva mittekontaktse töörežiimi puhul võngub teravik pinna kohal, aga ei lähe sellega kontakti. Tegemist on vähekasutatava meetodiga, kuna teravik võib pinnale kogunenud vedelikukihi tõttu selle külge kinni jääda ja seetõttu kannatada saada. Mittevõnkuva kontaktse töörežiimi puhul on teravik kontaktis pinnaga konstantse jõuga. Sellise töömoodi eelisteks on kõrge lahutus ja täpne jõu kontrollimine, kuid samas on ka suur oht teraviku purunemiseks ja objekti rikkumiseks.

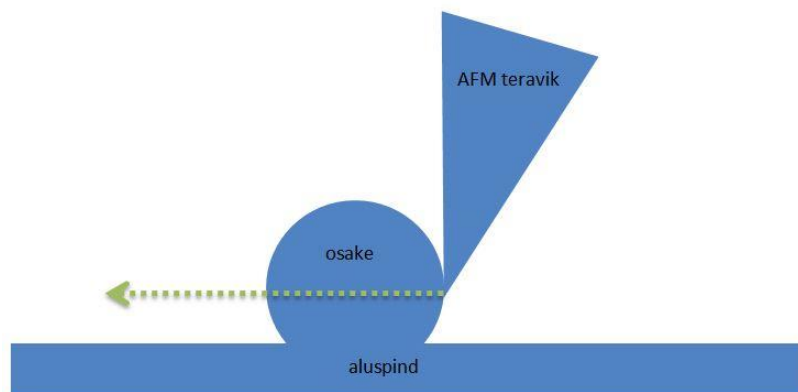
### **AFM manipulatsioonid**

AFM nanomanipulatsioon koosneb kolmest etapist. Esmalt võetakse pilt uuritavast alast, et määrata manipuleerimiseks sobilike osakeste asukohad. Seejärel on osake manipuleeritud ühel järgenvalt kirjeldatud viisiidest.

### **Mittevõnkuva teravikuga manipuleerimine**

#### **Tip-on-side (TOS) [29] [33] [34]**

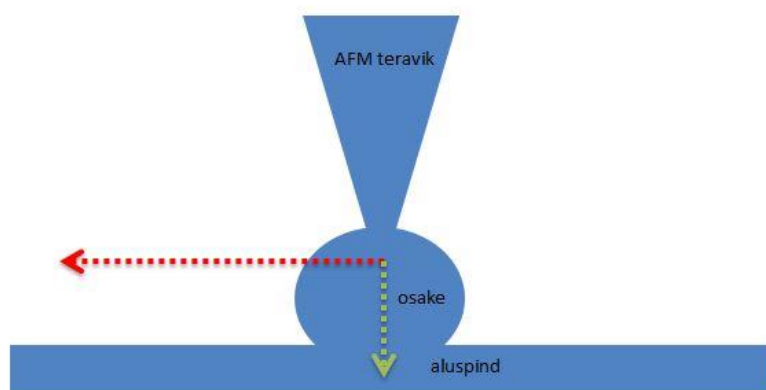
Intuitiivselt kõige loomulikum viis osakese manipuleerimiseks on seda kõrvvalt lükata. Mittevõnkuva teravik asetatakse osakese kõrvale ja viiakse kontakti esmalt substraadiga ja järgnevalt osakesega, mida on kujutatud joonisel 9. Seejärel lülitakse tagasiside välja ja teravikku hakatakse rohkem osakese suunas liigutama ja kui konsooli liikumisest tingitud lateraalne jõud on suurem kui osakese staatiline hõõrdejõud, hakkab osake liikuma. Tihtipeale ei lange osakese masskese ja teraviku liikumissuund kokku. Seetõttu võivad osakesed liikuda ka teraviku trajektooriga kõrvale ning mõnikord ei ole teraviku ja osakese vahelised adhesioonijõud piisavad osakese ja teraviku vahel kontakti säilitamiseks. Hõõrdejõudusid saab hinnata konsooli väändumisest.



Joonis 9. Skeem TOS meetodil osakese manipuleerimisest. Roheline nool näitab teraviku liikumise suunda.

### Tip-on-top (TOT) [29] [30]

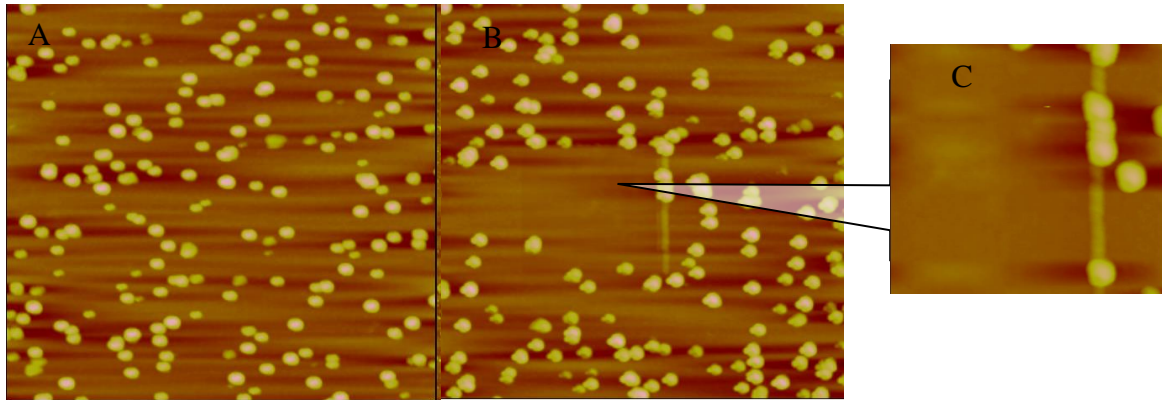
Teine variant osakese manipuleerimiseks AFM'is on samuti mittevõnkava teravikuga, mis on asetatud osakese peale võimalikult lähedale tsentrile. Teraviku tsentreerimine toimub mittekontaktset, et vältida osakese enneaegset liikumist. Järgnevalt surutakse teravik vastu osakest või mitmest osakesest koosnevat kogumit. See lähenemine ongi levinum osakestekogumi manipuleerimiseks. Pärast teraviku ja osakese vahelise kontakti saavutamist hakatakse teravikku liigutama paralleelselt pinnaga ilma tagasisideta, nagu on näha joonisel 10. Kui teraviku ja osakese vaheline staatiline hõõrdejõud ületab osakese ja pinna vahelist staatlist hõõrdejõudu, hakkab osake libisema. Osakese trajektoor ja teraviku trajektoor langevad TOT meetodil kokku ning osake liigub katkestamatult. Sarnaselt eelmise juhuga saab hõõrdejõudusid hinnata konsooli lateraalsest paindest.



Joonis 10. Skeem TOT meetodil osakese manipuleerimisest. Punane nool näitab teraviku ja osakese liikumise suunda. Roheline nool näitab AFM teraviku poolt osakesele rakendatud normaaljõudu.

## Võnkuva teravikuga manipuleerimine [29] [35]

Viimane viis osakese manipuleerimiseks on kasutada võnkuvat teravikku (dünaamiline meetod). Sel juhul võngub teravik resonantssageduse lähedal ja teraviku ja osakese vahel mõjub tõukejõud, mis on proportsionaalne teraviku ostsillatsiooniamplituudiga. Enne manipuleerimist võetakse pilt uuritavast alast (joonis 11a) ja seejärel lülitatakse välja tagasisideahel või suurendatakse võnkeamplituudi nii, et teravik ei jõua reageerida topograafia muutustele ning skaneeritakse ala uuesti. Kui teraviku võnkumisest tingitud jõud ületavad osakese ja pinna vahelist staatilist hõõrdejõudu, hakkab osake liikuma. Viimaks skaneeritakse ala uuesti, et näha osakese lõpppositsiooni (joonised 11b ja 11c). Dünaamilise meetodiga on kõige raskem juhtida osakese liikumissuunda. See raskendab meetodi rakendamist osakese kontrollitud manipuleerimiseks. Dünaamilises režiimis hinnatakse jõudu manipuleerimise käigus eraldanud energia kaudu [32]. Dünaamilise meetodi rakendamise muudab keeruliseks veel asjaolu, et teravik ostsilleerub pinnaga risti. Teraviku nurk ja pinna vaheline nurk on teadmata ja ei ole võimalik määrata osakesele mõjuvat jõuvektorit.



Joonis 11. AFM pildid enne ja pärast manipuleerimist. Osal A on võimalik näha kulla osakeste jaotust alusel. Osal B on näha, kuidas kulla osakesed on lükatud skaneerimisala äärde pärast manipuleerimist. Sama ala suurendatult on nähe osal C. [Pildid: Karine Mougín]

## AFM'iga manipuleerimise puudused

AFM-i kasutamine osakese manipuleerimiseks on aeganõudev, kuna ühe osakese manipuleerimiseks tuleb seda minimaalselt kolm korda skaneerida. Lisaks puudub võimalus reaajas vaadelda osakese trajektoori. Seda on ainult võimalik hinnata vaadeldes osakese alg- ja lõpppositsiooni.

## 4. Eksperimentaalne osa

Selles peatükis tutvustatakse esmalt katsete läbiviimise meetoodikat, katseseadmeid ja katsevahendeid. Järgenvalt kirjeldatakse eksperimentide käigus manipuleeritud Au ja Ag osakesi ning viimaks kirjeldatakse manipuleerimiskatse kulgu eri tüüpi osakeste puhul.

### 4.1. Manipuleerimine skaneeriva elektron mikroskoobi sees – ülevaade meetodist

Käesoleva töö raames toimus osakeste manipuleerimine SEM sees eksperimentide reaalajas jälgimiseks. Kõrge lahutusega pildid võeti FEI Helios Nanolab SEM'iga. Osakeste manipuleerimiseks kasutati Kleindiek MM3A-EM polaarkoordinaatidega manipulaatorit. Katsed koos jõumõõtmistega viidi läbi Vega-II SBU TESCAN SEM'is. Manipulaatoriks kasutati XYZ nanopositsioneerit SLC-1720-S SmarAct.

#### Manipuleerimine SEM sees

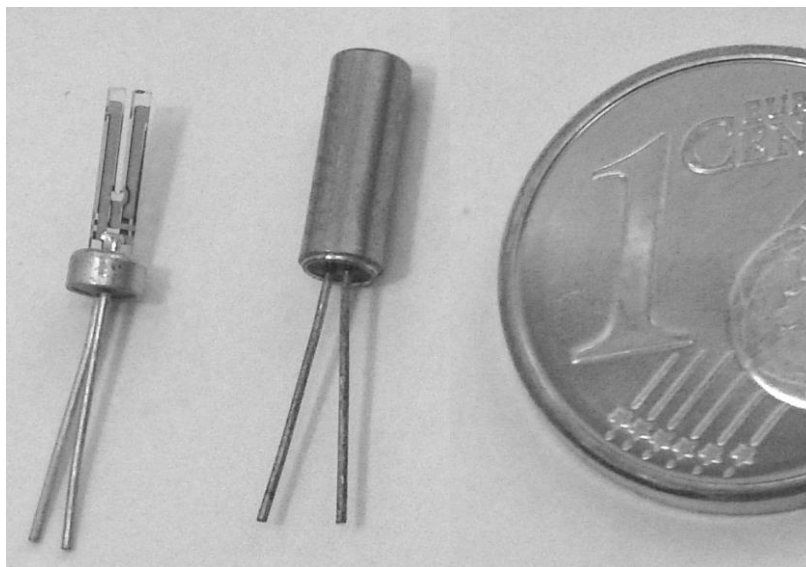
Manipuleerimiste teostamisel SEM sees on mitmed eelised. Kõigepealt on juba eelnevalt mainitud võimalus eksperimente reaalajas jälgida. See võimaldab manipuleerimise käigus vaadelda osakese asukohta ning vastavalt sellele manipulaatorit liigutada. Manipuleerimine SEM sees tähendab, et katse peab toimuma vaakumis. Seetõttu on vähendatud vee ja muu mustuse saastav mõju katseobjektidele. Samas toob see kaasa ka mõned puudused. Kuna eksperiment toimub vaakumis, siis on suured nõuded SEM sees olevatele katsevahenditele ja –objektidele. Nad peavad olema volujuhtivad, vaakumisõbralikud ja mitte-magneetilised. Samuti võib elektronkiir mõjutada katset ja selle mõju on hetkel veel vähe uuritud.

Manipulaatori liigutamiseks on kasutusel kaks režiimi. Skaneerimisrežiim põhineb piezo-kristalli paisumisel ja kokkutõmbumisel elektrivälja mõjul ning on üsnagi täpne ja sujuv. Puuduseks on väike skaneerimisulatus (maksimaalselt mõned mikromeetrid). Piezo-kristall on ka väga habras ning võib kergesti puruneda. Samuti talub piezo-kristall kokkutõmbumist ja venitamist ainult ühes suunas. Piezoelektrilise efektiga võib kaasneda ka hüsterees, kus liigutuse ulatus sõltub nii hetkel rakendatud pinge väärtustest kui ka varajasematest pinge väärtustest, põhjustades liigutuste mittelineaarsust [36]. Hüstereesiga kaasneb tihtipeale ka piezo-kristalli roomavus, mis väljendub piezo-kristalli positsiooni triivina. Teine

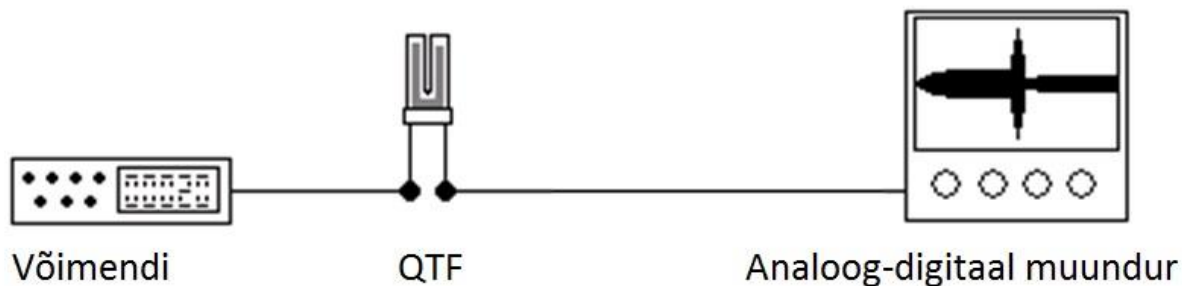
liikumisrežiim on samm-režiim, kus liikumine toimub mitme järjestikuse piezo-kristalli aeglase paisumise ning kiire kokkutõmbe ja sellele järgneva libisemise mõjul, mis saavutatakse manipulaatorile saadetud saehamba kujulise signaaliga. Skaneerimisulatus võib olla mitu millimeetrit, aga selle režiimi täpsus ja korratavus on palju kehvem, kui skaneerimisrežiimis.

### Jõumõõtmised kvartshelihargi (QTF) abil

Jõumõõtmiste teostamiseks kinnitatakse manipulaatori külge QTF [37], mida on näha joonisel 12. Eelnevalt tuleb QTF korpus maha lihvida, et pääseda ligi helihargi haaradele. Ühe haara külge liimitakse AFM konsool koos teravikuga. QTF pannakse võnkuma elektrilise signaaliga resonantssagedusel, mis on võimalik tänu kvartsile omasele piezoelektrilisele efektile. Sellise süsteemi omavõnkesagedus ja -amplituud sõltuvad teravikule mõjuvast koormusest. See võimaldab mõõta QTF-le mõjuvaid jõudusid, registreerides amplituudimuutused katse käigus. Sõltuvalt sellest, kuidas teravik on liimitud QTF külge, on võimalik töötada normaalrežiimis, kus QTF võngub risti pinnaga ja lateraalrežiimis, kus QTF võngub pinnaga paralleelselt. Normaalrežiimis on kergem teravikku õigel kõrgusel hoida, kuid saadavate jõuandmete tõlgendamine on raskem ostsilleerimissuuna ja teraviku liikumissuuna erinevuse tõttu. Lateraalrežiimis on tulemuste tõlgendamine lihtsam, kuid teraviku hoidmine konstantsel kõrgusel on palju keerulisem. QTF'ilt tulevat signaali võimendatakse Lock-in võimendiga SR830 Stanford Research Systems (joonis 13).



Joonis 9. Pildid kommertsiaalsetest QTF'idest. Vasakpoolsel on heliharki kaitsev korpus maha lihvitud.



Joonis 13. Elektriskeem QTF-ist koos võimendi ja signaali registreeriva analoog-digitaal muunduriga.

## Teravik

QTF külge võib liimida erinevaid teravikke. Nende valik sõltub nii teraviku kui ka katseobjektide omadustest. Üheks võimaluseks on kergesti valmistatav volframteravik, mida saab peenikese volframtraadi elektrokeemilisel söövitamisel [38]. Teine võimalik teraviku valik on AFM teravik, mis on omaduste poolest jäigem ja millel on tootja poolt garanteeritud teravus, kuid kuna seda ei saa ise valmistada, on see ka tunduvalt kallim. Jõumõõtmiste puhul kasutati QTF-i külge liimitud volfram- kui ka AFM-teravikke. Kõrglahusega piltide võtmisel kasutati manipuleerimiseks AFM teravikku.

## 4.2. Katseobjektide kirjeldus

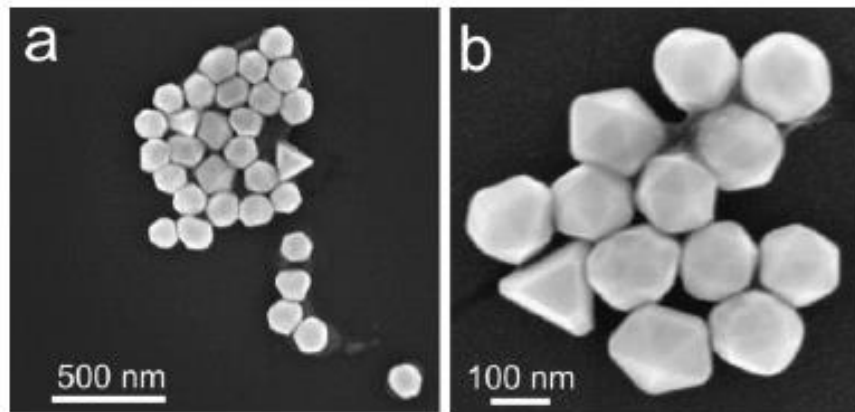
Käesoleva töö raames manipuleeriti erinevaid osakesi, mida võib jagada kahte rühma. Esiteks olid nanoosakesed, mille hulka kuulusid Au hulktahulised osakesed ja Ag sfääri-laadse morfoloogiaga osakesed. Teine rühm on Ag osakesed, mida kutsutakse nanohantliks, kuna need koosnevad ühest nanotraadist, mille kummaski otasas on üks sfääri-laadne nanoosake, meenutades hantlit.

### 4.2.1. Nanoosakesed

#### 4.2.1.1. Kulla nanoosakesed

Katsetes kasutatud hulktahulised Au osakesed osteti BBI *Solutions*'ist nominaalmõõduga 150 nm. Osakestel on selgelt defineeritud tahud ja SEM piltidelt on võimalik eristada mitmeid erinevaid osakeste morfoloogiaid nagu tetraeeder, pentagonaalne

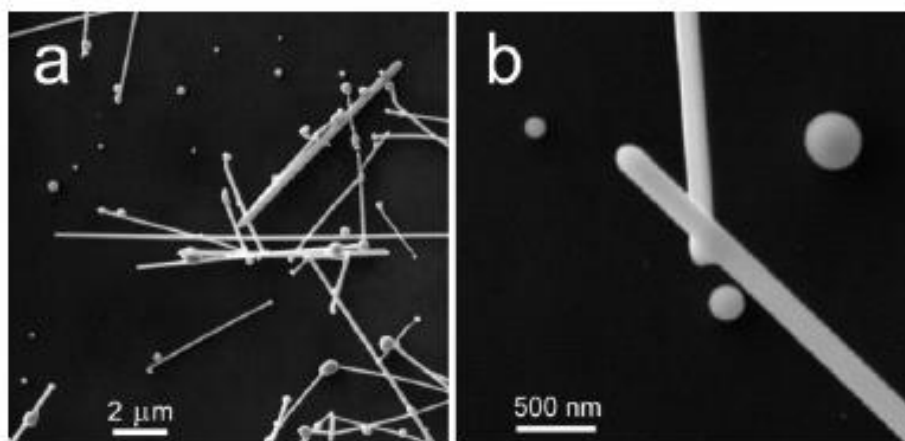
dipüramiid ja ikosaeeder (joonis 14). Nendel osakestel on atomaarselt siledad pinnad, mille pindala on kergesti arvutatav teades osakeste mõõtu ja geomeetriat. Lahuses olevad osakesed kanti süstlaga ränioksiid alusele ja lõõmutati enne manipuleerimist temperatuuril 500°C 1h surfaktantide eemaldamiseks.



