

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSTE VALDKOND
Füüsika instituut

Allar Liivlaid

Pentagonaalsete nanotraatide deformatsioonide morfoloogia uurimine

Bakalaureusetöö (12 EAP)

Füüsika

Juhendajad:

Veronika Zadin, PhD

Sergei Vlassov, PhD

Sven Oras, PhD

Tartu 2024

Pentagonaalsete nanotraatide deformatsioonide morfoloogia uurimine

Nanomastaabis elektrisüsteemides ja nanooptikas kasutatakse uurimisobjektina metallist nanotraate. Oma väiksuse ning elektrijuhtivuse tõttu võivad nad silmale märkamatu võrguna muuta elektrit mittejuhtiva pinna juhtivaks. Nende mehaanika ränialusel ning difusiooni roll alusel purunemisel ei ole karakteriseeritud. Selles bakalaureusetöös teostati molekulaardünaamilisi simulatsioone, et uurida pentagonaalsete nanotraatide morfoloogiat ning mehaanikat ränist aluse peal kuumutamisel. Tulemusi võrreldi läbivalgustava elektronmikroskoobi eksperimentidega. Simulatsioonide tulemusel leiti tõenäoline reaktsioonimehhanism eelnevalt tekkinud defekti, tõmbava pinge, aatomite difusiooni ning tsüklilise kuumutamise koosmõjul, mille tõttu alusel asetsev hõbedast nanotraat puruneb.

Märksõnad molekulaardünaamika, pentagonaalsed nanotraadid, mehaanilise pinge arvutused

P230 Aatomi-ja molekulaarfüüsika

P250 Tahke aine: struktuur, termilised ja mehhaanilised omadused, kristallograafia, phase equilibria

Deformation morphology study of pentagonal nanowires

Metallic nanowires are a topical subject in the field of nanoscale electrical systems and nanooptics. Their small size and high electrical conductivity means that they can turn a non-conductive surface conductive with an invisible at macro scale net. Their mechanics on substrate and role of diffusion during breakup are however not fully characterized. In this thesis, molecular dynamics simulations were conducted to research the morphology and mechanics of pentagonal nanowires on a silicon substrate during heating. Results were compared with transmission electron microscope experiments. On the basis of simulations, a probable reaction mechanism was found that with the confluence of previously created defects, tensile stress, diffusion and cyclical heating breaks the silver nanowire on the substrate.

Keywords molecular dynamics, pentagonal nanowires, mechanical stress calculations

P230 Atomic and molecular physics

P250 Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibria

Sisukord

1 Lühendid	5
2 Sissejuhatus	6
3 Teooria	8
3.1 Molekulaardünaamika	8
3.1.1 Liikumisvõrrandid, interaktsioonipotentsiaal ja asukoht	8
3.1.2 Ajasamm	10
3.1.4 Jäätusseaduste rakendamine: termostaat ja barostaat	11
3.1.5 Arvutuslikud käsud	12
3.2 Mehaaniline pinge	13
3.2.1 Viriaalpinge	13
3.2.2 Mehaanilise pinge arvutused LAMMPS-iga	14
3.3 Pentagonaalsed nanotraadid	15
3.4 TEM eksperimendi kirjeldus	16
3.5 Eksperimentaalsed tulemused	18
4 Molekulaardünaamika simulatsioonid	19
4.1 Nanotraadi koostamine	19
4.2 Nanotraadi tsükliline kokkusurumine	21
4.3 Nanotraadi tõmbe simulatsioon	25
5 Tulemuste võrdlus ja analüüs	28
5.1 Võrdlus TEM eksperimendiga	28
5.2 Reaktsioonimehhanism	30
Kokkuvõte	32
Kasutatud kirjandus	34
Tänu sõnad	37
Lisa 1. Simulatsiooniseeriad	38
Lisa 2. Kommenteeritud koodi näide	40
Lisa 3. Artikli tekst	42

Töoga seotud publikatsioon

See bakalaureusetöö võtab kokku järgneva publikatsiooni:

- I. Damerchi, E.; Oras, S.; Butanovs, E.; Liivlaid, A.; Antsov, M.; Polyakov, B.; Trausa, A.; Zadin, V.; Kyritsakis, A.; Vidal, L.; Mougín, K.; Pikker, S.; Vlassov, S., Heat-induced morphological changes in silver nanowires deposited on a patterned silicon substrate, *Beilstein J. Nanotechnol.* **2024**, *15*, 435–446. doi:10.3762/bjnano.15.39

Autori panus

Bakalaureusetöö autor on vastutav Artikli **I** nanotraadi molekulaardünaamika simulatsioonitehnika väljatöötamise ja valideerimise, simuleerimise, analüüsimise ning vastava osa kirjutise ja illustatsioonide eest. Kirjastajalt on saadud luba illustatsioonide kasutamiseks.

1 Lühendid

CNA – *Common Neighbor analysis*, ühiste naaberaatomite analüüs

EAM – *embedded atom model*, aatomitevaheline potentsiaal

LAMMPS – *Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*, molekulaardünaamika programm

MD – *molecular dynamics*, molekulaardünaamika

NpT – isotermiline-isobaariline ansambel

NVE – mikrokanooniline ansambel

NVT – kanooniline ansambel

SEM – skaneeriv elektronmikroskoop

TEM – läbivalgustav elektronmikroskoop

2 Sissejuhatus

Simulatsioonid on kesktee eksperimendi ja teooria vahel. Nende koostamiseks peab olema hea arusaam materjali teoreetilistest mudelitest, et seda adekvaatselt arvutis rakendada. Samas peab alati valideerima arvutustulemusi eksperimentaalsega, sest „arvuti arvutab alati õigesti“, aga vastavalt etteantud seadetele, milleks on ka kõik programmi vead. Sellest võib jääda mulje, et numbrilistele analüüsidele keskenduvad teadusharud ei ole iseseisvad ehk nende ainuke töö on kontrollida mõlema suuna tulemusi. Tihti see ongi nii, aga sellisel juhul ei ole tulemustel uudsust. Simulatsioonitehnika hiilgab justnimelt siis, kui sellega saab uurida probleeme, mis on suuruse ja keerukuse tõttu teoreetiliste mudelite haardest väljas ning reaaleluliste piirangute, ajaperioodi lühiduse või muu probleemi tõttu eksperimendiga tuvastamatu.

Nanosuuruses objektid on suurepärase valdkond, kus seda eelist kasutada. Näiteks kulla nanoosakeste struktuuri simuleerimine Monte Carlo meetodi abil [1] või vasest pinnamoodustiste stabiilsuse uurimine [2] on täpselt heas suurusjärgus, et rakendada arvutuslike meetodeid. Eelnevates süsteemides oli pooltuhat kuni paartuhat aatomit. Monte Carlo ei ole kõrgetel temperatuuridel difusiooni modelleerimisel täpne [3] ning osakestel puudub ka täielik liikumisvabadus. Süsteemid võivad molekulaardünaamikas ulatuda saja tuhande aatomini nanosamba modelleerimisel [4]. Siiski tekib probleem arvutusmahus ning seotult maksimaalses ajaperioodis, mida saab simuleerida. Vastavalt on aina raskem uurida eksperimentaalseid nähtuseid, mis võivad kesta sekundeid või minuteid. Näiteks nanotraadi fragmenteerumine võib kesta paarkümmend minutit [5]. Kas on võimalik simuleerida suurte nanoobjektide eksperimentitulemusi, kui efektid on pikaajalised?

Tartu Ülikooli Füüsika instituudis tehakse katseid just vastavate probleemidega. Hõbedast nanotraadid sadestati ränist alusele ning seejärel kuumutati süsteemi erinevate tsüklite alusel. Tulemused nanotraatide fragmenteerumise kohta on esialgu seletamatud. Traatide purunemist on vastavalt eelnevatele teoreetilistele teadmistele raske seletada ning ahjus kuumutamise ajal ei ole võimalik traate elektronmikroskoobiga vaadelda.

Töö eesmärk on luua eksperimentaalselt relevantseid molekulaardünaamika mudelid, et simuleerida, kirjeldada ning pakkuda välja mehhanismid nanotraatide käitumisele. Töös luuakse korrektse pentagonaalse geomeetriaga nanotraat, rakendatakse sellele simuleeritud, eksperimentaalselt relevantseid tingimused ning võrreldakse tulemusi nanotraatide

mikroskoopia katsetega. Eksperimentide ja läbi viidud simulatsioonide tulemusena kirjeldatakse nanotraadi struktuuri muutuste mehhanismi.