Joonis 10. SEM pilt hulktahulistest Au nanoosakestest. Pildilt on võimalik eristada pentagoonaalset dipüramiidi, ikosaeerdilisi ja tetraeedrilisi morfoloogiaid [Vlassov et al, 2011].

#### 4.2.1.2. Hõbeda nanoosakesed

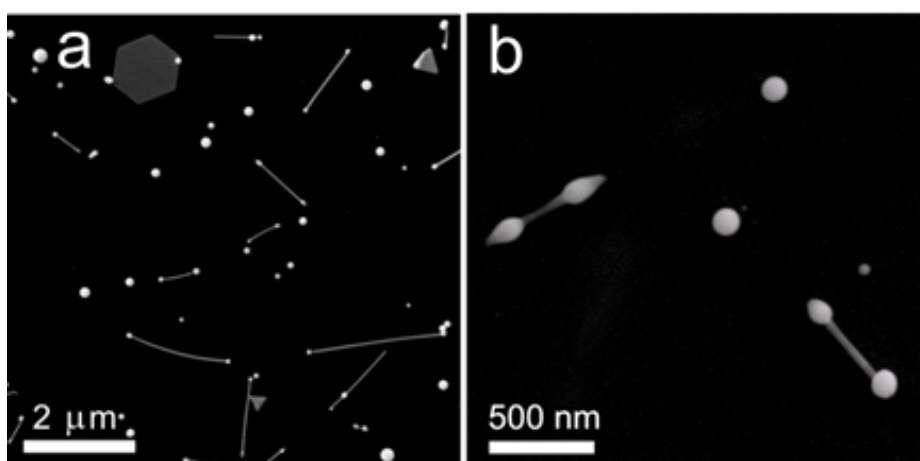
Pentagonaalsed Ag nanotraadid nominaaldiameetriga 120nm osteti firmast Blue nano. Järgenvolt sulatati neid osaliselt 532nm Expla NL200 laseriga Riias ja kanti ränioksiid alusele. Traadid hakkasid sulama otstest seal asuvate elektrivälja jaotuse maksimumide tõttu [39]. Tulemuseks olid Ag osakesed, mille morfoloogia sõltub laseri töötingimustest (joonis 15). Madala laserienergiaga moodustavad struktuurid, millest tuleb juttu nanohantlite peatükis. Kõrge laserienergiaga sulas nanotraat kas osaliselt või täielikult ümarateks nanoosakesteks Rayleigh-Plateau ebastabiilsuse tõttu [40]. Sulamismehhanismi seletamiseks on 2 teooriat. Esimesel juhul hüppab sulanud nanostruktuur pinnalt lahti, kõvastub ja maandub tahke osakesena tagasi pinnale [41]. Sellel juhul on osakese kuju sfääri-laadne. Teine võimalus on, et osakesed sulavad laseri mõjul ainult hetkeks ja kõvastuvad moodustades tardunud tilgad pinnale. Saadud osakese morfoloogia sõltub pinna ja tilga vahelisest märgamisnurgast ning enamasti moodustub trimmitud sfäär. Seda mehhanismi nimetati tardunud tilga mudeliks ning seda kasutati hiljem Ag nanoosakeste ja nanohantlite kontaktpindalade ja staatliste hõõrdejõudude modelleerimiseks.



Joonis 11. SEM pilt osaliselt sulanud pentagonaalsetest Ag nanotraatidest.

#### 4.2.2. Nanohantlid

Nanohantlid valmistati samadest Ag nanotraatidest millest Ag sfääridki. Neid saab sulatades nanotraate madalamate laserienergiatega. Struktuurilt on nanohantlid kaks ümarat nanoosakest, mis on omavahel nanotraadiga ühendatud (joonis 16). Sõltuvalt osakestevahelise nanotraadi pikkusest võib hantel olla kontaktis substraadiga nii keskelt kui otstest pika traadi korral ja ainult otstest lühikese traadi korral. Kuna viimasel juhul on kontaktpindala väga väike, on tegemist väga sobilike objektidega nanomanipuleerimiseks. Lisaks võimaldab nende kuju vahet teha libisemise, veeremise ja ühe punkti ümber pöörlemise vahel.



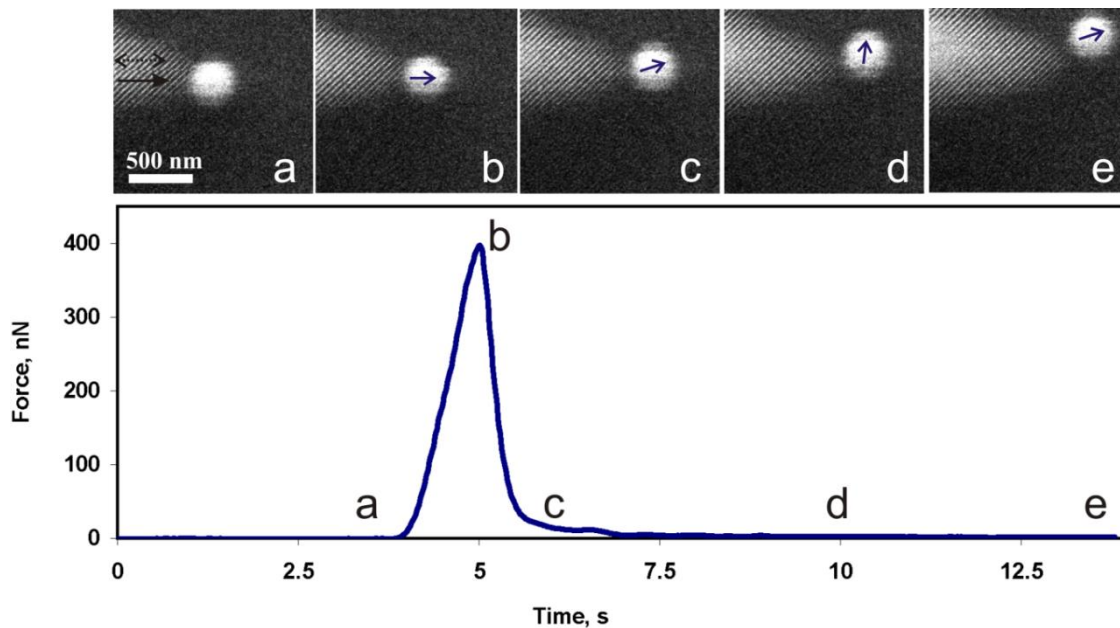
Joonis 12. SEM pildid Ag pentagonaalsete nanotraatide sulamisel moodustunud nanohantlitest. Pildil b on näha, et nanohantlite otsad võivad olla sfääri-laadsed või ovaalsed.

### **4.3. Nanostruktuuride manipuleerimiskatsete kirjeldus**

Järgneb ülevaade erinevate nanostruktuuride manipuleerimiskatsete teostamisest, kirjeldus tüüpilisest manipuleerimiskatsesest ja katsete käigus täheldatud iseärasustest.

#### **4.3.1. Nanoosakeste manipuleerimine**

Kõik individuaalsed nanoosakeste manipuleerimised algasid esialgse tõukega samm-reziimis, et ületada ajaga kasvavat adhesioonijõudu [42]. Sellele järgneb teraviku positsioneerimine osakese juurde ja teravikku hakatakse liigutama osakese suunas, et selle positsiooni muuta. Samas toimub ka jõu mõõtmine manipulaator SmarAct skaneerimisreziimis. Jõumõõtmistega manipulatsiooni käigus liigub teravik paralleelselt substraadi pinnaga sirget trajektoori pidi. Pärast manipuleerimise lõppu tõmmati teravik kiire liigutusega osakesest eemale, et vältida nende omavahelist kinnijäämist. Eksperimentide käigus ostisilleerus QTF nii manipuleerimise suunaga risti kui ka samas suunas manipuleerimise suunaga. Tüüpilist manipuleerimist koos jõumõõtmisega on näha joonisel 17. Piirkond a-b vastab teraviku lähenemisele osakesele. Jõukõvera kasv piirkonna b juures on põhjustatud teraviku ja osakese vahelisest interaktsioonist ning maksimaalne väärtus punktis b vastab staatilisele jõule pinna ja osakese vahel, mida on tarvis ületada osakese liigutamiseks. Kui maksimum on ületatud, teeb osake väikse hüppe, vabastades teraviku lähendades omandatud potentsiaalse energia. Piirkonnas c-e liigub osake ühtlaselt, kineetilise hõõrdejõu väärtusega mõned nanonewtonid, mis on kooskõlas varasemate tulemustega [43] [44], mille kohaselt on kineetiline hõõrdejõud kaduvväike vaakumis. Oluline oli katkestamatu liikumine, kuna ka lühikese paigalseismise järel hakkasid nanoosakesed tugevasti pinna külge jääma. Katsete kulg oli analoogne nii kulla- kui ka hõbedaosakeste korral.

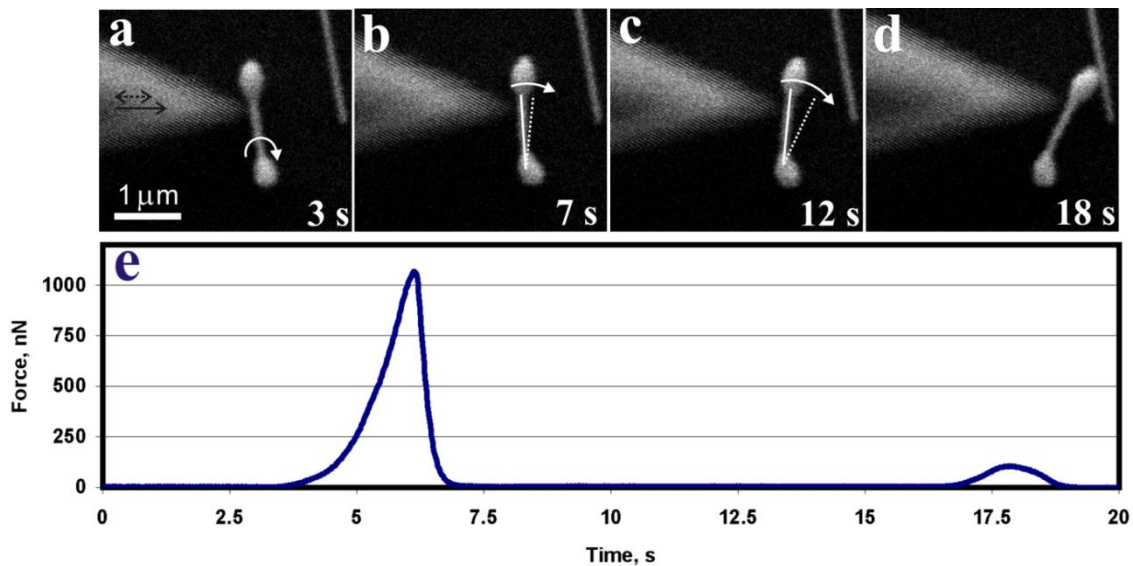


Joonis 13. Ülemisel pildireal on võimalik näha SEM pildiseeriat Ag nanoosakestest manipuleerimise käigus. Must pidevjoon tähistab teraviku liikumise suunda ja must katkendjoon teraviku võnkumise suunda. Sinine nool näitab nanoosakese liikumise suunda. Alumisel graafikul on võimalik näha QTF-sensoriga registreeritud tüüpilist jõukõverat.

Hõbedaosakeste korral võeti kõrge lahutusega pildid FEI Helios Nanolab SEM sees, kus manipulaatoriks oli Kleindiek MM3A-EM. Osake tõugati oma kohalt lahti ja Ag korral jäi sellest ränioksiid alusele maha jälg, mille alusel oli võimalik kontaktpindala arvutada

### 4.3.2. Nanohantlite manipuleerimine

Nanohantlite katsed algasid sarnaselt Ag ja Au osakestega tehtud katsetega esmalt nanohantli lahtitõukamisega ühe kiire järsu manipulaatori liigutusega, et vähendada aja jooksul suurenenud adhesiooni pinna ja nanohantli vahel. Teravik asus poole nanohantli kõrgusel. Tüüpiliselt hakkas nanohantel manipuleerimise käigus pöörlema ühe oma otsa ümber. Natukene harvemini esines veeremist ligilähedasel  $90^\circ$  võrra ja veeremist üle pika maa täheldati harva. Samuti olid harvad olukorrad, kus staatiline hõõrdejõud nanohantli ja pinna vahel oli nii suur, et osake murdis kohalt nihkumise asemel. Tüüpilist eksperimenti on võimalik näha joonisel 18. Pärast staatilise hõõrdejõu ületamist veeres nanohantel  $90^\circ$  kraadi võrra (piirkond a-b). Sellele järgnes pöörlemine ümber ühe otsa niikaua, kui nanohantel tabas lähedal olevat nanotraati c-d. Pöörlemise käigus on kineetiline hõõrdjõud väiksem sensori detekteerimisvõimest.



Joonis 14. Ülemisel pildireal on võimalik näha SEM pilte nanohantli manipuleerimisest. Must pidevjoon näitab teraviku liikumise suunda, must katkendjoon näitab teraviku võnkumise suunda. Valge nool tähistab nanohantli liikumise suunda.

Sarnaselt Au ja Ag osakestega tehtud katsetega, võeti ka nanohantlistest kõrglahutusega pilte nihkumisjärgsete jälgede vaatlemiseks ning staatilise hõõrdejõu arvutamiseks.

Et kontrollida eeldust jälje pindala suuruse ja kontaktpindala proportsionaalsuse kohta, manipuleeriti töötlemata Ag nanotraati, mis on pentagonaalse ristlõikega [45]. Oli võimalik näha traadist jäänud jälje pindala kokkulangemist traadi ühe külje pindalaga.

## 5. Tulemused ja diskusioon

Selles peatükis antakse ülevaade andmete töötlustest ning esitatakse eksperimentide käigus mõõdetud ja katseandmetest arvatud tulemused. Alalõigus diskusioon arutletakse katsetest selgunud huvitavamaid tulemusi.

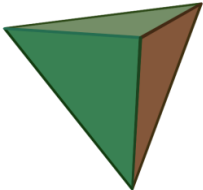
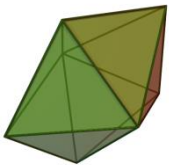
### 5.1. Andmete töötlus


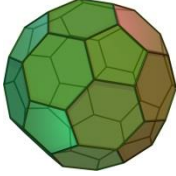
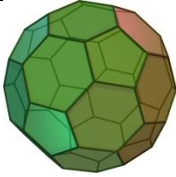
Järgenvalt kirjeldatakse, mis meetodil arvutati hõrdejõud Tescan SEM sees tehtud jõumõõtmistega katsetest saadud andmetest ning kuidas arvutati hõrdejõud kõrglahutusega SEM katsetest saadud piltidest.

#### 5.1.1. Kontaktpindalade määramine

##### 5.1.1.1. Kulla kontaktpindala määramine

Hulktahuliste Au nanoosakeste puhul saab nende kontaktpindalaks lugeda nende ühe tahu pindala. Kõrglahutusega SEM-is tuvastatud erinevaid osakese morfoloogiaid ja nendele vastavad ühe tahu pindala valemid on antud tabelis 1.

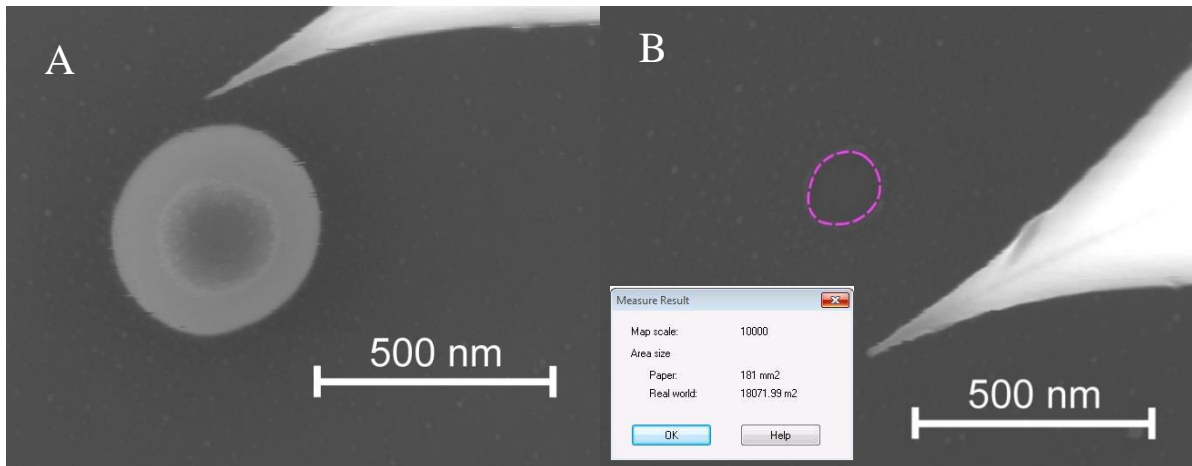
 <p>Tetraeder</p>	$A = \frac{3\sqrt{3}d^2}{8}$ <p>d – tetraeederi kõrgus</p>
 <p>Pentagonaalne dipüramiid</p>	$A = \frac{\sqrt{3}d^2}{4(\cos(18^\circ) + \cos(54^\circ))}$ <p>d – kaugus osakese tipust vastaskülje keskpunktini osakese ristlõikel mööda kahe püramiidi eralduspinda</p>

 <p>Ikosaeeder</p>	$A = \frac{8\sqrt{3}d^2}{4(13 + 4\sqrt{5})}$ <p>d – kaugus kahe vastasserva keskpunktide vahel</p>
 <p>Trimmitud ikosaeeder pentagonaalne tahk</p>	$A_p = \frac{d^2 \sqrt{\frac{2\sqrt{5}}{5} + 1}}{\frac{41\sqrt{5}}{10} + \frac{25}{2}}$ <p>d – kaugus kahe pentagonaalse tahu vahel osakese vastaskülgedel</p>
 <p>Trimmitud ikosaeeder heksagonaalne tahk</p>	$A_h = \frac{3\sqrt{3}d^2}{2\left(\frac{41\sqrt{5}}{10} + \frac{25}{5}\right)}$ <p>d – kaugus kahe pentagonaalse tahu vahel osakese vastaskülgedel</p>

Tabel 1. Ülevaade erinevatest Au osakeste geometriatest ja nende tahkude pindalade arvutamise valeimid.

### 5.1.1.2. Hõbeda kontaktpindala määramine

Kõrglahutusega mikroskoobi piltidest jõu arvutamiseks on vaja teada maha jäänud jälje pindala. Kuna jälje pindala ei olnud enamasti ringikujuline, vaid defineerimata geometriaga kujund, siis ei saanud pindala arvutamiseks kasutada tavalist ringi pindala valemit. Vastasel korral oleks jõudusid osakese ja pinna vahel valesti hinnatud. Pindala leidmiseks kasutati kartograafia tarkvara OCAD 9. See võimaldas ära märkida ebamäärasega kujuga jälje kontuurjoone ja programm suudab sellise kinnise joonega määratud ala pindala määrata. Vastavalt alalõigus 4.3.2 kirjeldatud pentagonaalsete hõbedananotraatidega tehtud katsetele, tuleb Ag osakesest jäänud jälje pindalaks lugeda joonisel 19b olevat punktiiriga piiritletud ala.

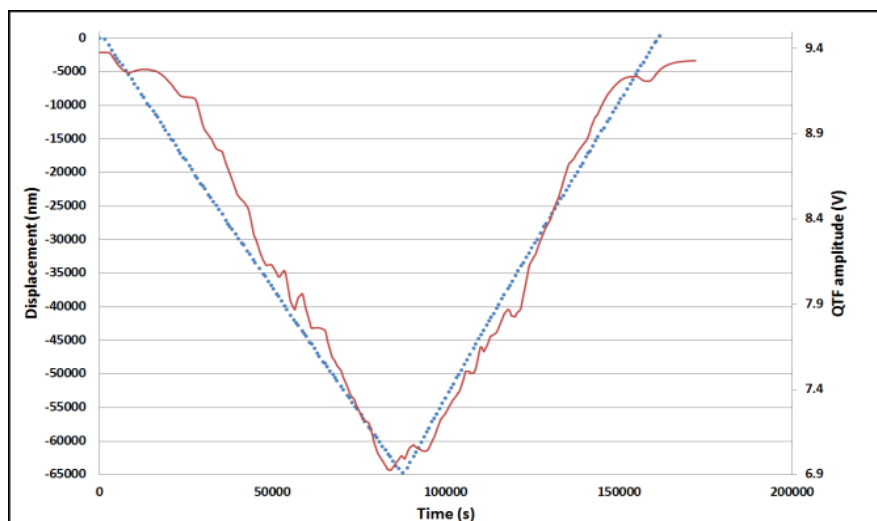


Joonis 15. Programmiga Ocad 9 töödeldud SEM pildid. Pildil A on näha nanoosakest enne manipuleerimist. Pildil B on nanoosakese manipuleerimisest järele jäänud jälg, millele on ümber tõmmatud punktiir, mis piiritleb jälje pindala. Lisatud on pindala arvutamise aken. Programmi antud  $1 \text{ m}^2$  on kalibreeritud  $1 \text{ nm}^2$ -le.

### 5.1.2. Jõu arvutamine

#### Jõumõõtmiste sensori kalibreerimine ja jõu arvutamine

Jõumõõtmistega katse väljundiks on andmejada, mis sisaldab infot QTF jõusensori võnkeamplituudi muutumise kohta ajas. Et saada amplituudi muutusest staatilised hõõrdejõud, tuleb jõusensor kalibreerida teadaoleva jõukonstandiga objekti suhtes, mis käesoleva töö puhul on kontaktmoodi AFM konsool, mis on eelevalt kalibreeritud soojusliku fluktuatsioonide meetodil [46]. Jõusensori kalibreerimiseks kinnitatakse see manipulaatori külge ja surutakse sammreziimis referentskonsooli vastu, registreerides nii QTF-i nihet kui ka võnkeamplituudi (joonis 20). Referentskonsooli poolt jõusensorile avaldatud jõud arvutatakse korrutades omavahel konsooli nihet ja jõukonstanti. Kalibreerimise tulemuseks on seos, kuidas sõltub jõud konkreetse sensori amplituudist, mis omakorda võimaldab katseandmetest arvutada hõõrdejõud.



Joonis 20. Kalibreerimise käigus registreeritud QTF-i amplituud ja asukoha nihe.

### Kontaktpindala järgi hõõrdejõu arvutamine

Järele jäänud jälje pindalast, mille kohta on eeldatud, et see on proportsionaalne kontaktpindalaga, on võimalik arvutada maksimaalset staatilist hõõrdejõudu, mida on tarvis ületada, et osakest liigutada:

$$F = \tau * A, \quad (23)$$

kus  $A$  on jälje pindala ja  $\tau$  on piirpindade nihkedeformatsiooni tugevus, mis on maksimaalne nihkepinge, mida saab osakesele rakendada enne kui ta nihkub substraadil. Seda on võimalik arvutada valemist

$$\tau = \frac{G^*}{Z} \quad (24)$$

kus  $Z$  on empiiriline koefitsent, mis sõltub materjalidest ja on 5-e ning 30-e vahel [47].  $G^*$  on ühendnihkemoodul

$$G^* = \left[ \frac{2-\nu_1}{G_1} + \frac{2-\nu_2}{G_2} \right]^{-1} \quad (25)$$

kus  $\nu$  on Poissoni koefitsent ja  $G$  on nihkedeformatsioonimoodul.

### 5.1.3. Tardunud tilga mudel

Ag katseandmete võrdlemiseks teoreetiliste väärtustega kasutati kahte erinevat mudelit. Esimene neist on peatükis 3.4.3.2 tutvustatud DMT mudel. Teiseks on FDM, mille kohaselt arvutatakse kontaktpindala lõigates sfääri pinnaga järgneva valemi järgi:

$$A = R_e^2 \sin^2 \theta, \quad (26)$$

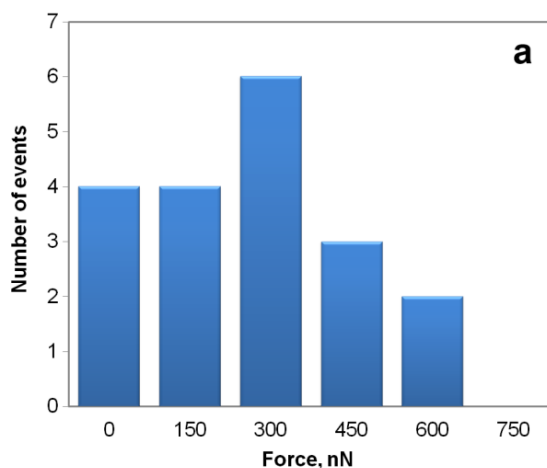
kus  $R_e$  on nanoosakese risti olevate raadiuste geomeetiline keskmine ja  $\theta$  on  $\text{SiO}_2$  ja Ag piirpinna märgamisnurk.

## 5.2. Tulemused

### 5.2.1. Nanoosakesed

#### 5.2.1.1. Kullaosakesed

Katsetes manipuleeritud 19 hulktahulise Au osakeste liigutamiseks tarviliku staatilise hõõrdejõu jaotust on võimalik näha joonisel 21. Tüüpiliselt jäi staatiline hõõrdejõud 50 ja 750 nN vahele.



Joonis 21. Au osakeste liigutamiseks tarviliku staatilise jõu jaotus.

Hulktahuliste Au osakeste erinevate pindade pindala arvutamise tulemused lähtuvalt nende geomeetriast ja nominaalraadiusest on antud tabelis 2.

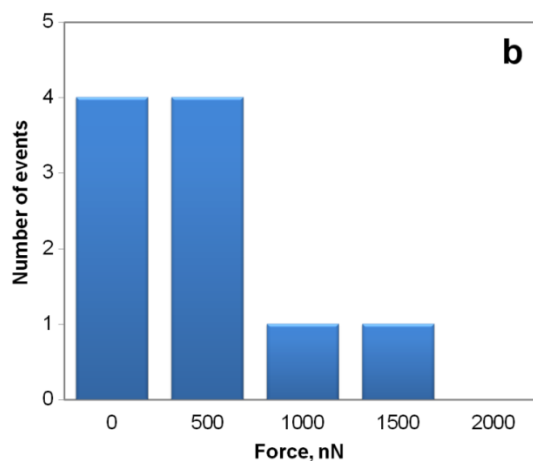
Kuju	Kontaktpindala $\text{nm}^2$	Staatiline hõõrdejõud nN
Tetraeeder	9473	2768
Pentagonaalne dipüramiid	3652	1038
Trimmitud ikosaeeder heksagonaalne tahk	3474	987
Ikosaeeder	2693	765
Trimmitud ikosaeeder pentagonaalne tahk	2301	654

Tabel 2. Arvutatud kontaktpindalad ja staatilise hõõrdejõu väärtused 150nm nominaalmõõduga Au nanoosakeste jaoks sõltuvalt osakese kujust.

Kuna jõumõõtmisteks kasutatav Tescan SEM lahutus ei olnud piisav manipuleeritava osakese geomeetria eristamiseks, siis ei olnud võimalik katse käigus tuvastada osakese kuju. Seetõttu tuli pärast katset võrrelda mõõdetud staatilist hõõrdejõudu ja osakese geomeetria põhjal arvutatud staatilise hõõrdejõu väärtusi. Vastavalt tabel 2 ja joonis 21 andmetele on enamik manipuleeritud osakestest kas ikosaeedrilise või trimmitud ikosaeedrilise kujuga.

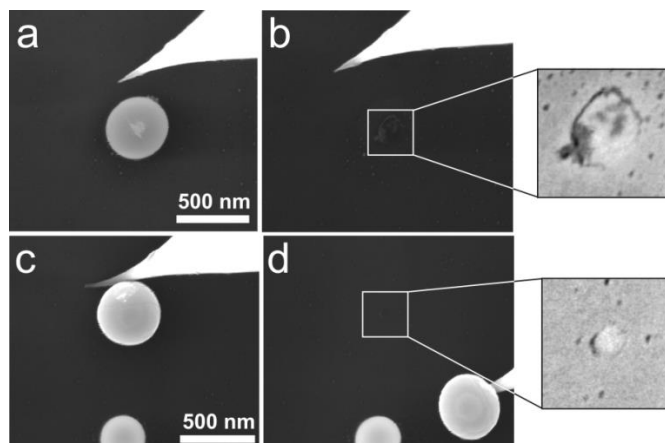
### 5.2.1.2. Hõbedaosakesed

Katsete käigus teostati jõumõõtmised 10 Ag sfääri-laadsele nanoosakesele. Nende liigutamiseks oli tarvis ületada staatilisi hõõrdejõudusid vahemikus 130-1880 nN. Hõõrdejõu jaotust Ag osakeste jaoks on võimalik näha joonisel 22.



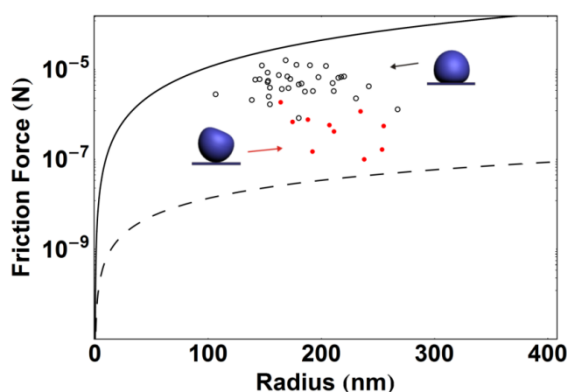
Joonis 16. Ag osakeste liigutamiseks tarviliku staatilise jõu jaotus. X-teljel on staatiline hõõrdejõud, y-teljel on õnnestunud katsete arv vastava jõu väärtusega.

Täiendavalt mõõdeti kõrglahutusega SEM'is 33 Ag osakesel pärast manipuleerimist järele jäänud jälje kontaktpindala. Nagu eelnevalt mainitud, on Ag osakeste kontaktpindala arvutamiseks kaks meetodit – DMT mudel ja tardunud tilga mudel. Joonisel 23b vastavalt paikneb osake enne manipuleerimist tardunud tilga mudelist tuleneva lameda külje peal. Sellepärast on esmasel manipuleerimisel staatilise hõõrdejõu väärtus kõrge. Sama osakese teistkordsel manipuleerimisel on järele jäänud jälje pindala väiksem, nagu on näha joonisel 23d. Sel juhul paikneb osake oma ümaral serval ja kontaktpindala tuleb arvutada kasutades DMT mudelit. Saab järeldada, et osake on veeremisel liikunud ühest asendist teise.



Joonis 17. a) Osake enne esmast manipuleerimist. b) Osakese jälg pärast esmast manipuleerimist. c) Osake enne teist manipuleerimist. d) Osakese jälg pärast teist manipuleerimist.

Kahel eri meetodil saadud staatilise hõõrdejõu tulemused Ag osakestele on antud joonisel 23.

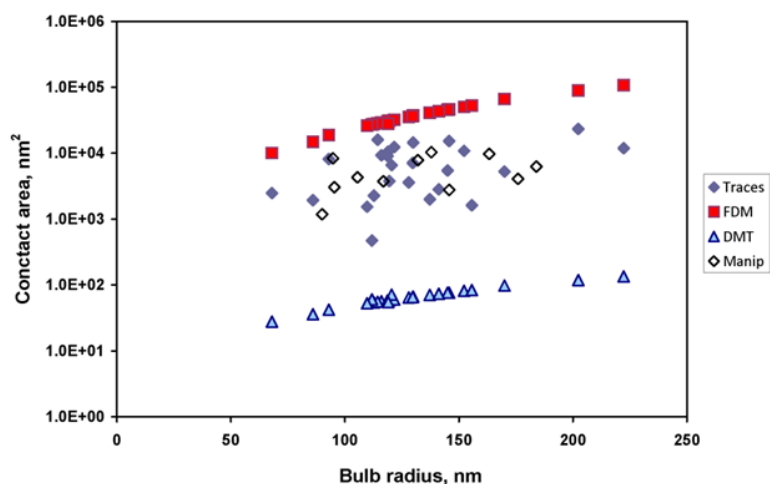


Joonis 18. Räni substraadil olevate Ag osakeste staatilise hõõrdejõu väärtuse sõltuvus osakese raadiusest. Eksperimentaalselt jõusensoriga mõõdetud väärtused on punase täpiga, osakese manipuleerimisest jäänud jälje mõõtmisel saadud staatilise hõõrdejõu väärtused on musta rõngaga. DMT mudeliga arvatud teoreetilised hõõrdejõu väärtused on musta katkendjoonega ja tilga mudeliga arvatud väärtused on musta pidavjoonega.

Joonisel 24 on võimalik näha, et jõusensoriga mõõdetud staatilise hõõrdejõud väärtused on reeglina väiksemad kui pindalast arvatud jõuväärtused. See on tingitud katse läbiviimise meetodikast. Jõumõõtmistel lükati osake esmalt pinna küljest lahti ja jõu registreerimise alustamiseks kulus pärast seda mõni minut. Selle aja jooksul jäid Ag osakesed uuesti substraadi külge kinni, kuid kontaktkvananemine ei ole piisavalt kiire protsess, et osake saaks võrreldes varajasemaga sama tugevasti pinna külge jääda. Jälje pindala mõõtmise katses lükati osake lihtsalt oma koha pealt ära ja võeti pilt. Mõnda osakest lükati ka korduvalt. Esmase liigutamise järel arvatud staatilised hõõrdejõud on suurusjärgu võrra suuremad kui teistkordse liigutamise järel arvatud jõud.

## 5.2.2. Nanohantlid

Jõumõõtmised teostati 10 nanohantlile. Mõõdetud staatilise hõõrdejõu väärtused jäid 200 ja 1750 nN vahele. Lisaks jõumõõtmistele uuriti ka 24 nanohantli liigutamisel järele jäänud jälgede pindalaid kõrglahutusega SEM'is. Jooniselt 25 on näha, et nanohantlite puhul on kokkulangevus kahel meetodil määratud staatiliste hõõrdejõudude vahel parem kui Ag nanoosakeste juures ja tulemused on lähemal tardunud tilga mudeli järgi arvutatud tulemustele. See tähendab, et enamik nanohantleid hakkas katse käigus pöörlema ühe otsa ümber või nad libisesid manipuleerimise käigus.



Joonis 195. Ag nanohantlite kontaktpindala jaotuse sõltuvalt otsa raadiusest. Valged nelinugad on jõumõõtmiste tulemused, lillad nelinurgad on jäljest arvutatud pindalad. Punased ruudud on toereetilised kontaktpindala väärtused arvutatud tardunud tilga mudeliga ja sinised kolmanurgad on arvutatud kasutades DMT mudelit.

## 5.3. Diskussioon

### Manipuleerimise järel alusele jäänud kontaktpindala jäljed

Nii Ag nanoosakeste kui ka nanohantlite puhul mõõdeti nende liigutamisest järele jäänud jälje pindala. Jälje jäämise põhjused ei ole hetkel veel täiesti selged. Jäljed võivad olla manipuleerimise käigus aluse pinna peale jäänud Ag. See tähendab, et adhesioon Ag osakese ja pinna vahel on tugevam kui kohesioon Ag osakese sees. Jäljed võivad endast kujutada ka alusele kontakti tõttu tekkinud deformatsiooni. Kontaktmehaanikast on teada, et igasuguse

kontaktiga kaasneb ja kontaktala deformatsioon. Kui see on mitteelastne, siis deformatsioon ei taastu ja see võib SEM-is vaadates deformeerimata pinnast eristatav olla. Viimane teooria jälje tekkimise põhjuseks on keemilised reaktsioonid Ag ja substraadiks oleva SiO<sub>2</sub> aluse vahel.

Samas, katsetes oli näha, et erinevalt Ag-st, ei jäta Au osakesed pärast manipuleerimist nähtavat jälge alusele. Kuna Au nihkedeformatsiooni moodul on väiksem Ag omast, siis peaks pigem Au osakekestest tükid substraadi külge jääma manipuleerimise käigus. See viitab sellele, et jälgede põhjus ei ole aine välise adhesiooni suurem väärtus sisemisest kohesioonist. Au-st ei pruugi jääda jälge selle tõttu, et Au Young'i moodul on väiksem Ag Young'i moodulist. See tähendab, et kontaktil SiO<sub>2</sub> alusega deformeerub Au kergemini kui Ag, mille tagajärjel Au korral deformeerub alus vähem. Seetõttu ei pruugi SiO<sub>2</sub> alusele jälge jääda. Viimane põhjus, miks Au puhul ei jää jälge substraadile võib olla seotud Au keemilise inertsusega. Võrreldes Ag-ga on Au keemiliselt passiivsem aine, mistõttu on selle reageerimine substraadiga vähemtõenäoline. Seletuse andmiseks küsimusele, miks Ag puhul jääb jälg substraadile ja Au puhul mitte oleks vaja läbi viia täiendavaid katseid erinevate osakestega, millel on erinevad nihkedeformatsiooni moodulid, Young'i moodulid ja keemilised aktiivsused.

### **Staatilise ja kineetilise hõõrdejõu erinevusest**

Sarnaselt eelnevate tulemustega oli läbiviidud katsetes näha suuri erinevusi kineetiliste ja staatiliste hõõrdejõudude vahel. Osakese pikaajalisel kontaktil substraadiga esineb kontaktvananemise nähtus, mille käigus kontaktpindala suureneb aja jooksul. Pindala kasv võib olla põhjustatud osakeste difusioonist materjalide piirpinnal, kuna nanoobjektide välised pinnakihid on „vedelas“ olekus. Difusioon võib manipuleerimise käigus olla mõjutatud ka elektronkiire poolt. Samuti on võimalik, et kontaktpindala suurenemine on põhjustatud kontaktis olevate materjaliosade deformatsioonist. Kontaktalale koondunud mehhaanilised pinged võivad põhjustada materjalides roomavust, mille tagajärjel suureneb kontaktpindala. Täiendavalt võib kontaktpindala suurenemist põhjustada süsteemi püüdlus saavutada võimalikult madalad pinnaenergiad. Selle tagajärjel vähendatakse süsteemi kogupindala, luues osakese ja substraadi vahel suurem kontaktpindala.

## **Osakese asend pinnal**

Käesolevas töös on eeldatud, et hulkta huliste Au osakeste korral on kontakt pinna ja osakese vahel defineeritud tema tahuga. Denisyuk et al. avaldasid artikli [48], kus nad tõstsid osakesi ühest kohast teise kasutades manipulaatorit ja SEM sees olevat elektrivälja. Nende väitel, võib osake paikneda ka kas serval või isegi tipul. Käesoleva töö käigus nähtud pinnajõudude mõju järgi osakesele ja Ag puhul jäänud kontaktpindala jälgede järgi tundub nende väide kaheldavana. Kui osake seisab tipul, siis esinevad tugevad adhesioonijõud osakese tahkude ja aluse vahel, mis peaksid osakese ühe tahu vastu pinda tõmbama. Tehtud magistr töö raames ei vaadeldud elektrostaatika mõju, seega ei saa esitatud väidet ei ümber lükata ega kinnitada, kuid Denisyuk et al. avaldatud artikli põhjal võib elektrostaatika uurimine tulevastes hõõrdejõu määramise katsetes anda huvitavaid tulemusi.

## **Kullamorfoloogia muutus**

Pärast lõõmutamist võis Au osakeste korral täheldada servade ümardumist, vaatamata nende lõõmutamisel nende sulamistemperatuurist madalamal temperatuuril. On teada, et nanoosakeste sulamistemperatuur väheneb koos nende mõõtmete vähenemisega [49]. Samuti võib osakese sulamist põhjustada SEM'i elektronkiir, millega osakest kiiritades antakse viimasele suurtes kogustes energiat. Osakeste servade osalise sulamise tõttu võivad tabelis 1 antud maksimaalsed staatilise hõõrdejõu väärtused olla ülehinnatud tegelikest katse käigus mõõdetud hõõrdejõu väärtustest.

## **Hõbedast nanohantlite tulemustst**

Ag nanohantlite korral oli eksperimentaalselt mõõdetud tulemustel hea kokkulangevus FDM meetodil arvatud teoreetiliste väärtustega, kuid toereetilised väärtused on mõnevõrra suuremad eksperimentaalsetest. Selle üheks põhjuseks võib olla Ag nanohantli sfääri-laadse otsa kuju suurest erinevusest ideaalsest sfääril. Teine variant on, et pärast sulamist tardub tilk enne, kui ta on saavutanud oma energeetiliselt kõige soodsama kuju. Viimane seletus on, et Ag nanotilga märgumisnurk  $\text{SiO}_2$ -l on suurem kui makroskoopilisel Ag-l. Vastavalt eksperimentaalsetele väärtustele võib märgumisnurk olla 135-150° vahel.