3 Teooria

3.1 Molekulaardünaamika

Molekulaardünaamika meetod on klassikaline mitme keha probleemi numbriline lahendamismeetod – see kombineerib mõningad lihtsustused, piisava detailsuse kui ka simuleeritavate osakeste arvu, et olla kasulik atomaarsetes mõõtmetes näiteks kristallstruktuuri või molekulide kogumite uurimisel. [6]

3.1.1 Liikumisvõrrandid, interaktsioonipotentsiaal ja asukoht

Molekulaardünaamika eesmärk on arvutada aatomite trajektoore. Aatomitele mõjuva jõu saab arvutada Langrange'i võrranditest tuletatud valemiga

$$m\ddot{q}_i = -\frac{\partial U}{\partial q_i} = f_i, \quad (1)$$

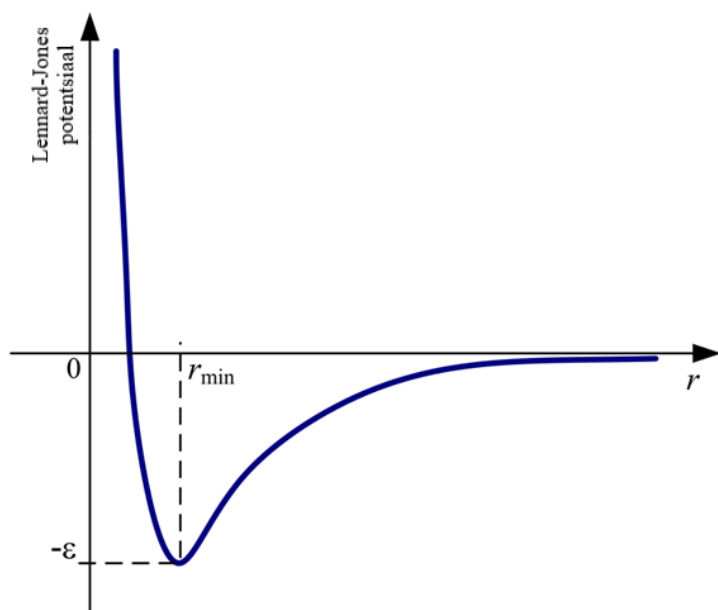
kus m on keha mass, q_i koordinaatide kolmik ning \ddot{q}_i koordinaatide teine tuletis aja järgi. Jõu komponent f_i , mis on võrdeline osakese kiirendusega, on määratud potentsiaali funktsiooni U osatuletisega koordinaadi komponentide järgi. [6]

Molekulaardünaamika on klassikaline meetod ehk osakese asukoht ja impulss on alati numbrilise meetodi täpsusega teada. Aatomitele mõjuvad jõud, mis tekivad elektronkatete omavahelisest paiknemisest, on süsteemis kirjeldatud aatomitele mõjuvate „vedrudena“, mille käitumist saab kirjeldada erinevate lähendatud potentsiaalidega. Tuntuim on Lennard-Jones potentsiaal, seda kirjeldab valem

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

kus r on kaugus potentsiaaliaugu keskpunktist, ε on potentsiaaliaugu sügavus ning σ kokkupõrke diameeter ehk osakeste kaugus, kus energia on null. [6]

Tõmbav kuuenda astme sõltuvus on aktuaalne ka tänapäevastes käsitlustes, aga tõukav kaheteistkümnes on hea lähend ainult vääriskaasidele. Enamus ainete jaoks on selle tõus liiga järsk ning kvantmehaanikast on eeldatav eksponentlähend. Siiski on see kasulik suurte süsteemide simuleerimisel arvutuskiiruse tõttu, mis tuleneb osaliselt kuuenda astme ruutu võtmise kaheteistkümnenda astme tulemusel. [7]



Joonis 1. Lennard-Jones potentsiaali kuju. Kohandatud eestikeelseks. [8]