## **SEM sees manipuleerimise puudustest**

Manipuleerimiskatsete läbiviimisega SEM sees kaasnevad ka mõned puudused. Kõik katseobjektid peavad olema vaakumsõbralikud, et nad rikuks võimalikult vähe vaakumit SEM kambri sees. Samuti peavad kõik objektid olema ka vaakumkindlad, et nende omadused vaakumi sees oluliselt ei muutuks. Kõik katseobjektid peavad olema voolu juhtivad ja mitte-magneetilised, kuna vastasel korral väheneb SEM pildi kvaliteet või ei olegi võimalik pilti saada.

## **Elektronkiire mõjust katsele**

Nagu eelnevalt mainitud, võib elektronkiir põhjustada osakeste osalist sulamist ja seega ka morfoloogia muutust. Sarnaselt võib elektronkiir mõjutada ka substraati. Samuti võib elektronkiir põhjustada nanostruktuuride ja aluse laadumist. Denisjuk et al. töös demonstreeriti osakeste manipuleerimist elektronkiire poolt põhjustatud elektrostaatiliste väljade abil. Kuna elektrostaatilise tõmbejõu ja adhesioonist tingitud tõmbejõu vahel eristamine ei ole triviaalne küsimus, tuleks tulevikus uurida ka elektrostaatika mõju SEM-is manipuleerimisel.

SEM kambris on ka vaakumi korral mõningad soovimatud osakesed. Elektronkiir võib põhjustada nende osakeste depositsiooni alusele ja alusel olevatele struktuuridele. Kuigi tegemist on ühe uudse sadestusmeetodiga [50], on see protsess SEM sees soovimatu ja võib mõjutada triboloogiliste katsete tulemusi.

## **Mõõtemääramatus**

Tehtud magistritöö raames ei ole arvatatud katseandmetele mõõtemääramatusi. See on jäetud tegemata katseandmete väga suure hajuvuse tõttu põhjustel, mida on raske arvesse võtta kuna hajuvuse iseloom ei ole täiesti selge. Kuna katseseadmete täpsuste arvesse võtmine on aeganõudev protsess ja nende panus kogu määramatusesse, arvestades suurt hajumist on kaduvväike, ei pööratud selles töös määramatusesele suurt tähelepanu.

## Tänuavaldused

Soovin tänada oma juhendajat Dr. Sergei Vlassovit ja samuti oma kolleege Dr Boris Polyakovi, Dr Leonid Dorogoni, Dr Rünno Lõhmust, Dr Ilmar Kinki, Dr Ants Lõhmust, Dr Jelena Butikovat, Mikk Antsovit ja Natalia Novoselskat nende abi eest eksperimentide läbiviimisel ja teoreetiliste mudelite koostamisel ning nende rakendamisel.

Selle töö teostamist toetas ESF projekt number 2013/0202/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/010 ja EU läbi ERDF (Centre of Excellence “Mesosystems: Theory and Applications”, TK114). Tööd toetas osaliselt ka COST Action MP1303 ja ETF grandid 8420, 9007, Estonian Nanotechnology Competence Centre (EU29996), ERDF “TRIBOFILM” 3.2.1101.12-0028, “IRGLASS” 3.2.1101.12-0027, “Nano-Com” 3.2.1101.12-0010.

## Kokkuvõte

Hõõrdejõu seadused nanotasemel erinevad oluliselt makrotasemel hõõrdejõu seadustest. Käesolevas töös keskenduti hõõrdejõudude ja kontaktpindala vaheliste seoste uurimisele erineva morfoloogiaga nanoosakeste näitel.

SEM sees manipuleeriti hulktahulisi Au nanoosakesi, sfääri-laadseid Ag nanoosakesi ja uudseid Ag nanohantleid, mis koosnevad kahest sfääri-laadsest tipust, mida ühendab keskelt Ag nanotraat. Au ja Ag osakeste puhul käitusid katseobjektid manipuleerimise käigus analoogselt, Ag nanohantlite puhul oli võimalik eristada osakese veeremist, libisemist ja pöörlemist ümber ühe punkti. Manipuleerimiskatsete käigus teostati jõumõõtmised madallahtusega SEM'is ja manipuleerimise järel substraadile jäänud Ag jälgedest võeti pilte kõrglahutusega SEM sees. Au manipuleerimisel substraadile nähtavat jälge ei jäänud. Au staatiliste hõõrdejõudude väärtused jäid 50-750 nN vahele, Ag omad 130-1880 nN vahele ning nanohantlite staatilised hõõrdejõud jäid 200-1750 nN vahele.

Au osakeste kontaktpindala leidmiseks võeti arvesse hulktahuliste osakeste morfoloogiat ja nominaalmõõte. Vastavalt katseandmetele ja teoreetiliselt arvutatud hõõrdejõu ja kontaktpindala väärtustele leiti, et enamik manipuleeritud osakesi oli ikosaeedrilise või trimmitud ikosaeedrilise kujuga.

Ag daosakeste ja nanohantlite kontaktpindala ja hõõrdejõu määramiseks on kaks meetodit. Esmalt on võimalik läbi viia jõumõõtmisi sarnaselt Au osakestega. Teine variant on mõõta Ag manipuleerimisel pinnale jäänud jälgede pindalad. Võrdluseks arvutati hõõrdejõudude väärtused ka DMT mudeliga ja tardunud tilga mudeliga. Nii Ag osakeste kui ka nanohantlite puhul jäid eksperimentaalselt mõõdetud väärtused teoreetilist arvutatud väärtuste vahele. Nanohantlite puhul on kokkulangevus kahel eri meetodil mõõdetud staatiliste hõõrdejõudude vahel suurem kui Ag osakeste puhul.

Saadud tulemuste põhjal võib järeldada, et Au ja Ag nanostruktuurid sobivad hästi nanoskaalas hõõrdumise uurimiseks. Töös näidati, et hõõrdejõud sõltub nanoosakese morfoloogiast, kontaktpindalast ja kontaktis olevast ajast. Eksperimentaalselt mõõdetud hõõrdejõud jäid alati kahe mudeliga arvutatud teoreetiliste vahele. Et tulevikus saada rohkem informatsiooni osakeste triboloogilistest omadustest ja et vähendada tulemuste hajumist, tuleks kõik järgnevad teostada kõrglahutusega SEM'is.

Magistritöö raames kogutud katseandmete kohta on avaldatud 2 publikatsiooni. Au ja Ag nanoosakeste manipuleerimise kohta on avaldatud artikkel „Manipulation of nanoparticles

of different shapes inside a scanning electron microscope“ ja nanohantlite kohta on avaldatud artikkel „Some aspects of formation and tribological properties of silver nanodumbbells“.

## Summary

### **Studying the tribological properties of Au and Ag nanoparticles inside a scanning electron microscope**

**Sven Oras**

The aim of this study was to find relations between the contact area and friction forces at a nanoscopic level.

Au and Ag nanoparticles as well as Ag nanodumbbells that consist of two sphere like bulbs connected with a Ag nanowire were manipulated inside a scanning electron microscope. The behaviour of silver and gold nanoparticles during manipulation was rather similar while during the manipulation of dumbbells sliding, rolling and rotating were distinguishable. Friction force measurements were conducted inside a low resolution SEM while traces left by Ag were measured inside a high resolution SEM. Au nanoparticles didn't leave a trace on the substrate. The recorded static friction forces for polyhedron-like Au nanopartiles were between 50-750 nN, for sphere-like Ag nanoparticles 130-1880 nN and for Ag nanodumbbells 200-1750 nN.

For Au nanoparticles the theoretical contact areas were calculated according to geometrical considerations and taking into account their nominal length. Comparing the experimentally measured static friction forces with the theoretically calculated ones shows that most of the manipulated nanoparticles are either of icosahedral or of truncated icosahedral morphology.

There are two methods for calculating the static friction forces and contact areas for Ag nanoparicles and dumbbells. In addition to conducting friction measurements in low resolution SEM, it is also possible to measure the traces left by Ag particles in a high-resolution SEM. In comparison theoretical values were calculated according to DMT model and FDM. All experimental results were in agreement with the two models. In case of nanodumbbells the agreement between the two experimentally measured results was higher than with nanoparticles.

From the obtained results it can be concluded that Au and Ag particles are well suited for studying nanoscale friction. It was shown that there is a huge dependance of friction on particle morphology, contact area and time in contact. The experimentaly found friction forces are always between values obtained with different theories. To get more information

and decrease scattering of the results all future experiments should be conducted only in high resolution SEM.

In scope of the results of this master thesis 2 publications were released. The manipulation of Ag and Au nanoparticles was described in “Manipulation of nanoparticles of different shapes inside a scanning electron microscope“, and experiments with dumbbells were published in „Some aspects of formation and tribological properties of silver nanodumbbells“.

## Kasutatud kirjandus

1. Valentin, L Popov, *Contact Mechanics Physical Principles and Applications*, 2nd ed. (Springer, Berlin, Germany, 2009).
2. B, N, J Persson, *Sliding Friction Physical Principles and Applications*, 2nd ed. (Springer, Berlin, Germany, 2000).
3. M Feldmann, D Dietrich, H Fuchs, and A Schirmeisen, "Influence of Contact Aging on Nanoparticle Friction Kinetics," *Physical Review Letters* 112 15, p.155503 ( April 2014).
4. N, V Gitis and L Volpe, "Nature of static friction time dependence," *Journal of Physics D: Applied Physics* 25 4, 605-612 ( June 1992).
5. L Prandtl, "Ein Gedankenmodell zur kinetischen Theorie der festen Körper," *Zeitschrift für Angewandte Mathematik un Mechanik* 8 2, 85-106 ( April 1928).
6. Tomlinson, "A molecular theory of friction," *The London, Edinburgh, and Dublin philosophical magazine and journal of science* 7 46, 905-939 ( June 1929).
7. Hans-Jürgen Butt and Michael Kappi, *Surface and Interfacial forces* (Wiley-VCH, Dramstadt, Germany, 2010).
8. F,B Leite, C,C Bueno, A, L Da Roz, E,C Ziemath, and O,N Oliviera Jr., "Theoretical Models for Surface Forces and Adhesion and Their Measurement Using Atomic Force Microscopy," *International Journal of Molecular Sciences* 13 10, 12773-12856 ( October 2012).
9. Jacob, N Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd ed. (Elsevier, Burlington, USA, 2011).
10. A Rae, *Quantum Mechanics*, 4th ed., J Revill and S Laurenson, eds. (IOP Publishing Ltd, Bristol, U.K., 2002).
11. T., C. Lim, "The Relationship between Lennard-Jones (12-6) and Morse Potential," *Z. Naturforsch.* 58a, 615-617 ( January 2003).
12. Enrico Gnecco and Ernst Meyer, *Fundamentals of Friction and Wear on the Nanoscale* (Springer, Berlin, Germany, 2007).
13. S Vlassov, Investigation of nanoscale interactions and mechanical properties of nanostructures using quartz tuning fork based real-time measurements, 2011, Doctoral dissertation.
14. M Nosonovsky and B Bhushan, "Hierarchical roughness makes superhydrophobic states stable," *Microelectronic Engineering* 84 3, 382-386 ( October 2007).
15. S. Timoshenko and J.,N. Goodier, *Theory of Elasticity*, 2nd ed. (McGraw-Hill Book Company, New York, United States of America, 1951).
16. H. Hertz, "On the Contact of Elastic Solids," *Journal für die reine und angewandte Matematk* 92, 156-171 (1881).
17. K.,L. Johnson, K. Kendall, and A., D. Roberts, "Surface Energy and the Contact of Elastic Solids," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* 324 1558, 301-313 ( September 1971).
18. P. Prokopovich and S. Perni, "Comparison of JKR- and DMT-based multy-asperity adhesion model: Theory and Experiment.," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 383, 95-101 ( January 2011).
19. B., V. Derjaguin, V., M. Muller, and Yu., P. Toporov, "Effect of Contact Deformations on the Adhesion of Particles," *Journal of Colloid and Interface Science* 53 2, 314-326 ( April 1975).

20. S, N Ramakrishna, R, C Nalam, L, Y Clasohm, and N, D Spencer, "Study of Adhesion and Friction Properties on a Nanoparticle Gradient Surface: Transition from JKR to DMT Contact Mechanics," *Langmuir* 29 1, 175-182 ( January 2013).
21. D Tabor, "Surface forces and surface interactions," *Journal of Colloid and Interface Science* 58 1, 2-13 ( January 1977).
22. Maugis, "Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model.," *Journal of Colloid and Interface Science* 150 1, 243-269 ( April 1992).
23. D Xu, K, M Liechti, and K Ravi-Chandar, "On the modified Tabor parameter for the JKR–DMT transition in the presence of a liquid meniscus," *Journal of Colloid and Interface Science* 315 2, 772-785 ( July 2007).
24. B Bhushan, *Introduction to Tribology*, 2nd ed. (John Wiley & Sons, Inc., New York, 2002).
25. J Israelachvili et al., "Recent advances in the surface forces apparatus (SFA) technique," *Reports on Progress in Physics* 73 3, 1-16 ( January 2010).
26. J Krim, "Surface science and the atomic-scale origins of friction: what once was old is new again," *Surface Science* 500 1, 741-758 ( March 2002).
27. C Mak and J Krim, "Quartz-crystal microbalance studies of the velocity dependence of interfacial friction," *Physical Review B* 58 9, 5157-5159 ( September 1998).
28. R Bennewitz, "Friction Force Microscopy," *Materials Today* 8 5, 42-48 ( May 2005).
29. M Feldmann, *Nanoparticle Friction and Contact Ageing*, 2013, Doctoral dissertation.
30. G Paolicelli, K Mougou, A Vanossi, and Valeri S, "Adhesion detachment and movement of gold nanoclusters induced by dynamic atomic force microscopy," *Journal of Physics: Condensed Matter* 20 ( August 2008).
31. G Binnig and C, F Quate, "Atomic Force Microscope," *Physical Review Letters* 56 9, 930-933 ( March 1986).
32. R Garcia et al., "Identification of Nanoscale Dissipation Processes by Dynamic Atomic Force Microscopy," *Physical Review Letters* 97 016103, 1-4 ( July 2006).
33. D Dietzel et al., "Interfacial friction obtained by lateral manipulation of nanoparticles using atomic force," *Journal of Applied Physics* 102 084306, 1-11 ( September 2007).
34. D Dietzel, M Feldmann, C Herding, U, D Schwarz, and A Scirmeisen, "Quantifying Pathways and Friction of Nanoparticles During Controlled Manipulation by Contact-Mode Atomic Force Microscopy," *Tribology Letters* 39 3, 273-281 ( June 2010).
35. C Ritter, M Heyde, U, D Schwarz, and K Rademann, "Controlled Translational Manipulation of Small Latex," *Langmuir* 18, 7798-7803 ( April 2002).
36. Y Liu, Y Shan, U Gabbert, and N Qi, "Hysteresis and creep modeling and compensation for a piezoelectric actuator using a fractional-order Maxwell resistive capacitor approach," *Smart Materials and Structures* 22, 1-12 ( August 2013).
37. A Castellanos-Gomez, N Agrait, and G Rubio-Bollinger, "Dynamics of quartz tuning fork force sensors used in scanning probe microscopy," *Nanotechnology* 20 21, 1-16 ( May 2009).
38. S Kerfriden, A, H Nahle, A Campbell S, F, C Walsh, and J, R Smith, "The electrochemical etching of tungsten STM tips," *Electrochimica Acta* 43 12, 1939-1944 ( July 1997).
39. L Liu et al., "Highly localized heat generation by femtosecond laser induced plasmon," *Applied Physics Letter* 102 073017, 102-105 ( February 2013).
40. L Kondic, J, A Diez, P, D Rack, Y Guan, and J, D Fowlkes, "Nanoparticle assembly via

the dewetting of patterned thin metal lines: understanding the instability," *Physical Review E* 79 026302, 1-7 ( February 2009).

41. A Habenicht, M Olapinski, F Burmeister, P Leiderer, and J Boneberg, "Jumping Nanodroplets," *Science* 39, 2043-2045 ( September 2005).
42. S Kim, D, C Ratchford, and X Li, "Atomic Force Microscope Nanomanipulation with Simultaneous Visual Guidance," *Nano* 3 10, 2989–2994 ( September 2009).
43. D Dietzel et al., "Frictional Duality Observed during Nanoparticle Sliding," *physical Review Letters* 101 125505, 1-4 ( September 2008).
44. S Vlassov et al., "Real-time manipulation of gold nanoparticles inside a scanning electron microscope," *Solid State Communications* 151 9, 688-692 ( February 2011).
45. S Vlassov et al., "Elasticity and yield strength of pentagonal silver nanowires: In situ bending tests," *Materials Chemistry and Physics* 143 3, 1026-1031 ( February 2014).
46. J, L Hutter and J Bechhoefer, "Calibration of atomic-force microscope tips," *Review of Scientific Instruments* 64 4, 1868-1873 ( April 1993).
47. J, P Hirth and J Lothe, *Theory of Dislocations*, 2nd ed. (Wiley, New York, 1982).
48. A, I Denisyuk, F, E Komissarenko, and I, S Mukhin, "Electrostatic pick-and-place micro/nanomanipulation under the electron beam," *Microelectronic Engineering* 121 1, 15-18 ( March 2014).
49. A Plech et al., "A Surface Phase Transition of Supported Gold Nanoparticles," *Nano Letters* 7 4, 1026-1031 ( April 2007).
50. J, D Wnuk et al., "Electron beam deposition for nanofabrication: Insights from surface science," *Surface Science* 605 3, 257-266 ( February 2011).

## **Lisad**

Lisa 1 Artikel „Manipulation of nanoparticles of different shapes inside a scanning electron microscope“

Lisa 2 Artikel „Some aspects of formation and tribological properties of silver nanodumbbells“



## Manipulation of nanoparticles of different shapes inside a scanning electron microscope

Boris Polyakov<sup>1</sup>, Sergei Vlassov<sup>\*1,2,3</sup>, Leonid M. Dorogin<sup>2,3</sup>, Jelena Butikova<sup>1</sup>, Mikk Antsov<sup>2,3</sup>, Sven Oras<sup>2,3</sup>, Rünno Lõhmus<sup>2,3</sup> and Ilmar Kink<sup>2,3</sup>

### Full Research Paper

Open Access

#### Address:

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, University of Latvia, <sup>2</sup>Institute of Physics, University of Tartu, Riia 142, 51014, Tartu, Estonia and <sup>3</sup>Estonian Nanotechnology Competence Center, Riia 142, 51014, Tartu, Estonia

#### Email:

Sergei Vlassov<sup>\*</sup> - vlassovs@ut.ee

\* Corresponding author

#### Keywords:

contact mechanics; nanomanipulation; nanoparticles; nanotribology; scanning electron microscopy (SEM)

Beilstein J. Nanotechnol.

doi:

Received: 30 September 2013

Accepted: 16 January 2014

Published:

This article is part of the Thematic Series "Nanomanipulation and environmental nanotechnology".

Guest Editor: E. Grecco

© Polyakov et al; licensee Beilstein-Institut.  
License and terms: see end of document.

## Abstract

In this work polyhedron-like gold and sphere-like silver nanoparticles (NPs) were manipulated on an oxidized Si substrate to study the dependence of the static friction and the contact area on the particle geometry. Measurements were performed inside a scanning electron microscope (SEM) that was equipped with a high-precision XYZ-nanomanipulator. To register the occurring forces a quartz tuning fork (QTF) with a glued sharp probe was used. Contact areas and static friction forces were calculated by using different models and compared with the experimentally measured force. The effect of NP morphology on the nanoscale friction is discussed.

## Introduction

The manipulation of nanoparticles (NPs) is a powerful method for the investigation of the mobility of nano-objects on solid substrates and it is contributing to a deeper understanding of nanomechanics and nanotribology [1]. Thanks to the rapid progress in the synthesis of NPs, there is a wide choice of materials, structures, compositions, shapes and coatings of NPs for nanomanipulation experiments. NPs demonstrate many intriguing phenomena, which are important for nanotribology and nanotechnology in general, for example low-temperature melting [2], vanishing friction [3], contact aging [4], etc.

The frictional properties of NPs have been extensively studied in manipulation experiments based on atomic force microscopy (AFM), either in contact mode or dynamic mode [5,6]. Besides the undoubted advantages of AFM manipulation methods, such as a wide choice of materials (not limited to conductive materials), and high resolution and accuracy, they have certain limitations. AFM is used for both, displacement and visualization of the initial and the final position of the NPs, but these two procedures cannot be performed simultaneously. Therefore there is no real-time visual feedback in a single line scan

concerning the trajectory of the particle and its type of motion (sliding, rolling or rotation) during the manipulation event. It is possible to extract trajectory and motion type data from complete AFM images as it was recently demonstrated in several works [4,7-9]. However, such a process is time consuming, since it requires a large amount of line scans to be made. The interpretation of the manipulation experiments is still a challenge because of a number of factors that might not be properly defined. Those factors include the morphology of the NP, the real contact area, as well as various diffusion and chemical processes possibly taking place in the vicinity of the NP–substrate interface [10]. For instance, in most of the nanomanipulation experiments NPs are considered to be spherical (described by the diameter only) [9,11-14], and the roughness of the substrate is neglected by assuming it to be atomically flat. Significantly fewer works are dedicated to nonspherical NPs [5,15-18] and nanoscale roughness [10].

The goal of this article is to demonstrate the advantages and to discuss the limitations of a real-time manipulation technique inside a scanning electron microscope (SEM) that is employed for tribological studies of metal NPs. The forces needed to overcome static friction and move individual polyhedron-like Au and sphere-like Ag NPs on an oxidized Si surface are measured and analyzed with respect to the morphology of the NPs.

## Experimental

The 150 nm Au NPs (BBI International) were deposited from solution onto oxidized silicon wafers (Semiconductor Wafer Inc., 50 nm of thermal oxide). The samples were annealed for 1 h at 500 °C prior to every experiment to remove the surfactant. Rounded Ag NPs were produced by laser-induced (532 nm, Expla, NL200) partial melting [19] of pentagonal Ag nanowires (Blue Nano), 120 nm in diameter, which were deposited on the oxidized silicon wafer.

High resolution images of the NPs and the traces left after displacement of the NPs were taken inside an FEI Helios Nanolab SEM. Standard contact AFM cantilevers (ATEC-CONT) were used as sharp probes to displace the NPs. The cantilever chip was mounted on a polar-coordinate manipulator Kleindiek MM3A-EM. No force registration was used inside FEI SEM.

Real time manipulations with force registration were carried out inside a Vega-II SBU TESCAN SEM. The experimental set-up comprised an XYZ-nanopositioner (SLC-1720-S, SmarAct) equipped with a custom-made force sensor. The force sensor was made by gluing an electrochemically sharpened tungsten wire or commercial AFM cantilever with a sharp tip (Nanosensor ATEC-CONT cantilevers  $C = 0.2$  N/m) to one prong of a commercially available quartz tuning fork (QTF).

The tip of ATEC-CONT cantilevers is tilted about 15 degrees relative to the cantilever, providing visibility of the tip from the top (Figure 1). In the experiments the QTF was driven electrically on its resonance frequency in the self-excitation regime in amplitude-modulation mode. The oscillation parameters of such a system strongly depend on the load that acts on the tip, which enables one to measure the applied force. The signal from the QTF was amplified by a lock-in amplifier (SR830, Stanford Research Systems) and recorded through an ADC–DAC card (NI PCI-6036E, National Instruments). The typical values of the driving voltage were 20–50 mV and the corresponding tip oscillation amplitude in order of 100 nm. The tip oscillated parallel to the sample surface, i.e., in the shear mode [20]. The QTF force sensors were calibrated on a reference contact mode AFM cantilever (NT-MDT, CSG11), which was previously calibrated by the thermal noise method. A detailed description of calibration procedure is given in Supporting Information File 1.

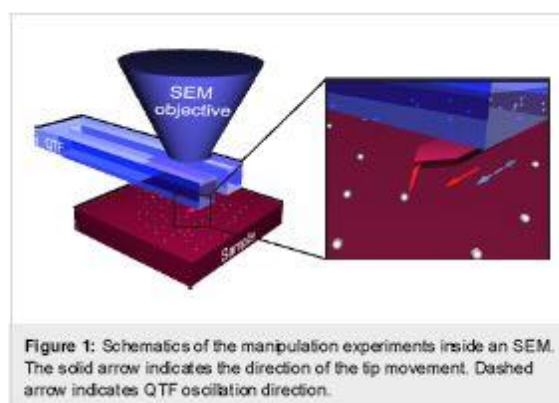


Figure 1: Schematics of the manipulation experiments inside an SEM. The solid arrow indicates the direction of the tip movement. Dashed arrow indicates QTF oscillation direction.

Each manipulation experiment started with a displacement of the NP from its initial position by an abrupt tip motion in the step regime to reduce the initial adhesion, which is known to be time-dependent [4]. The initial displacement was followed by a controlled manipulation of the particle by pushing it with the tip while simultaneously recording the force in the scan regime (a detailed description of SmarAct manipulator regimes is given in Supporting Information File 1). During the manipulation, the tip moved parallel to the surface along a straight line without feedback loop. At the end of every manipulation event the tip was abruptly retracted from the NP to avoid a sticking of the particle to the tip. Two different modes of the tip oscillation direction were used in experiments: perpendicular to the manipulation direction and parallel to the manipulation direction.

## Results and Discussion

**Morphology of the NPs.** The shape of the NPs has a direct impact on their tribological properties and can be considered as a primary factor that determines the NP–substrate contact area

and friction. The NPs used in the present experiments exhibited various morphologies, which need to be considered in more detail.

Intact Au NPs deposited on a substrate have well distinguishable facets (Figure 2a) and will be referred to as polyhedron-like. Tetrahedral, decahedral, icosahedral and other shapes can be identified in the SEM image (Figure 2b). Some particles exhibit truncated edges and apices. Typical morphologies of Au NPs are listed in Table 1. It should be noted, that after the removal of the surfactant by thermal treatment partial rounding of the particles might occur [20].

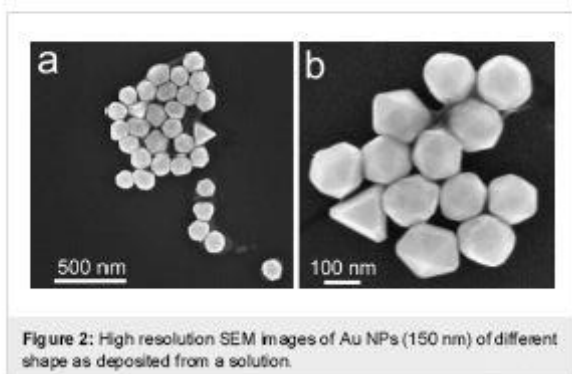


Figure 2: High resolution SEM images of Au NPs (150 nm) of different shape as deposited from a solution.

The morphology of Ag NPs was determined by the conditions of the laser annealing of the target nanowires [21,22]. At a relatively small laser pulse energy, rounded structures formed on both ends of nanowires (Figure 3a). At a higher pulse energy the whole NW melted into separated round NPs due to Plateau-Rayleigh instability [19]. All Ag NPs produced by laser induced melting appear almost spherical in the SEM micrographs (Figure 3b). There are two possible scenarios for the formation of Ag NPs. In the first scenario the molten nanostructures are able to detach from the substrate surface and solidify before contacting the substrate again [21]. In this case the particle shape can be close to ideal sphere. According to another scenario Ag nanostructures melt under the laser irradiation for a short period of time (ns) and then solidify again forming “frozen” droplets on a substrate surface. The frozen droplet model can be applied to determine the geometry of the resulted Ag NP given that the contact angle of NP–substrate interface is known. In this case the real shape of the Ag NP is a truncated sphere.

**NP–substrate contact area.** Depending on the NP morphology two basic approaches for the determination of the contact area can be distinguished: geometrical and adhesive. The contact area of polyhedron-like Au NPs on a flat substrate can be defined as the area of the facet in contact. It enables to use the

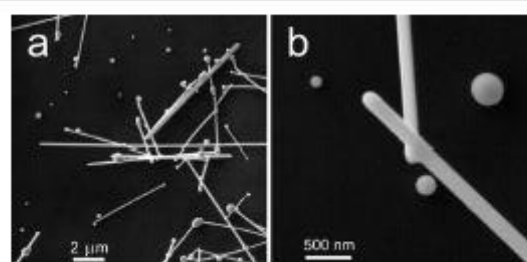


Figure 3: High resolution SEM images of Ag nanowires (diameter 120 nm) after pulsed laser annealing (a). Ag NPs of different size produced by laser annealing (b).

geometrical approach to the contact area for faceted NPs. It should be added that because of the presence of arbitrarily truncated edges and apices the contact areas of real particles is supposedly lower than the maximal values listed below in Table 1. For frozen-droplet shaped Ag NPs, the contact area  $A$  can also be estimated by geometrical considerations for a sphere of radius  $R$  and a cutting plane of the contact:

$$A = \pi R^2 \sin^2 \Theta, \quad (1)$$

where  $\Theta$  is the contact angle for Ag/SiO<sub>2</sub> interface.

As described previously [20], for sphere-like NPs contact mechanics (adhesive contact approach) must be applied. The contact area is typically calculated on the basis of continuum elasticity models for deformable spheres such as the Johnson–Kendall–Roberts (JKR) [23] or the Derjaguin–Müller–Toporov (DMT-M) model [24]. According to Tabor [25], the choice of the most suitable model is determined by the parameter:

$$\eta = \left( \frac{16R\gamma^2}{9K^2 z_0^3} \right)^{1/3}, \quad (2)$$

where  $R$  is the radius of the sphere,  $\gamma$  is the work of adhesion, and  $z_0$  is the equilibrium spacing for the Lennard-Jones potential of the surfaces.  $K$  is the combined elastic modulus of the sphere and substrate, defined as

$$K = \frac{4}{3} \left[ \frac{(1-\nu_1^2)}{E_1} + \frac{(1-\nu_2^2)}{E_2} \right]^{-1},$$

in which  $\nu_{1,2}$  and  $E_{1,2}$  are the Poisson ratios and Young moduli of the substrate and the sphere, respectively. For small  $\eta$ , the DMT-M theory is more appropriate [26]. According to the DMT-M model, the contact area  $A_{DMT}$  of the sphere on a flat surface is:

$$A_{\text{DMT}} = \pi \left( \frac{2\pi\gamma}{K} \right)^{2/3} R^{4/3}. \quad (3)$$

The DMT-M approach can be applied also for the frozen droplets displaced and rolled from their initial position. For convenience different types of particle geometries and corresponding models are schematically represented in Figure 4.

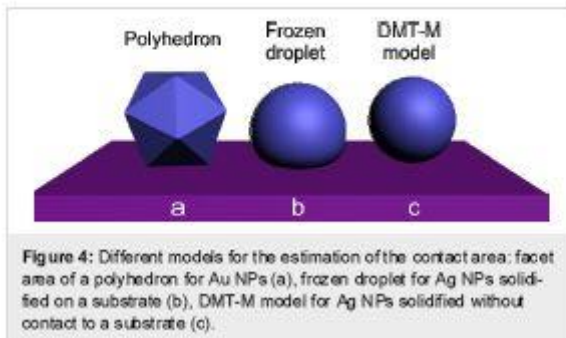


Figure 4: Different models for the estimation of the contact area: facet area of a polyhedron for Au NPs (a), frozen droplet for Ag NPs solidified on a substrate (b), DMT-M model for Ag NPs solidified without contact to a substrate (c).

**Real time manipulations of NPs.** Au and Ag NPs were manipulated inside a SEM and the lateral force,  $F_{\text{friction}}$ , that was needed for the displacement of individual particles (i.e., static friction) was measured and analyzed with respect to the NP shape. Visual guiding during the manipulation of the NPs enabled to monitor their trajectory, in order to distinguish between continuous and abrupt motions (jumps), and to correlate the movement of the NPs with the measured tip-NP interaction force.

The first series of measurements was carried out with 19 Au NPs. Figure 5 represents a typical manipulation experiment with Au NPs. The tip displacement was linear in time and the diagram presents the force curve versus time to link the SEM images and the force curve. The initial region of the curve from (a) to (b) corresponds to the tip movement at a constant height above the surface towards the NP and into the contact with the particle. The gradual increase of the force in proximity of (b) is caused by the tip-particle interaction. The peak value at point (b) corresponds to the ultimate force needed to overcome the static friction and to displace the Au particle. Usually, after overcoming the static friction the particle made a jump of a few hundred nanonewtons, and in doing so releasing the potential energy accumulated during loading. From (c) to (e) the particle moved smoothly in the direction that is indicated by the arrows while only a small tip-particle interaction force was exerted. The static friction in the series was found to be in the range from 50 to 750 nN. In some cases the sensor oscillation amplitude dropped to zero. This drop corresponds to a force higher than 1500–2500 nN (the upper limit depending on the particular sensor). Forces higher than these limits could not be measured due to the limited range of the QTF sensitivity at a given driving voltage.

Another series of experiments was performed with 10 Ag NPs. In general, the behaviour of the Ag NPs during the manipulations was rather similar to that of the Au NPs. A typical manipulation force curve is shown in Figure 6. A force of several hundred nanonewtons was needed to overcome the static friction and to displace a NP (region in proximity of (b) in

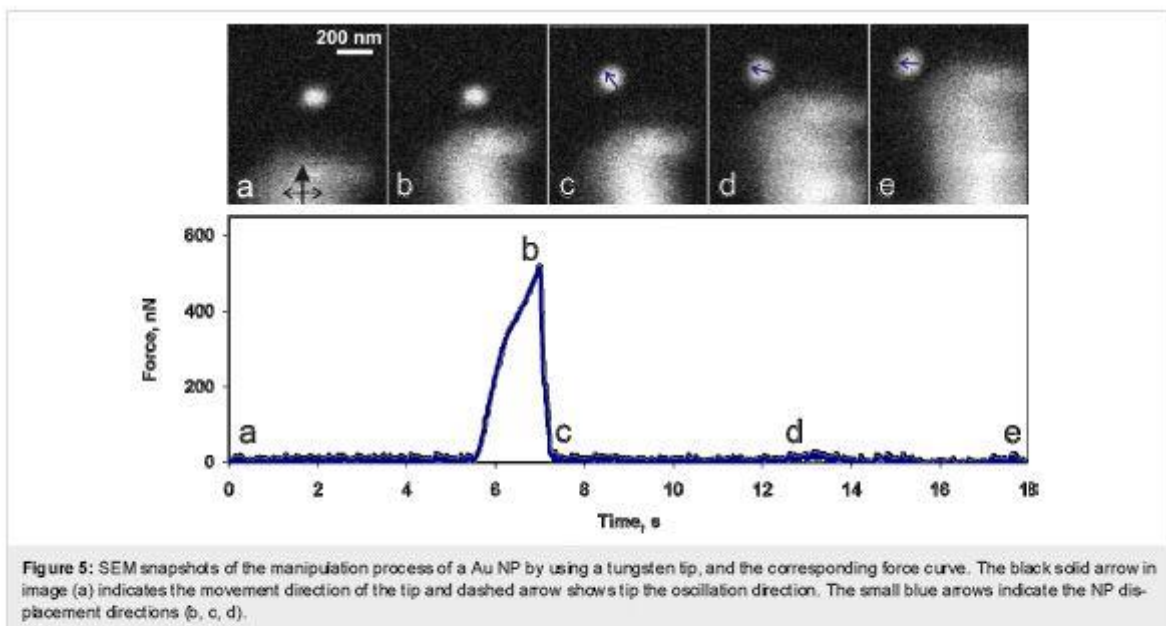
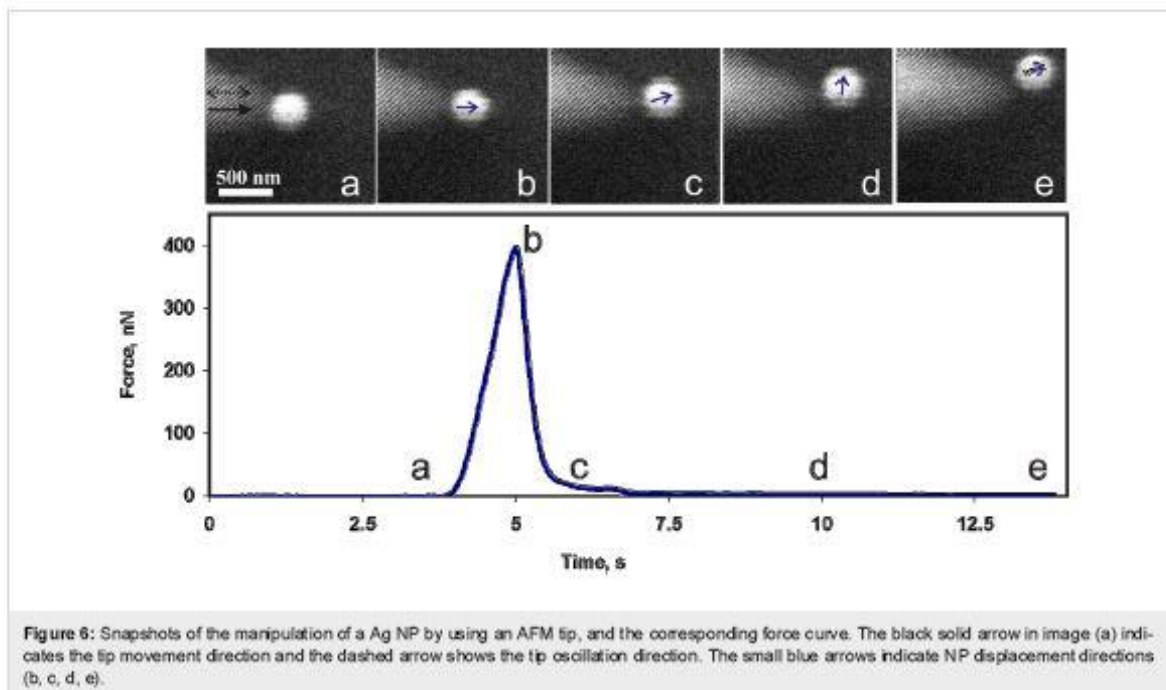


Figure 5: SEM snapshots of the manipulation process of a Au NP by using a tungsten tip, and the corresponding force curve. The black solid arrow in image (a) indicates the movement direction of the tip and dashed arrow shows tip the oscillation direction. The small blue arrows indicate the NP displacement directions (b, c, d).



**Figure 6:** Snapshots of the manipulation of a Ag NP by using an AFM tip, and the corresponding force curve. The black solid arrow in image (a) indicates the tip movement direction and the dashed arrow shows the tip oscillation direction. The small blue arrows indicate NP displacement directions (b, c, d, e).

Figure 6), and only a few nanonewtons was enough to support the motion of the NP (regions (c)–(d)–(e), Figure 6). This finding is in agreement with those of other researchers, who have demonstrated that the kinetic friction is vanishing for clean surfaces in vacuum [3]. A nonstop motion of the NPs during the manipulations was an essential condition for staying in the vanishing friction regime, because rested NPs had a tendency to adhere strongly to the substrate. The static friction in the series was found to range from about 130 to 1880 nN.

The distributions of the static friction values for both polyhedron-like Au NPs and for sphere-like Ag NPs are represented in the form of histograms below in Figure 7b. It should be noted that when the tip oscillated perpendicular to the manipulation direction (Figure S5, Supporting Information File 1) the NP often moved aside affected by the tip oscillation (Figure 5). Moreover, the force necessary to displace a NP can be overestimated due to an unaccounted amount of energy dissipated in a shear interaction between the tip and the NP. For the parallel tip oscillation direction (Figure S5, Supporting Information File 1) the NPs usually moved forward (motion in the manipulation direction), however, sometimes the NPs randomly deviated from the forward motion and moved aside (Figure 6). Such events are probably caused by surface defects. In summary, a tip oscillation parallel to the manipulation direction is more preferable for the manipulation of NPs because of the better control over the NP movement and a more accurate estimation of the force.

**Static friction analysis.** To analyze the results of the experimentally measured static friction force of the NPs, we calculated the friction force values,  $F_{\text{friction}}$ , by using a simple relation:

$$F_{\text{friction}} = \tau \cdot A, \quad (4)$$

where  $\tau$  is the interfacial shear stress/strength and  $A$  is the contact area [26]. The shear strength is defined as an ultimate shear stress  $\tau$  before the object is displaced, and can be estimated by using the relation  $\tau_{\text{theo}} = G^*/Z$  between the theoretical shear strength and the combined shear modulus,

$$G^* = \left[ (2 - \nu_1)/G_1 + (2 - \nu_2)/G_2 \right]^{-1},$$

where  $\nu$  is the Poisson ratio and  $G_{1,2} = E_{1,2}/2(1 + \nu_{1,2})$  [27,28].  $Z$  is an empirical coefficient that depends on the material and ranges from 5 to 30 [29]. To calculate interfacial shear stress/strength  $\tau$  for Au NPs the following parameters were used:  $E_1 = 71.7$  GPa,  $\nu_1 = 0.17$ ,  $E_2 = 78$  GPa,  $\nu_2 = 0.36$ ,  $Z = 30$  [4]. The static friction force values for Au NPs of different geometries were calculated according to Equation 1 and presented in Table 1. The detailed calculation is given in Supporting Information File 1.