Lennard-Jonesi potentsiaali saab modifitseerida, et saavutada paremat arvutustäpsust ning - kiirust. Osa energiast (kristalses argoonis 10 %) võib olla seotud ka kolme keha potentsiaalis, mida on mahukas arvutada. Näiteks 1000 aatomiga süsteemis on 499 500 paaridevahelist ning 166 167 000 kolmikuvahelist interaktsiooni. Seetõttu on kasulik luua näiteks efektiivseid paari potentsiaale, mis arvestavad kõrgemat järku efekte paaride potentsiaalis, ning piirata arvutatavaid potentsiaale lähimatele naabritele ehk mitte arvestada kaugete aatomite väikest mõju. [7]

Juhul, kui elektronkatted ei ole lokaliseeritud ühele aatomile, tuleb arvesse võtta elektronide lokaalset tihedust. Selline olukord kehtib näiteks metallide jaoks, kus valentselektronid võivad olla jagatud teiste aatomitega. Probleem lahendatakse EAM potentsiaaliga, mis arvestab nii aatomite tihedusest mittesõltuva ning mitme aatomi lähestikku paiknemise tihedusest sõltuva interaktsiooniga. [6]

EAM potentsiaali kirjeldab valem

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_m} \left[\chi \sum_{j \neq i} \phi(r_{ij}) + (1 - \chi)U(\rho_i) \right], \quad (3) [6]$$

kus tehakse lihtsustus, et peale määratud kaugust r_m ei panusta kaugemad aatomid hetkel arvutatava aatomi potentsiaali, et vähendada arvutuslikku mahtu. Potentsiaalne energia summeeritakse seetõttu kuni kaugema liikmeni N_m . Esimeses liikmes näitab χ tihedusest

sõltumatu liikme ϕ osakaalu, mis sõltub aatompaaride kaugusest r_{ij} , ning vastandosakaaluga ka elektrontihedusest sõltuva liikme U tähtsust, mis sõltub lokaalsest aatomtihedusest ρ_i . [6]

Eelneva valemiga (2) ning vahepealsete teisendustega saab tuletada ühele aatomile mõjuva jõu

$$\mathbf{f}_i = - \sum_{j \neq i} [\chi \phi'(r_{ij}) + (1 - \chi) n_b e w'(r_{ij})] (\ln \rho_i + \ln \rho_j + 2) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (4) [6]$$

kus $n_b e w'(r_{ij}) = -2r \left(\frac{r_m^2 - r^2}{r_m^2 - r_0^2} \right)$ seob minimaalse rakendava Lennard-Jonesi potentsiaali kauguse r_0 suurustega r_m ja r . [6]

Peale mõjuva jõu ehk kiirenduse arvutamist saab arvestada ka osakeste liikumisega. Üks populaarseim viis on Verlet meetod, mida kasutab ka bakalaureusetöös kasutatud molekulaardünaamika programm LAMMPS, sest rakendatud algoritm tagab hea täpsusega energiajäävuse aatompotentsiaalidega väljas. Vastava valemi saab tuletada koordinaatmuutuja Tayloriga reast

$$x(t + \Delta t) = x(t) + \Delta t \dot{x}(t) + \left(\frac{\Delta t^2}{2} \right) \ddot{x}(t) + O(\Delta t^3), \quad (5)$$

kus $x(t)$, $\dot{x}(t)$ ja $\ddot{x}(t)$ on vastavalt asukoht, kiirus ja kiirendus ajahetkel t ning Δt ühe diskreetse ajasammu pikkus. $O(\Delta t^3)$ märgib kärpeviga, mis tuleneb ülejäänud rea liikmete mitteamarvustamisest. [6]

Kui lahutatakse eelneva asukoha koordinaatrida ning korrastatakse liikmed, saab tuletada valemi

$$x(t + \Delta t) = 2x(t) - x(t - \Delta t) + \Delta t^2 \ddot{x}(t) + O(\Delta t^4), \quad (6)$$

milles kolmanda astme kärpevead koondusid ehk täpsus suurenes neljanda astmeni. [6]

Kui on teada osakese praegune ning eelnev asukoht ja mõjuv kiirendus, on võimalik neljanda astme kärpevea täpsusega leida osakese asukoht järgmisel ajahetkel.

3.1.2 Ajasamm

Peale koordinaatide ning kiirenduste arvutamist on vaja muuta aatomite asukohti vastavalt valitud ajasammule. Selle täpne valik on tähtis, sest liiga lühikese ajaperioodi korral liiguvad aatomid kõigest väikese osa trajektoorist ning vajalik arvutusmaht ajaühiku kohta suureneb. Liiga pikaga perioodiga võivad summeeruda vead integreerimises, sest aatomid satuvad teineteise suhtes mittefüüsikalistele distantsidele. Selle tõttu satub aatom liiga suure

gradiendiga potentsiaalse energia alale, kuhu jõudmiseks puuduks aatomil vastav kineetiline energia. Selles punktis arvatud jõud on jällegi suuremad kui reaalsuses võimalikud ning aatom saavutab kaugenemisel ebaproportsionaalse kiiruse. Absoluutne viga sõltub ajasammust. Sellise ebastabiilsusega ei kehti enam energia ja impulsi jäävuse seadused. Liiga väike ajasamm nõuab aga liiga palju arvuti ressursi. Seetõttu on vajalik valida õige suurusega ajasamm. [7]

3.1.4 Jäävusseaduste rakendamine: termostaat ja barostaat

Kui arvestada sobiva ajasammuga potentsiaali energiajäävust, simulatsiooniruumi mõõtmete ning aatomite arvu konstantsust, on tegu mikrokanoonilise ansambliga (NVE). See tähendab, et simulatsioonis on konstantne osakeste arv (N), ruumala (V) ning energia (E). Üldiselt vastavad eksperimenditingimused kanoonilisele ansamblile (NVT) ehk konstantsele ruumalale ja temperatuurile (T) või isothermilisele-isobaarilisele (NpT) ansamblile ehk konstantsele rõhule (p) ja temperatuurile. Järelikult, et programmeerida füüsilise eksperimendiga samaväärseid simulatsioonitingimusi, tuleb luua mehhanismid, mis reageeriks kõrvalekalletele etteantud parameetritest, näiteks temperatuurist ja rõhust, või hoiaks need konstantsena. [6]

Temperatuuri saab kontrollida muudatusega, mis arvestab, et see on võrdeline ruutkeskmise kiirusega. Kui muuta simulatsiooni ühe arvutustsükli ajaperioodi ehk seeläbi kiirust, saab muuta temperatuuri. See saavutatakse dünaamilise muutuja lisaliikmega s lagranžiaanil. Tulemusena muudetakse aatomite kiiruseid vastavalt seadistatud temperatuurile. Selle väärtus süsteemis hakkab varieeruma seatud konstandi ümber ja tulemusena kontrollib termostaat süsteemi temperatuuri. Siit tuleneb ajapiirang, sest ühe simulatsiooni kestvuses peab eksisteerima mitmeid temperatuurikõikumisi seatud konstandi ümber, et ühel võnkel ei oleks suurt statistilist mõju. [6]

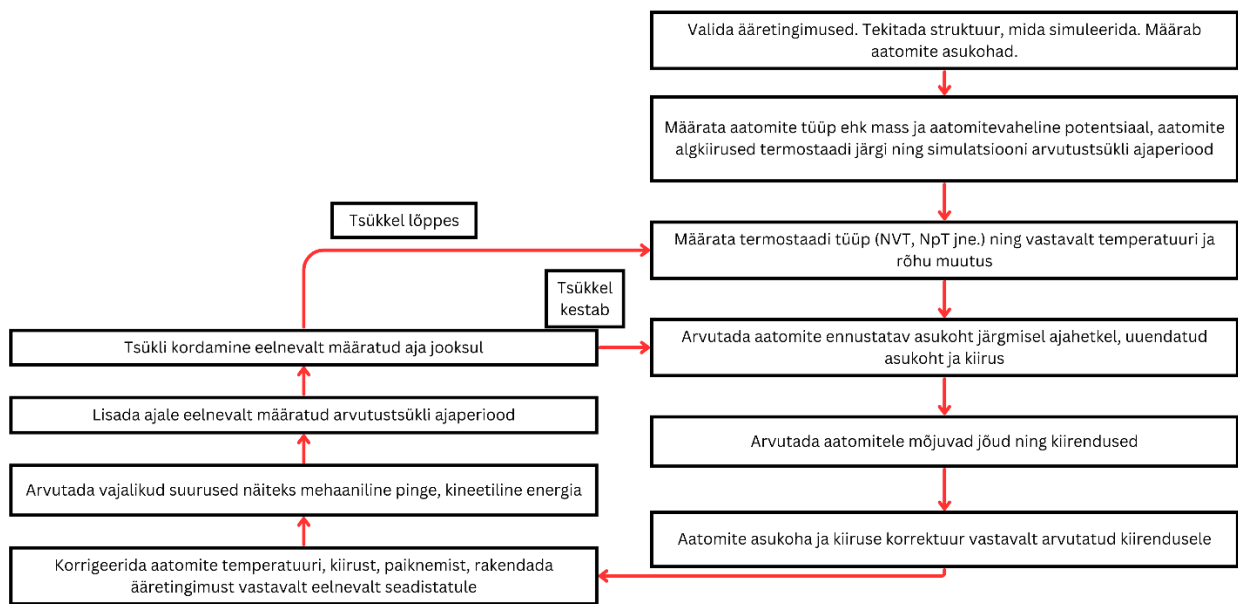
Süsteemi mõõtmeid ehk selle kaudu avaldatavat rõhku saab kontrollida aatomite koordinaatide skaleerimisega. Mehhanism töötab dünaamilise muutuja V kaudu. Vastav lagranžiaan on