Analyzing the experimentally measured and calculated static friction force values (Figure 7a and Table 1) it can be seen that

Table 1: Calculated contact areas and static friction forces for 150 nm Au particles of different faceted.

shape	contact area, nm <sup>2</sup>	static friction, nN
tetrahedral	9743	2768
decahedral	3652	1038
truncated icosahedral hexagonal facet	3474	987
icosahedral	2693	765
truncated icosahedral pentagonal facet	2301	654

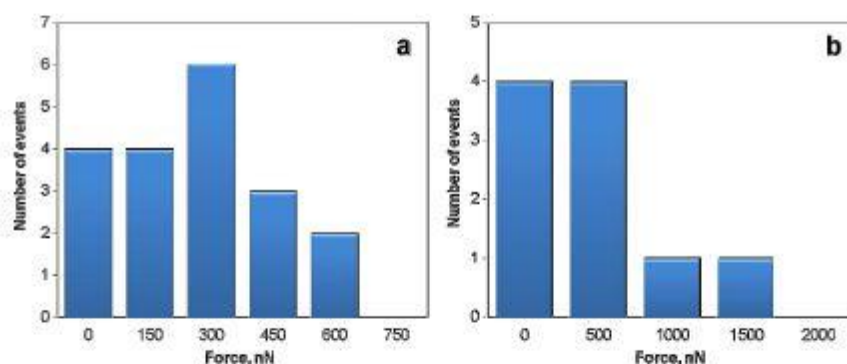


Figure 7: Distribution histogram of static friction force values that were experimentally measured for NPs of different shapes: polyhedron-like Au NPs (a) and for sphere-like Ag NPs (b), respectively.

the experimental friction force values mostly correspond to icosahedral and truncated icosahedral NP shapes.

To evaluate the applicability of the frozen droplet and DMT-M models for Ag NPs we examined the residual traces, which remained after the displacement of 33 NPs inside a high resolution SEM. Figure 8 demonstrates the trace after the first displacement of a NP that rested on the flattened side according to the frozen droplet model (Figure 8a,b) and after the second displacement of a NP that supposedly rested on the round side according to DMT-M model (Figure 8c,d). The contact area for the first NP is ca. 21800 nm<sup>2</sup>, and only about 3260 nm<sup>2</sup> for the second particle, which confirms our assumption that the displacement can cause a rolling of NPs from the initial flattened side to a more rounded side (and consequently decreasing the contact area).

The experimental data on the static friction forces measured by the QTF sensor ( $f_{QTF}$ ) and calculated from the diameters of the traces left after the displacement of the NPs ( $f_{trace}$ ) are shown in Figure 9 along with theoretical curves of the static friction as a function of the particle radius according to the frozen droplet (Equation 1 and Equation 4) and DMT models (Equation 3 and Equation 4). The following parameters were used in the calculations:  $\Theta = 123.8^\circ$  [30],  $E_1 = 71.7$  GPa,  $\nu_1 = 0.17$ ,  $E_2 = 82.5$  GPa

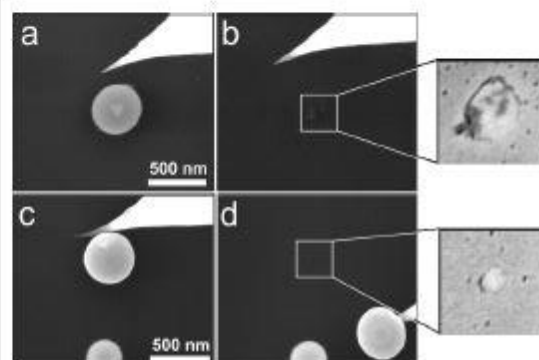
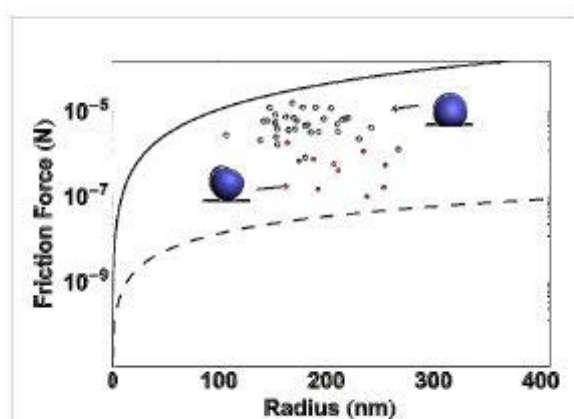


Figure 8: High resolution SEM images of Ag NPs (no force recording during the displacement of the NPs). Traces indicating the contact area after the first (a,b) and the second (c,d) displacement of two different Ag NPs. The corresponding estimated static friction forces are ca. 6190 nN and about 930 nN, respectively.

[31],  $\nu_2 = 0.36$ ,  $\gamma = 50$  mJ/m<sup>2</sup> [4], and  $z_0 = 0.3$  nm,  $Z = 15$  [29]. When comparing the numerical values of  $f_{QTF}$  and  $f_{trace}$  one should be aware that because of the differences between the methods only a raw estimation and qualitative conclusions can be derived. The static friction force values of NPs that were displaced for the first time (Figure 9, empty circles) are closer to the frozen droplet model. However, one can see that the static

friction predicted by the DMT-M model is smaller than the values measured with the QTF for previously displaced NPs (Figure 9, red circles). We suppose that the final shape of NPs was determined by the deviation from a perfect sphere towards an oblate spheroid according to the wettability of the liquid droplet during solidification. An alternative explanation may be the enlargement of the contact area of Ag NPs due to partial melting or enhanced diffusion of atoms caused by the electron beam (e.g., electromigration [32,33]).



**Figure 9:** The static friction force of Ag NPs on a Si wafer as a function of the radius of the NPs. The static friction force values experimentally measured by QTF (dots) and calculated from the diameters of visible traces left after the displacement of the particles (circles). The theoretical curves of friction as functions of the radius of the NPs according to the DMT-M model (dashed curve) and frozen droplet model (solid curve).

**Limitations of manipulations inside a SEM.** At the end we would like to briefly discuss some limitations or drawbacks of inside-SEM nanomanipulations. The scanning rate of the electron beam is limited to a few hertz, therefore only relatively slow processes can be visualized (e.g., the monotonous motion of a NP pushed by the tip). Fast processes such as, for example, jumps of NPs can only be noticed. Another limitation is connected to the resolution of the SEM, which is related to the scanning speed and forces one to make compromises between the accuracies of determination of either the shape or the dynamics of the NPs. The effect of the electron beam on the substrate surface and on the nanostructures should also be taken into account. As it is well known, the melting temperature of the nanostructures decreases when decreasing the diameters of the structures [34,35]. Potentially, a focused e-beam is capable of introducing significant amounts of energy and causing a partial melting of the nanostructures. Additional effects can be an activation of the substrate surface or an electrostatic charging, which can also influence the results of nanotribological experiments [36].

## Conclusion

Polyhedron-like Au and sphere-like Ag NPs were manipulated on an oxidized Si substrate inside a SEM with a simultaneous force detection by using a QTF-based sensor. Real time manipulations benefit from a visual guidance of the SEM. This enables one to reveal the NP trajectories, to distinguish continuous or jumping motions and to correlate them with the interaction force between tip and NPs. The contact areas were calculated from geometrical considerations for polyhedron-like NPs. For sphere-like NPs the contact areas were calculated by using DMT-M and frozen droplet models. The recorded static friction force values are in good agreement with the calculated values for both polyhedron-like and sphere-like NPs.

## Supporting Information

The Supporting Information contains details of SmartAct manipulator working regimes, the QTF force sensor calibration and calculations of the surface areas for different geometries.

### Supporting Information File 1

Additional experimental details.

[<http://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/private/download/ZK7WKRW22GNJC.pdf>]

## Acknowledgements

This work was supported by the ESF project Nr. 2013/0202/IDP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/010 and EU through the ERDF (Centre of Excellence "Mesosystems: Theory and Applications", TK114). The work was also partly supported by COST Action MP1303 and ETF grants 8420, 9007, Estonian Nanotechnology Competence Centre (EU29996), ERDF "TRIBOFILM" 3.2.1101.12-0028, "IRGLASS" 3.2.1101.12-0027, "Nano-Com" 3.2.1101.12-0010.

## References

- Gnecco, E.; Meyer, E., Eds. *Fundamentals of Friction and Wear*; Springer: Berlin, Heidelberg, New York, 2007.
- Wang, N.; Rokhlin, S. I.; Fanson, D. F. *Nanotechnology* 2008, 19, 415701. doi:10.1088/0957-4484/19/41/415701
- Dietzel, D.; Ritter, C.; Mönninghoff, T.; Fuchs, H.; Schirmeisen, A.; Schwarz, U. D. *Phys. Rev. Lett.* 2008, 101, 125505. doi:10.1103/PhysRevLett.101.125505
- Kim, S.; Ratchford, D. C.; Li, X. *ACS Nano* 2009, 3, 2989–2994. doi:10.1021/nn900609s
- Darwich, S.; Mougín, K.; Rao, A.; Gnecco, E.; Jayaraman, S.; Haidara, D. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2011, 2, 85–98. doi:10.3762/bjnano.2.10
- Mougín, K.; Gnecco, E.; Rao, A.; Cuberes, M.; Jayaraman, S.; McFarland, E. W.; Haidara, H.; Meyer, E. *Langmuir* 2008, 24, 1577–1581. doi:10.1021/la702921v

7. Paolicelli, G.; Rovatti, M.; Vancossi, A.; Valeri, S. *Appl. Phys. Lett.* **2009**, *95*, 143121. doi:10.1063/1.3238320
8. Nita, P.; Casado, S.; Dietzel, D.; Schirmeisen, A.; Gneco, E. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 325302. doi:10.1088/0957-4484/24/32/325302
9. Rao, A.; Gneco, E.; Marchetto, D.; Mougín, K.; Schönenberger, M.; Valeri, S.; Meyer, E. *Nanotechnology* **2009**, *20*, 115706. doi:10.1088/0957-4484/20/11/115706
10. Polyakov, B.; Vlassov, S.; Dorogin, L. M.; Kulis, P.; Kink, I.; Lohmus, R. *Surf. Sci.* **2012**, *606*, 1393–1399. doi:10.1016/j.susc.2012.04.029
11. Resch, R.; Bugacov, A.; Baur, C.; Koel, B. E.; Madhukar, A.; Requicha, A. A. G.; Will, P. *Appl. Phys. A* **1998**, *67*, 265–271. doi:10.1007/s003390050769
12. Sitt, M.; Hashimoto, H. *IEEE/ASME Trans. Mechatronics* **2000**, *5*, 199–211. doi:10.1109/3516.847093
13. Onal, C. D.; Özcan, O.; Sitt, M. Automated 2-D Nanoparticle Manipulation with an Atomic Force Microscope. *International Conference on Robotics and Automation*, Kobe, Japan, May 12–17, 2009.
14. Maiz, M.; Sagisaka, K.; Fujita, D. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2013**, *4*, 406–417. doi:10.3762/bjnano.4.48
15. Gneco, E.; Rao, A.; Mougín, K.; Chandrasekar, G.; Meyer, E. *Nanotechnology* **2010**, *21*, 215702. doi:10.1088/0957-4484/21/21/215702
16. Hsieh, S.; Meltzer, S.; Wang, C. R. C.; Requicha, A. A. G.; Thompson, M. E.; Koel, B. E. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 231–234. doi:10.1021/jp012747x
17. Dietzel, D.; Mörninghoff, T.; Jansen, L.; Fuchs, H.; Ritter, C.; Schwarz, U. D.; Schirmeisen, A. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 084306. doi:10.1063/1.2798628
18. Gneco, E. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2010**, *1*, 158–162. doi:10.3762/bjnano.1.19
19. Fowlkes, J. D.; Kondic, L.; Diez, J.; Wu, Y.; Rack, P. D. *Nano Lett.* **2011**, *11*, 2478–2485. doi:10.1021/nl200921c
20. Vlassov, S.; Polyakov, B.; Dorogin, L. M.; Lohmus, A.; Romanov, A. E.; Kink, I.; Gneco, E.; Lohmus, R. *Solid State Commun.* **2011**, *151*, 688–692. doi:10.1016/j.ssc.2011.02.020
21. Habenicht, A.; Olapinski, M.; Burmeister, F.; Leiderer, P.; Boneberg, J. *Science* **2005**, *309*, 2043–2045. doi:10.1126/science.1116505
22. Afkhami, S.; Kondic, L. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 034501. doi:10.1103/PhysRevLett.111.034501
23. Johnson, K. L.; Kendall, K.; Roberts, A. D. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1971**, *324*, 301–313. doi:10.1098/rspa.1971.0141
24. Dejaguin, B. V.; Müller, V. M.; Toporov, Yu. P. *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *53*, 314–326. doi:10.1016/0021-9797(75)90018-1
25. Tabor, D. *J. Colloid Interface Sci.* **1977**, *58*, 2–13. doi:10.1016/0021-9797(77)90366-6
26. Caipick, R. W.; Salmeron, M. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1163–1194. doi:10.1021/cr960068q
27. Timoshenko, S. P.; Goodier, J. N. *Theory of Elasticity*; McGraw-Hill: New York, U.S.A., 1987.
28. Cottrell, A. H. *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*; Oxford University Press: Oxford, U.K., 1953.
29. Hirth, J. P.; Lothe, J. *Theory of Dislocations*; Wiley: New York, U.S.A., 1982.
30. Gadre, K. S.; Alford, T. L. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 919–923. doi:10.1063/1.1530362
31. Smith, D. R.; Fickett, F. R. *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* **1995**, *100*, 119–171. doi:10.6028/jres.100.012
32. Stahmcke, B.; Meyer zu Heringdorf, F.-J.; Chelau, L. I.; Horn-von Hoegen, M.; Dumpich, G.; Roos, K. R. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88*, 053122. doi:10.1063/1.2172012
33. Bellisario, D. O.; Ulissi, Z.; Strano, M. S. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12373–12378. doi:10.1021/jp4035776
34. Plech, A.; Cerna, R.; Kotaidis, V.; Hudert, F.; Bartels, A.; Dekorsy, T. *Nano Lett.* **2007**, *7*, 1026–1031. doi:10.1021/nl070187t
35. Xiao, S.; Hu, W.; Yang, J. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 20339–20342. doi:10.1021/jp054551t
36. Conache, G.; Ribayrol, A.; Fröberg, L. E.; Borgström, M. T.; Samuelson, L.; Montelius, L.; Pettersson, H.; Gray, S. M. *Phys. Rev. B* **2010**, *82*, 035403. doi:10.1103/PhysRevB.82.035403

## License and Terms

This is an Open Access article under the terms of the Creative Commons Attribution License (<http://creativecommons.org/licenses/by/2.0>), which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

The license is subject to the *Beilstein Journal of Nanotechnology* terms and conditions: (<http://www.beilstein-journals.org/bjnano>)

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:

[doi:](#)

**NANO EXPRESS**

**Open Access**

# Some aspects of formation and tribological properties of silver nanodumbbells

Boris Polyakov<sup>1\*</sup>, Sergei Vlassov<sup>1</sup>, Leonid M Dorogin<sup>2,3</sup>, Natalia Novoselska<sup>4\*</sup>, Jelena Butikova<sup>1</sup>, Mikk Antsov<sup>2,3</sup>, Sven Oras<sup>2,3</sup>, Runno Lohmus<sup>2,3</sup> and Ilmar Kink<sup>2,3</sup>

## Abstract

In this paper, metal nanodumbbells (NDs) formed by laser-induced melting of Ag nanowires (NWs) on an oxidized silicon substrate and their tribological properties are investigated. The mechanism of ND formation is proposed and illustrated with finite element method simulations. Tribological measurements consist in controllable real-time manipulation of NDs inside a scanning electron microscope (SEM) with simultaneous force registration. The geometry of NDs enables to distinguish between different types of motion, i.e. rolling, sliding and rotation. Real contact areas are calculated from the traces left after the displacement of NDs and compared to the contact areas predicted by the contact mechanics and frozen droplet models.

**Keywords:** Silver nanowires; Nanomanipulation; Tribology

**PACS:** 81.07.-b; 62.25.-g; 62.23.Hj

## Background

Metal nanoparticles (NPs) are well-known objects for tribological studies and nanomanipulation experiments [1]. The majority of studies had been performed on NPs assumed to be spherically shaped, while significantly less number of works was dedicated to nonspherical NPs [2-5]. Taking into account the fact that the friction force at the nanoscale is proportional to the contact area [6], it is important to know the exact geometry of NPs for correct calculation of their contact area. However, in the case of spherical NPs, it is difficult to distinguish between sliding, rolling and rotating motions. Therefore, an elongated object (e.g. nanowire or nanorod) could be more suitable for revealing different regimes of motion in tribological tests. However, due to increased contact area (and static friction), the manipulation of elongated structures can be problematic. For example, the displacement of CuO nanowires (NWs) on a smooth silicon substrate is almost impossible without damaging and breaking of NWs [7].

Metal NWs (especially Ag NWs) are a perspective class of materials for transparent conductive electrodes, intensively investigated during the last few years [8,9]. Optical welding of NW percolating networks is a fast and cost-effective method of improving the conductivity of an electrode by improving wire-to-wire contact resistance [10]. NW-to-substrate adhesion after optical or laser processing is a key parameter of NW-based electrode operation.

Laser-induced melting of metal nanostructures is an intriguing phenomenon studied by several research groups. Habenicht et al. described laser-induced melting, dewetting and ejection ('jumping') of Au nanoparticles formed from triangular nanostructures on HOPG substrate [11]. The driving mechanism of NP ejection was minimization of surface energy of the liquid droplet, and the NP ejection velocity was proportional to the energy of laser pulse. In spite of the small time span of melting, ejection and solidification processes (ns), some NPs were frozen in different stages of dewetting and ejection. This phenomenon was analysed and numerically simulated by Afkhami and Kondic [12]. Laser-induced melting of Ag NWs was recently investigated by Liu et al. [13]. They analysed the distribution of electric field and melting patterns along the length of a NW. Maximal field is concentrated on the ends of a NW, promoting melting of

\* Correspondence: boris.polyakov@cfi.lu.lv; natalia.novoselska@gmail.com

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga str. 8, Riga LV-1063, Latvia

<sup>2</sup>ILMechnik Odessa National University, Dvoryanskaya str. 2, Odessa 65082, Ukraine

Full list of author information is available at the end of the article

the ends of the NW. At relatively small laser pulse energy, spheroid-like structures are formed on the ends of NWs. The resulting nanostructure resembles a 'dumbbell' that hereafter will be referred as a nano-dumbbell (ND). At higher pulse energy, spherical particles can detach from the NW, or even the whole NW can be melted into the separated spherical NPs due to Rayleigh-Plateau instability [14].

A ND can be roughly considered as two spheroidal NPs connected by a NW. A ND is a novel and attractive object for nanotribological studies. If the distance between the rounded ends of a NW is short enough, the dumbbell might rest on the rounded ends mainly. Thus, the end bulbs of a ND ensure a relatively small contact area, reduced adhesion and static friction compared to those of intact NWs. Therefore, NDs can be easily manipulated, and different types of motion can be distinguished (sliding, rolling, rotation). However, subsequent analysis and interpretation of experimental data can be complicated. In particular, correct determination of the contact area of NDs is a nontrivial problem. Conventional contact mechanics models developed for solid spherical particles cannot be applied for calculation of the ND contact area. This is due to the physics of ND formation that involves melting and solidifying of NPs on their ends, and this is needed to be taken into account.

In this work, we studied formation and tribological properties of Ag NDs produced by laser processing of corresponding metal NWs on an oxidized silicon surface. Detachment of the ND central part was discussed and analysed using finite element method simulations. Contact areas and static friction of end bulbs of NDs were investigated experimentally and analysed theoretically. NDs were manipulated on oxidized silicon wafers inside a scanning electron microscope (SEM) with simultaneous force recording. Different motion types of NDs were observed during the experiment. To the best of our knowledge, metal NDs were used for nanomanipulations for the first time.