$$\mathcal{L} = \frac{1}{2} m V^{\frac{2}{3}} s^2 \sum_i \dot{\mathbf{r}}_i^2 - \sum_{i < j} u \left(V^{\frac{1}{3}} \mathbf{r}_{ij} \right) + \frac{1}{2} M_s \dot{s}^2 + \frac{1}{2} M_u \dot{V}^2 - n_f T \ln s - PV, \quad (7)$$

kus koordinaadid on skaleeritud vastavalt valemile $\mathbf{r} = \mathbf{r}' / V^{\frac{1}{3}}$, m on osakese mass, T on seadistatud termostaadi temperatuur, P on seadistatud barostaadi rõhk, n_f vabadusastmete arv potentsiaaliarvestuses olevate aatomite jaoks, M_s ja M_u on fiktiivsed massid, mida on vaja dünaamiliste muutujate jaoks, ning $\dot{\mathbf{r}}_i$, \dot{s} , \dot{V} vastavalt asukoha ja dünaamiliste muutujate ajalised tuletised. Vastavatel massidel pole füüsikalist tähendust, nendest sõltub süsteemi

tasakaalustamise täpsus. Süsteemi energia on määratud kahe esimese liikmega ning viimased liikmed määravad termostaadi ja barostaadi sätted. [6]

Termo- ning barostaadist tuleneb ka praktiline piirang simulatsiooni koostamisel. Kui määratud temperatuur või rõhk muutuvad liiga kiiresti, ei suuda algoritm süsteemi olekut piisavalt kiiresti muuta. Süsteem kaotab füüsilise mõtte, kristallvõre struktuur võib destabiliseeruda ning summaarselt võib rakenduda mitterealistlik kiirendus. Sellest tuleneb teatud katsetuslik minimaalne simulatsiooni ajaline pikkus, mille korral simulatsioon on füüsikaline.



Joonis 2. Molekulaardünaamika arvutustsükli näitlik skeem

3.1.5 Arvutuslikud käsud

LAMMPS-is defineeritud arvutuslikud käsud on dokumentatsioonis ning programmis defineeritud üldise terminiga *fix*. Need on tavaliselt operatsioonid, mis rakenduvad ajasammude möödumisel. Nende kaudu on võimalik uuendada aatomite asukohti, kontrollida süsteemi temperatuuri, rakendada piirtingimusi ning arvutada energiasid. Tulenevalt laiast rakendusalaist võivad need olla aatomipõhised ehk igale aatomile arvutatakse vastav väärtus (kiirus, asukoht), globaalne ehk väärtus arvutatakse teatud aatomite kogule (temperatuur). Vastavad arvutused võivad toimuda iga ajasamm, perioodiliselt või keskmistavalt. Vastavalt rakendatud tingimustele ja nõuetele teostatakse arvutusi, normaliseerimisi, kontrole ning muutmisi määratud ajasammudel, kuni määratud ajavahemik lõppeb või käsk peatub. Näiteks termo- ja barostaadi käsud on kõik *fix* käsud, mis arvestavad nii summaarseid globaalseid väärtuseid, aga muudavad nende baasil ka aatomväärtuseid. [9]