## Methods

Ag NWs of 120 nm in diameter were purchased from Blue Nano (Charlotte, NC, USA). The nanowires were deposited on an oxidized silicon wafer substrate (cut from a 3-in. wafer,  $10^{-3}$   $\Omega$  cm, 50 nm thermal SiO<sub>2</sub>, Semiconductor Wafer, Inc., Hsinchu, Taiwan) from solution. For laser treatment of the samples, the second harmonic (532 nm) of Nd:YAG laser (Ekspla NL-200, Vilnius, Lithuania) with a pulse duration of 9 ns and a repetition rate of 500 Hz was used. The beam diameter was 0.6 mm, and the laser pulse energy was approximately 0.9 mJ. After laser treatment, Au and Ag NDs were examined in a transmission electron microscope (Tecnai GF20, FEI, Hillsboro, OR, USA).

The experimental set-up comprised of a 3D nanopositioner (SLC-1720-S, SmarAct, Oldenburg, Germany) equipped with a self-made force sensor installed inside a SEM (Vega-II SBU, TESCAN, Brno, Czech Republic; typical chamber vacuum  $3 \times 10^{-4}$  mbar). High-resolution images of NDs and traces left after displacement of NDs were taken inside FEI Helios Nanolab SEM. The force sensor was made by gluing a commercial atomic force microscope (AFM) cantilever with a sharp tip (Nanosensor ATEC-CONT cantilevers, Neuchatel, Switzerland,  $C = 0.2$  N/m) to one of the prongs of a commercially available quartz tuning fork (QTF). The signal from the QTF was amplified by a lock-in amplifier (SR830, Stanford Research Systems, Sunnyvale, CA, USA) and recorded through the ADC-DAC card (NI PCI-6036E, National Instruments, Austin, TX, USA). The typical values of the driving voltage were 20 to 50 mV, and the corresponding tip oscillation amplitude was in the order of 100 nm. The tip oscillated parallel to the sample surface, i.e. in the shear mode.

During the experiments, the tip was positioned at about the half height of a ND above the substrate surface. Each manipulation experiment started with a displacement of the ND from its initial position by an abrupt tip motion to reduce the initial adhesion. Initial displacement was followed by controlled manipulation of the ND by pushing it with the AFM tip with simultaneous force recording. During the manipulation, the tip moved parallel to the surface along a straight line without feedback loop. The point of the tip contact with ND was varied to investigate different scenarios of ND behaviour. More details about the nanomanipulation technique can be found in [15].

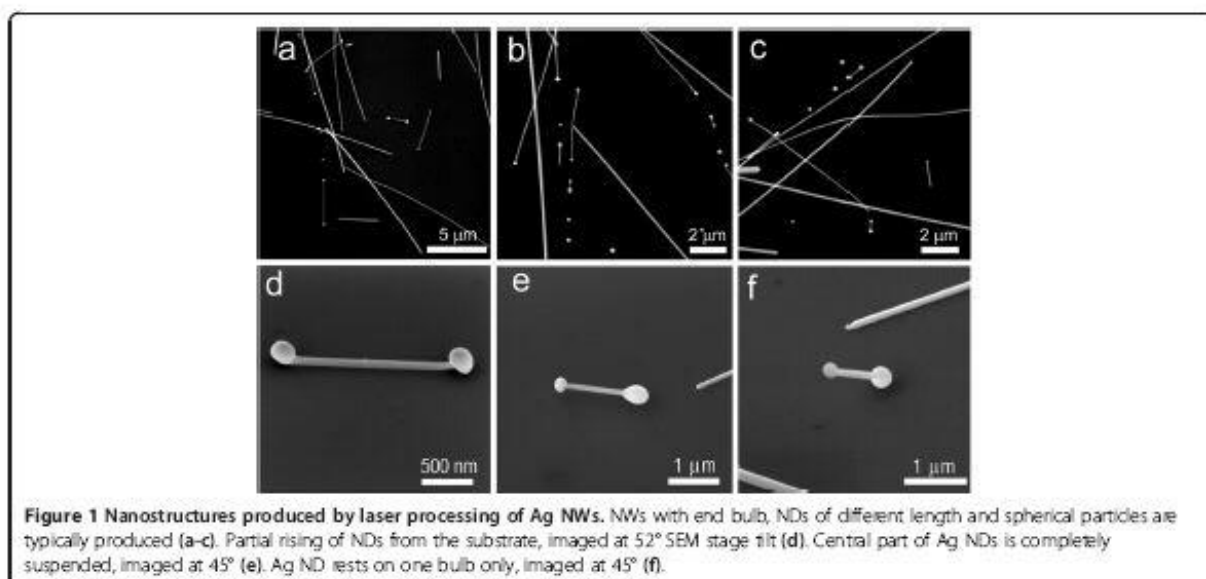
The Solid Mechanics module in COMSOL Multiphysics (version 4.3b) was used to build a stationary physics model of a deflected dumbbell resting on a flat substrate. The material properties of Ag were taken from the COMSOL material library; only Young's modulus was added manually, with the value 83 GPa.

## Results and discussion

### ND formation process

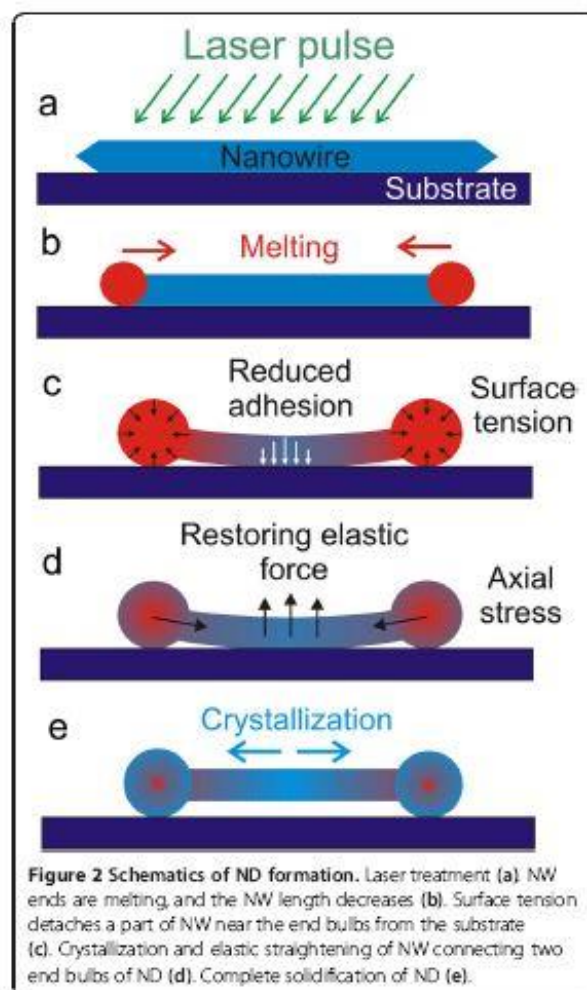
SEM investigation revealed that after laser processing, most of the Ag NWs have rounded ends (end bulbs), and a large number of spherical NPs and some NDs were produced (Figure 1). Similar nanostructures can be produced by laser processing of Au NWs (Additional file 1: Figure S1). ND formation is a complicated dynamic process, which involves extreme temperature gradients, and includes rapid heating and melting of the ends of NWs, contraction of liquid droplets into spheroidal bulbs and followed by rapid solidification.

Let us propose a mechanism of ND formation using SEM images of NDs frozen at different stages of formation. After absorption of laser pulse energy, a NW starts



to melt; liquid droplets grow in volume and move towards the centre of a NW (Figure 2a,b). Surface tension tends to minimize the surface area of a droplet and makes it spherical. The temperature of the parts of a NW close to the liquid bulbs approaches the melting point, causing a local decrease of Young's modulus and resulting in the detachment of the parts from the substrate pulled by the growing droplet (Figure 2c). Adhesion of the central part of a NW resting on the substrate is significantly reduced due to inverse dependence of surface free energy on temperature [16]. However, the temperature in the central part of a NW is below the melting point, since the NW preserves its original crystalline structure (Additional file 1: Figure S2). When the ND is cooled down, the middle part becomes a crystallization nucleus and defines the epitaxial crystallization of the melted part of the wire towards the end bulbs. After solidification, there is an elastic stress tending to restore the straight profile of the bent part connecting two bulbs. Restoring force is also enhanced by the axial stress that originated from the thermal contraction of cooling wire (Figure 2d). If the part of the NW adhered to the substrate is short enough, and adhesion force is less than restoring elastic forces, the middle part of the NW can get detached from the substrate, and the ND will rest on the end bulbs only (Figure 2e). It is worth to note that in spite of rapid cooling, the end bulbs are crystalline as it was demonstrated by Liu et al. [13].

SEM observations show that some NWs were completely removed from the substrate by laser processing, where former positions of NWs can be identified as dark 'shadows' on the surface of the substrate (Additional file 1: Figure S3). Examination at 45° sample tilt reveals that a number of NDs contact the substrate by one end only



(Figure 1f). Complete detachment is likely connected to the ejection of the liquid droplets described by Habenicht et al. [11]. The exact mechanism of melting and complete detachment of NWs is rather complex and requires advanced computer simulations [17,18].

In order to support the proposed mechanism of ND formation, let us consider a rough estimation of the balance of forces involved on the stages of separation of ND from the substrate: adhesion of the NW, elastic force of the bent NW pulled by the bulbs and thermally induced stress in the NW.

Contact pressure caused by adhesion between the facet of the NW and the underlying substrate can be estimated as [19]

$$P = \frac{A}{6\pi D^3}, \quad (1)$$

where  $A$  is the Hamaker constant for the Ag/SiO<sub>2</sub> system and  $D$  is the cutoff distance [19]. The Hamaker constant for the system can be approximated as  $A = \sqrt{A_{Ag}A_{SiO_2}}$ , where  $A_{Ag}$  is the Hamaker constant of silver and  $A_{SiO_2}$  is the same for SiO<sub>2</sub>, with values  $3.72 \times 10^{-19}$  and  $0.62 \times 10^{-19}$  J, respectively, and the cutoff distance is approximately  $D \approx 0.2$  nm [19]. Using Equation 1, the calculated contact pressure for the system is approximately 1 GPa, which is the minimal pressure necessary to separate the contacting bodies.

A finite element method (FEM) simulation was used to study the elastic behaviour of an Ag dumbbell structure interacting with a flat substrate (more details in Additional file 1: Figure S4). The model consisted of a dumbbell-like geometry resting on a flat rectangular block. The first case (Figure 3a) describes the earlier stage of dumbbell formation; the length of the adhered part was chosen to be 1 μm long. The second case (Figure 3b) depicts a later stage of dumbbell formation, where most of the wire between the balls is detached (the length of the adhered part

is 10 nm). In the vicinity of the interface separation edge, the elastic stresses are concentrated and may reach 0.5 to 4 GPa, which can be sufficient to induce interface separation. Note that the stress decreases with the decrease of the length of the adhered part; thus, only relatively short NDs are able to detach from the substrate completely.

The thermal stresses induced by contraction of the NW due to cooling may play a significant role in the interface separation as well. The thermal strain  $\epsilon_{th}$  can be estimated from the following equation:

$$\epsilon_{th} = \alpha_{Ag} \Delta T, \quad (2)$$

where  $\alpha_{Ag}$  is the thermal expansion coefficient of silver and  $\Delta T$  is the difference of the initial and final temperatures. The thermal expansion coefficient of bulk silver is  $19.7 \times 10^{-6}/K$  [20], and considering the temperature difference of 680 K, the strain for such a process is approximately 1.34%. Calculating the thermal stress by  $\sigma_{th} = E_{Ag}\epsilon_{th}$ , where  $E$  is Young's modulus for silver ( $E_{Ag} \approx 83$  GPa), one yields  $\sigma_{th} \approx 1.1$  GPa. As the result of superposition of the elastic stress of bent NW and thermal stress, interface separation takes place similarly to crack propagation.

#### Contact area and static friction

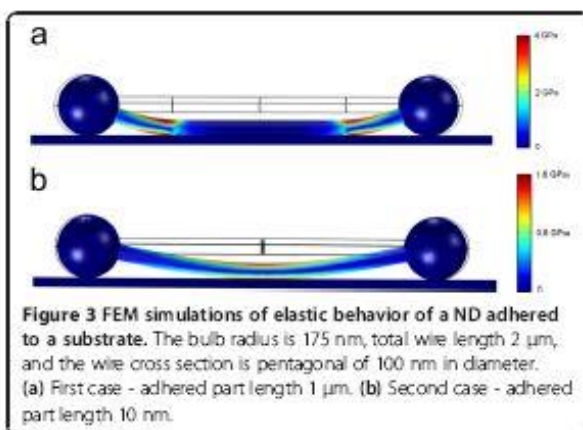
The contact area, as well as friction between the end bulbs and the substrate, will strongly depend on the shape of the bulbs. According to the experimental observations, the end bulbs of the NDs have an ellipsoidal shape that is close to prolate spheroid with the semi-axes  $R_1$  and  $R_2$ . For purposes of simplicity, we will use spherical ball approximation, justified by the ratio  $R_1/R_2 \sim 1$ . Thus, the effective radius  $R_e = \sqrt{R_1 R_2}$  will only be used.

The real shape of the bulb is a result of the dynamic interplay of surface tension and adhesion forces in a liquid droplet followed by solidification. In this regard, two boundary cases can be considered. In the first case, named frozen droplet model (FDM), a molten bulb solidifies in contact with the substrate and takes the shape of truncated ellipsoid defined by the contact angle of a liquid droplet with the solid substrate. The estimation of the contact area  $A$  is obtained from geometrical consideration for a spheroid of radius  $R_e$  and a cutting plane of the contact:

$$A = \pi \cdot R_e^2 \cdot \sin^2 \Theta, \quad (3)$$

where  $\Theta$  is the contact angle for the Ag/SiO<sub>2</sub> interface.

In another scenario, the molten structure detaches from the substrate, as was shown in several works [11,17], and solidifies before contacting the substrate again (Figure 1f). The bulb shape will be close to the sphere or ellipsoid, and the contact will be governed by adhesion and elastic forces. Such situation can also occur when ND with frozen droplet-shaped bulbs is



**Figure 3** FEM simulations of elastic behavior of a ND adhered to a substrate. The bulb radius is 175 nm, total wire length 2 μm, and the wire cross section is pentagonal of 100 nm in diameter. (a) First case - adhered part length 1 μm. (b) Second case - adhered part length 10 nm.

(Figure 1f). Complete detachment is likely connected to the ejection of the liquid droplets described by Habenicht et al. [11]. The exact mechanism of melting and complete detachment of NWs is rather complex and requires advanced computer simulations [17,18].

In order to support the proposed mechanism of ND formation, let us consider a rough estimation of the balance of forces involved on the stages of separation of ND from the substrate: adhesion of the NW, elastic force of the bent NW pulled by the bulbs and thermally induced stress in the NW.

Contact pressure caused by adhesion between the facet of the NW and the underlying substrate can be estimated as [19]

$$P = \frac{A}{6\pi D^3}, \quad (1)$$

where  $A$  is the Hamaker constant for the Ag/SiO<sub>2</sub> system and  $D$  is the cutoff distance [19]. The Hamaker constant for the system can be approximated as  $A = \sqrt{A_{Ag}A_{SiO_2}}$ , where  $A_{Ag}$  is the Hamaker constant of silver and  $A_{SiO_2}$  is the same for SiO<sub>2</sub>, with values  $3.72 \times 10^{-19}$  and  $0.62 \times 10^{-19}$  J, respectively, and the cutoff distance is approximately  $D \approx 0.2$  nm [19]. Using Equation 1, the calculated contact pressure for the system is approximately 1 GPa, which is the minimal pressure necessary to separate the contacting bodies.

A finite element method (FEM) simulation was used to study the elastic behaviour of an Ag dumbbell structure interacting with a flat substrate (more details in Additional file 1: Figure S4). The model consisted of a dumbbell-like geometry resting on a flat rectangular block. The first case (Figure 3a) describes the earlier stage of dumbbell formation; the length of the adhered part was chosen to be 1 μm long. The second case (Figure 3b) depicts a later stage of dumbbell formation, where most of the wire between the balls is detached (the length of the adhered part

is 10 nm). In the vicinity of the interface separation edge, the elastic stresses are concentrated and may reach 0.5 to 4 GPa, which can be sufficient to induce interface separation. Note that the stress decreases with the decrease of the length of the adhered part; thus, only relatively short NDs are able to detach from the substrate completely.

The thermal stresses induced by contraction of the NW due to cooling may play a significant role in the interface separation as well. The thermal strain  $\epsilon_{th}$  can be estimated from the following equation:

$$\epsilon_{th} = \alpha_{Ag}\Delta T, \quad (2)$$

where  $\alpha_{Ag}$  is the thermal expansion coefficient of silver and  $\Delta T$  is the difference of the initial and final temperatures. The thermal expansion coefficient of bulk silver is  $19.7 \times 10^{-6}/K$  [20], and considering the temperature difference of 680 K, the strain for such a process is approximately 1.34%. Calculating the thermal stress by  $\sigma_{th} = E_{Ag}\epsilon_{th}$ , where  $E$  is Young's modulus for silver ( $E_{Ag} \approx 83$  GPa), one yields  $\sigma_{th} \approx 1.1$  GPa. As the result of superposition of the elastic stress of bent NW and thermal stress, interface separation takes place similarly to crack propagation.

#### Contact area and static friction

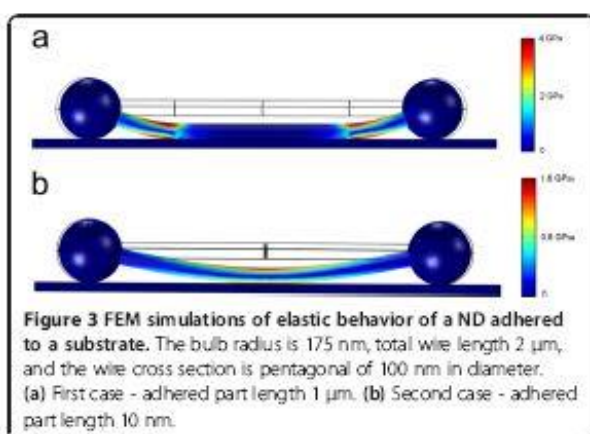
The contact area, as well as friction between the end bulbs and the substrate, will strongly depend on the shape of the bulbs. According to the experimental observations, the end bulbs of the NDs have an ellipsoidal shape that is close to prolate spheroid with the semi-axes  $R_1$  and  $R_2$ . For purposes of simplicity, we will use spherical ball approximation, justified by the ratio  $R_1/R_2 \sim 1$ . Thus, the effective radius  $R_e = \sqrt{R_1 \cdot R_2}$  will only be used.

The real shape of the bulb is a result of the dynamic interplay of surface tension and adhesion forces in a liquid droplet followed by solidification. In this regard, two boundary cases can be considered. In the first case, named frozen droplet model (FDM), a molten bulb solidifies in contact with the substrate and takes the shape of truncated ellipsoid defined by the contact angle of a liquid droplet with the solid substrate. The estimation of the contact area  $A$  is obtained from geometrical consideration for a spheroid of radius  $R_e$  and a cutting plane of the contact:

$$A = \pi \cdot R_e^2 \cdot \sin^2\Theta, \quad (3)$$

where  $\Theta$  is the contact angle for the Ag/SiO<sub>2</sub> interface.

In another scenario, the molten structure detaches from the substrate, as was shown in several works [11,17], and solidifies before contacting the substrate again (Figure 1f). The bulb shape will be close to the sphere or ellipsoid, and the contact will be governed by adhesion and elastic forces. Such situation can also occur when ND with frozen droplet-shaped bulbs is



displaced from its initial position and rolled to the 'rounded' side of the bulbs.

The contact area of the sphere-on-plane can be calculated on the basis of continuum elasticity models for deformable spheres such as JKR [21] or DMT-M model [22], which also gives a good approximation for ellipsoids providing  $R_1/R_2 \sim 1$  [19]. According to Tabor [23], the choice of the most suitable model is determined by the parameter

$$\eta = \left( \frac{16R_e \gamma^2}{9K^2 z_0^3} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

where  $\gamma$  is the work of adhesion and  $z_0$  is the equilibrium spacing for the Lennard-Jones potential of the surfaces.  $K$  is the combined elastic modulus of the sphere and substrate, defined as

$$K = \frac{4}{3} \left( \frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2} \right), \quad (5)$$

in which  $\nu_{1,2}$  and  $E_{1,2}$  are the Poisson ratios and Young moduli of the substrate and sphere, respectively. For small  $\eta$ , the DMT-M theory is more appropriate [24] and will be used below. According to the DMT-M model, the contact area  $A_{DMT}$  of the sphere on a flat surface is

$$A_{DMT} = \pi \left( \frac{2\pi\gamma}{K} \right)^{2/3} R_e^{4/3}, \quad (6)$$

Friction force can be expressed as the following simple form:

$$F_{friction} = \tau \cdot A, \quad (7)$$

where  $\tau$  is the interfacial shear stress/strength and  $A$  is

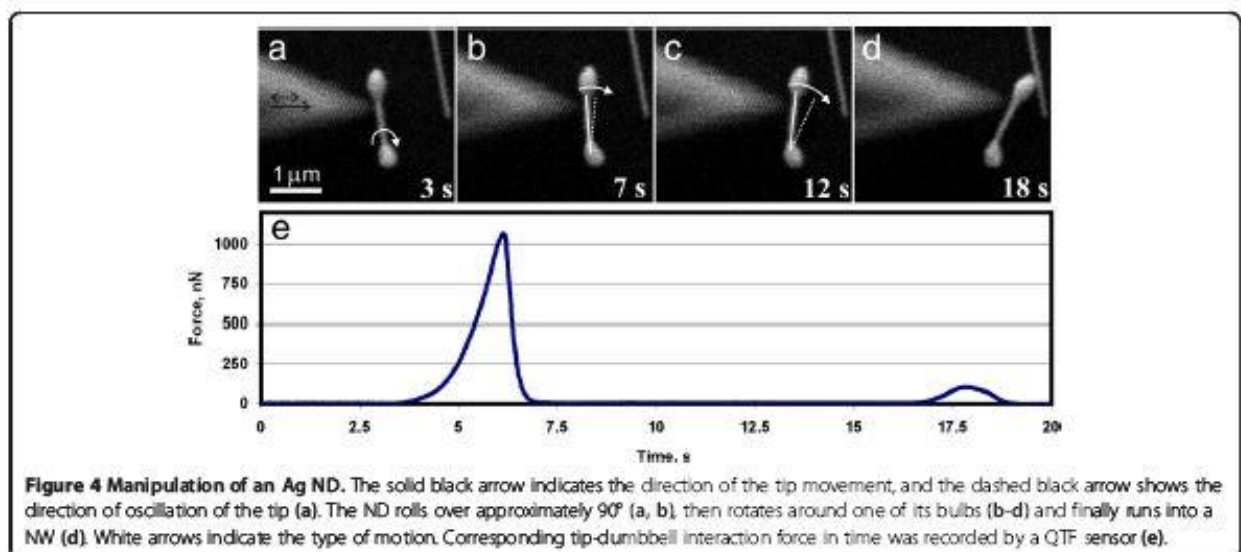
the contact area [25]. The shear strength is defined as an ultimate shear stress  $\tau$  before the object is displaced and can be estimated using the relation  $\tau_{theo} = G^* / Z$ , where  $\nu$  is Poisson's ratio and  $G^* = [(2 - \nu_1) / G_1 + (2 - \nu_2) / G_2]^{-1}$  [25,26].  $Z$  is an empirical material-dependent coefficient ranging from 5 to 30 [27]. Taking  $Z = 15$  as the typical value for most metals [27], theoretical shear strength for Ag equals  $\tau \approx 0.59$  GPa.

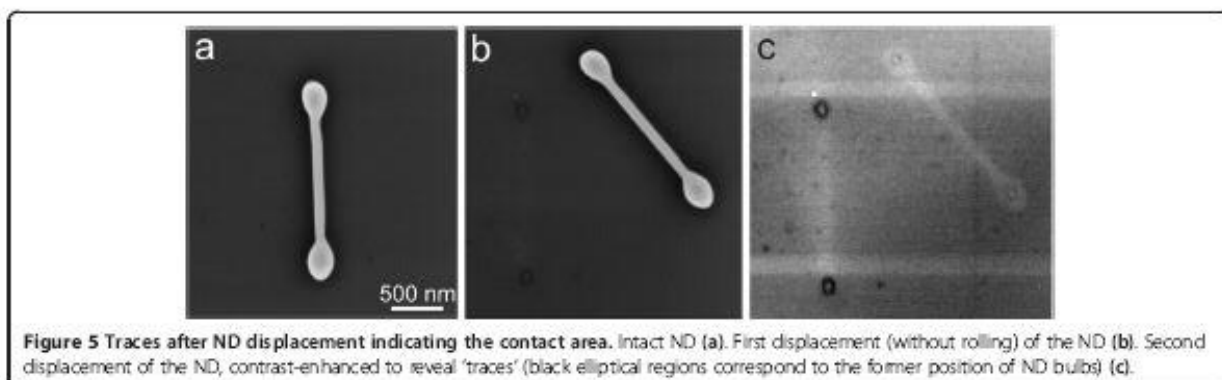
#### Real-time manipulations

Nanomanipulation technique inside SEM with simultaneous force registration was used to control the applicability of FDM and DMT-M models for description of ND contact with the substrate surface experimentally. The experiment has shown that in most cases, the end bulbs of NDs ensure a relatively small contact area and therefore reduced adhesion and friction force. For comparison, displacement of untreated uniform Ag NWs on a flat silicon substrate was almost impossible without severe damage and plastic deformation of NW (Additional file 1: Figure S5).

NDs exhibited several regimes of motion in manipulation experiments. The most common scenario was rotation of the ND around one of its ends. Long-range rolling of Ag NDs was rarely observed, while rolling up to approximately  $90^\circ$  was registered frequently. In some cases, one end of ND was losing contact with the substrate surface, and ND rotated around the adhered end out of the substrate plane. In a few cases, static friction was high enough to keep one of the ends fixed, which led to plastic deformation of the ND during manipulation (Additional file 1: Figure S6).

Typical experiment of ND manipulation is shown in Figure 4. After overcoming the static friction force  $F_{st} \approx 1$   $\mu$ N, ND first rolled over (Figure 4a,b) and then rotated



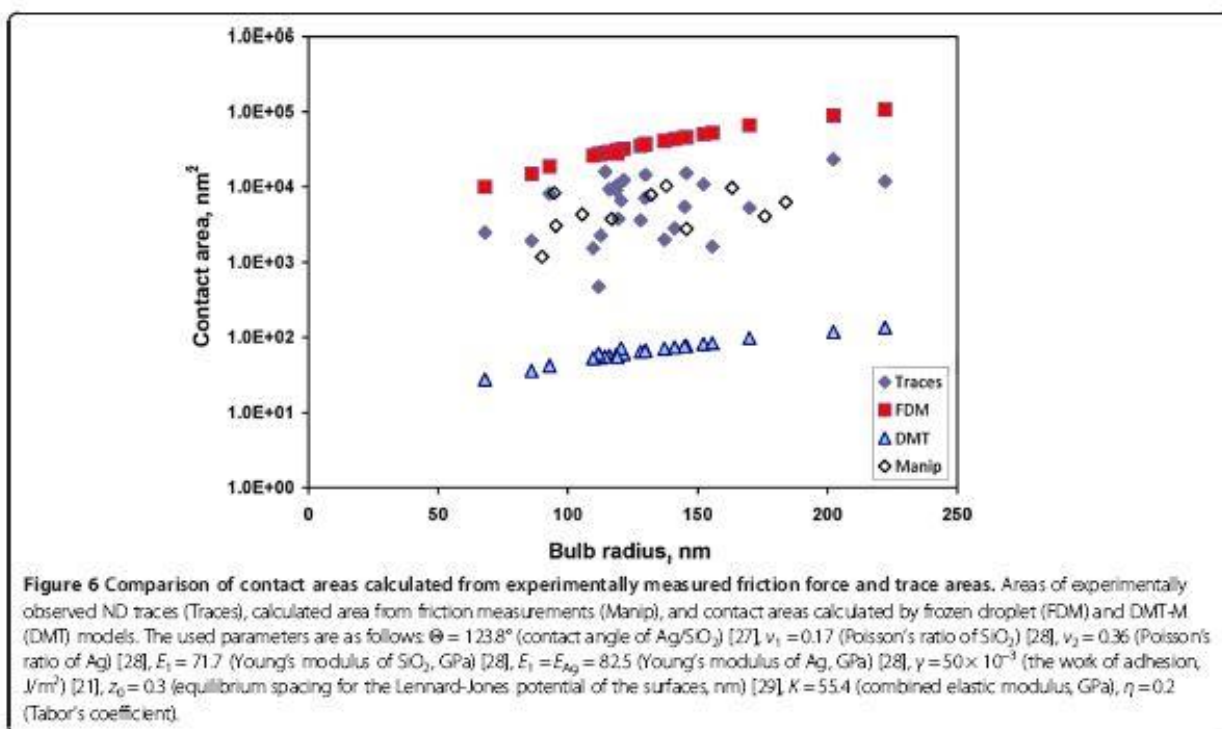


around one of the ends at almost zero force until it ran into neighbouring NWs (Figure 4c,d). Kinetic friction during ND rotation was below the detection limit. The huge difference between the static and kinetic friction agrees with our previous work performed on Au NPs [15].

In general, static friction forces measured for ten NDs were scattered from 200 to 1,750 nN. To find the reason for such large variation of static friction force values of manipulated NDs, we studied contact areas of 24 NDs after displacement using residual traces inside a high-resolution SEM, (Figure 5) and compared these experimental values with calculated ones. Here we need to mention that physical reasons behind the residual traces are not yet clear; however, the visible trace area can

be considered proportional to the real contact area. To prove this assumption, we manipulated untreated Ag NWs, which have a well-defined pentagonal cross section [28]. The width of the traces left after displacement corresponded to the width of one pentagon facet (Additional file 1: Figure S4). In the next step, we compared contact areas calculated from experimentally measured friction force for one set of NDs using Equation 7 (Figure 6, *Manip*) and trace areas for another set of NDs (Figure 6, *Traces*). As it can be observed from Figure 6, there is good agreement between both contact areas.

Experimentally observed trace areas remained after ND displacement; contact areas calculated for the same NDs according to the FDM (Equation 3) and DMT



(Equation 6) approaches using radii of ND end bulbs, measured in SEM, are shown in Figure 6. It is evident that experimental results obtained by trace observations are closer to values of contact area calculated by FDM than to those by the DMT-M model (Figure 6). It means that the end bulbs of these NDs are not perfect spheroids, but truncated ones solidified in the contact with the substrate. However, the obtained experimental values are still lower than FDM predicts. The possible reasons for FDM to overestimate the contact area are as follows: (1) the equilibrium shape of the droplet may differ significantly from the truncated spheroid, (2) the droplet solidifies before reaching the equilibrium shape, (3) it is possible that the contact angle of the substrate surface with liquid metal nanodroplets is larger than the contact angle of that with macroscopic droplets ( $135^\circ$  to  $150^\circ$  instead of  $123.8^\circ$ ).

A phenomenon directly related to variations in friction force and contact area is a temporal dependence of contact area or aging [15,30]. The force required to displace NDs was inversely proportional to the time intervals between the manipulation events. Figure 5c demonstrates the traces left after the first and the second displacement of the same ND (time interval of a few minutes). The area of the first pair of traces is approximately  $9.03 \times 10^3$  and  $10.82 \times 10^3$  nm<sup>2</sup> and only approximately  $2.63 \times 10^3$  and  $2.62 \times 10^3$  nm<sup>2</sup> for the second pair of traces. Analysis of the shape of this ND before and after displacement provides evidence that ND was displaced by sliding and rotation only. Therefore, the decrease of the contact area in this case cannot be explained by rolling of the ND onto the more spherical side of the end bulbs. Possible explanation of contact aging is diffusion of metal atoms, which can be accelerated by local heating or migration of electrons caused by the electron beam of SEM. However, detailed analysis of the contact aging phenomenon is out of the scope of this article.

## Conclusions

It was demonstrated that metal NDs are attractive objects for nanomanipulation and nanotribology. Formation of metal ND on the substrate from a NW under laser beam radiation is a complex process. The final configuration of a ND is a result of the interplay between the intrinsic effects (i.e. melting, crystallization, effect of thermal stress, elastic forces) and adhesion during the separation of the NW from the substrate. The experimental study showed reduced contact area and adhesion of NDs in comparison to intact NWs. The geometry of NDs enabled to study different regimes of motions in manipulation experiments, i.e. sliding, rolling and rotation. Contact areas and static friction forces of NDs were measured and compared to the DMT-M and FDM contact models.

## Additional file

**Additional file 1: Supplementary materials.** The file contains Figures S1 to S6 and discussion on COMSOL simulations.

### Abbreviations

FDM: frozen droplet model; FEM: finite element method; ND: nanodumbbell; NP: nanoparticle; NW: nanowire; SEM: scanning electron microscope.

### Competing interests

The authors declare that they have no competing interests.

### Authors' contributions

BP, SV and LD planned the experiment and drafted and revised the manuscript. BP, SV and SO carried out all experiments. LD, NN and SO analysed the results and processed the data. JB performed the laser treatment of the samples and revised the manuscript. MA carried out the Comsol simulations. IK and RL supervised the research, coordinated the study and revised the manuscript. All authors have read and approved the final manuscript.

### Acknowledgements

This work was supported by the ESF project Nr. 2013/0015/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/IAA/010, the ESF FANAS programme 'Nanopama' and EU through the ERDF (Centre of Excellence 'Mesosystems: Theory and Applications', TK114). The work was also partly supported by ETF grants 8420 and 9007, the Estonian Nanotechnology Competence Centre (EU29996), ERDF 'TRIBOFILM' 3.2.1101.12-0028, 'IRGLASS' 3.2.1101.12-0027 and 'Nano-Com' 3.2.1101.12-0010. The authors are grateful to Alexey Kuzmin for the fruitful discussions and to Krisjanis Smits for the help in TEM measurements.

### Author details

<sup>1</sup>Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga str. 8, Riga LV-1063, Latvia. <sup>2</sup>Institute of Physics, University of Tartu, Riiia str. 142, Tartu 51014, Estonia. <sup>3</sup>Estonian Nanotechnology Competence Center, Riiia str. 142, Tartu 51014, Estonia. <sup>4</sup>Ukrainian Mechnikov Odessa National University, Dvoryanskaya str. 2, Odessa 65082, Ukraine.

Received: 12 December 2013 Accepted: 2 April 2014

Published: 21 April 2014

### References

1. Gnecco E, Meyer E: *Fundamentals of Friction and Wear*. Berlin: Springer; 2007.
2. Hsieh S, Meltzer S, Wang C, Requicha A, Thompson M, Koel B: Imaging and manipulation of gold nanoislands with an atomic force microscope. *J Phys Chem B* 2002, **106**:231–234.
3. Dietzel D, Mönninghoff T, Jansen L, Fuchs H, Ritter C, Schwarz U, Schirmeisen A: Interfacial friction obtained by lateral manipulation of nanoparticles using atomic force microscopy techniques. *J Appl Phys* 2007, **102**:084306.
4. Gnecco E, Rao A, Moughn K, Chandrasekar G, Meyer E: Controlled manipulation of rigid nanoislands by atomic force microscopy. *Nanotechnology* 2010, **21**:215702.
5. Nita P, Casado S, Dietzel D, Schirmeisen A, Gnecco E: Spinning and translational motion of 5b nanoislands manipulated on MoS<sub>2</sub>. *Nanotechnology* 2013, **24**:525302.
6. Bhushan B: *Handbook of Micro/Nanotribology*. Boca Raton: CRC; 1999.
7. Polyakov B, Vassov S, Dorogin L, Kulis P, Kink I, Lohmus R: The effect of substrate roughness on the static friction of CuO nanowires. *Surf Sci* 2012, **606**:1393–1399.
8. Lee P, Lee J, Lee H, Yeo J, Hong S, Nam KH, Lee D, Lee SS, Ko SH: Highly stretchable and highly conductive metal electrode by very long metal nanowire percolation network. *Adv Mater* 2012, **24**:3326–3332.
9. Liu CH, Yu X: Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film. *Nanoscale Res Lett* 2011, **6**:75.
10. Garnett EC, Cai W, Cha J, Mahmood F, Connor ST, Christoforo MG, Cui Y, McGehee MD, Brongersma ML: Self-limited plasmonic welding of silver nanowire junctions. *Nat Mater* 2012, **11**:241–249.
11. Habenicht A, Olapinski M, Burmeister F, Leiderer P, Boneberg J: Jumping nanodroplets. *Science* 2005, **309**:2043–2045.

12. Afkhami S, Kondic L: Numerical simulation of ejected molten metal nanoparticles liquified by laser irradiation: interplay of geometry and dewetting. *Phys Rev Lett* 2013, **111**:034501.
13. Liu L, Peng P, Hu A, Zou G, Duley W, Zhou Y: Highly localized heat generation by femtosecond laser induced plasmon excitation in Ag nanowires. *Appl Phys Lett* 2013, **102**:073107.
14. Kondic L, Diez JA: Nanoparticle assembly via the dewetting of patterned thin metal lines: understanding the instability mechanisms. *Phys Rev E* 2009, **79**:026302.
15. Vassov S, Polyakov B, Dorogin I, Löhmus A, Romanov A, Kink I, Gnecco E, Löhmus R: Real-time manipulation of gold nanoparticles inside a scanning electron microscope. *Solid State Commun* 2011, **151**:688.
16. Frolov T, Mishin Y: Temperature dependence of the surface free energy and surface stress: an atomistic calculation for Cu(110). *Phys Rev B* 2009, **79**:045430.
17. Fuentes-Cabrera M, Rhodes BH, Fowlkes JD, López-Benjamin A, Terones H, Simpson M, Rack PD: Molecular dynamics study of the dewetting of copper on graphite and graphene: implications for nanoscale self-assembly. *Phys Rev E* 2011, **83**:041603.
18. Xiao S, Hu W, Yan H: Melting behaviors of nanocrystalline Ag. *J Phys Chem B* 2005, **109**:20339–20342.
19. Israelachvili J: *Intermolecular and Surface Forces*. London: Academic; 1992.
20. Ho CY, Taylor RE: *Thermal Expansion of Solids*. Materials Park: ASM International; 1998.
21. Johnson KL, Kendall K, Roberts AD: Surface energy and the contact of elastic solids. *Proc Roy Soc Lond Math Phys Sci* 1971, **324**:301–313.
22. Dejaguin BV, Müller VM, Toporov YP: Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *J Colloid Interface Sci* 1975, **53**:314–326.
23. Tabor D: The hardness of solids. *J Colloid Interface Sci* 1977, **58**:2–13.
24. Greenwood JA: Analysis of elliptical Hertzian contacts. *Tribol Int* 1997, **30**:235–237.
25. Cottrell AH: *Dislocations and Plastic Flow in Crystals*. Oxford: Oxford University Press; 1953.
26. Timoshenko SP, Goodier JN: *Theory of Elasticity*. New York: McGraw-Hill; 1987.
27. Hirth JP, Lothe J: *Theory of Dislocations*. New York: Wiley; 1982.
28. Vassov S, Polyakov B, Dorogin IM, Anisov M, Mets M, Umalas M, Saar R, Löhmus R, Kink I: Elasticity and yield strength of pentagonal silver nanowires: in situ bending tests. *Mater Chem Phys* 2014, **143**:1026–1031.
29. Gádre KS, Alford TL: Contact angle measurements for adhesion energy evaluation of silver and copper films on polyene-*n* and SiO<sub>2</sub> substrates. *J Appl Phys* 2003, **93**:919–923.
30. Kim S, Ratchford DC, Li X: Atomic force microscope nanomanipulation with simultaneous visual guidance. *ACS Nano* 2009, **3**:2989–2994.

doi:10.1186/1556-276X-9-186

Cite this article as: Polyakov et al.: Some aspects of formation and tribological properties of silver nanodumbbells. *Nanoscale Research Letters* 2014 **9**:186.

Submit your manuscript to a SpringerOpen® journal and benefit from:

- Convenient online submission
- Rigorous peer review
- Immediate publication on acceptance
- Open access: articles freely available online
- High visibility within the field
- Retaining the copyright to your article

Submit your next manuscript at ► [springeropen.com](http://springeropen.com)

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Sven Oras,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose

Kulla ja hõbeda nanostruktuuride triboloogiliste omaduste uurimine skaneerivas elektronmikroskoobis, mille juhendaja on Dr Sergei Vlassov, reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.1.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **30.05.2014** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **30.05.2014**