3.2 Mehaaniline pinge

3.2.1 Viriaalpinge

Massijäätvus avaldub

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \{ \rho \mathbf{v} \} = 0, \quad (8)$$

kus ρ on massitihedus, \mathbf{v} kiirus ja t aeg. Impulsijäätvus, mis arvestab nii sise- kui välisjõududega, avaldub vastavalt Cauchy pingetensori \mathbf{T} ning jõutiheduse \mathbf{b} kaudu

$$\nabla \mathbf{T} + \mathbf{b} = \frac{\partial \{ \rho \mathbf{v} \}}{\partial t} + \nabla \{ \rho \mathbf{v} \otimes \mathbf{v} \} = \rho \mathbf{a}. \quad (9) [10]$$

Vastavad suurused \mathbf{a} ning \mathbf{b} (gravitatsioonivälja korral) avalduvad

$$\mathbf{a} = \frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + \nabla \{ \mathbf{v} \} \mathbf{v}, \quad \mathbf{b} = \rho \mathbf{g}. \quad (10)(11) [10]$$

Interakteeruvate punktmasside P_i liikumist inertsiaalses taustsüsteemis kirjeldab avaldis

$$\sum_{j \neq i} \mathbf{f}_{ij} + \mathbf{b}_i = \frac{\partial \{ m_i \mathbf{v}_i \}}{\partial t}, \quad (12)$$

kus \mathbf{f}_{ij} on P_j poolt P_i -le avaldatud jõud. Kui arvestada selle valemi tensorkorrutist osakese asukoha nihkega, summerida tulemus üle kõigi osakeste ning kasutada Newtoni kolmandat seadust, avaldub tulemus

$$\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j (j \neq i)} (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_j) \otimes \mathbf{f}_{ij} + \sum_i (\mathbf{x}_i - \mathbf{x}_0) \otimes \mathbf{b}_i + \sum_i \mathbf{v}_i \otimes m_i \mathbf{v}_i = \frac{\partial \mathbf{L}}{\partial t}. \quad (13) [10]$$

Üldistatud impulsimoment \mathbf{L} ajahetkel τ avaldub omakorda

$$\mathbf{L} = \sum_i (\mathbf{x}_i(\tau) - \mathbf{x}_0) \otimes m_i \mathbf{v}_i(\tau). \quad (14) [10]$$

Tingimustega, et osakesed on kogu aja t piiratud alas R , välisjõud \mathbf{b} tuleneb ainult gravitatsioonist ning süsteemi koos hoidvast jõust, saab viimase tensormomenti punkti \mathbf{x}_0 suhtes kirjeldada valemiga

$$\int_{\partial R} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \otimes \hat{\mathbf{t}} dS = \int_R \{ (\mathbf{x} - \mathbf{x}_0) \otimes \nabla \mathbf{T} + \mathbf{T}^T \} dV. \quad (15) [10]$$

Peale teatud võrduste tuvastamist valemist (11) tuletatud suuruste ning valemi (13) vahel, võib avaldada transposeeritud Cauchy pingetensorist aegkeskmistatud viriaalpingetensori

$$\lim_{\Delta \rightarrow \infty} \{\overline{\mathbf{T}_{av}(R)^\Delta}\} = \frac{1}{vol(R)} \lim_{\Delta \rightarrow \infty} \left\{ \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j(j \neq i)} \overline{\mathbf{f}_{ij} \otimes (\mathbf{x}_j - \mathbf{x}_i)^\Delta} - \sum_i \overline{\mathbf{v}_i \otimes m_i \mathbf{v}_i^\Delta} \right\}, \quad (16)$$

kus $vol(R)$ on piiratud ala R ruumala. Mikroskoopilises viriaalpinges ehk näiteks aatomi kohta avaldub see homogeniseerimisruumalana. Selle tõttu on meetodil piirangud. Pinge hinnangud kehtivad ainult makroskoopiliste süsteemide korral ning mikroskoopilises mõõtmes saab arvutada ainult keskmiseid väärtuseid. [10]

3.2.2 Mehaanilise pinge arvutused LAMMPS-iga

Homogeniseerimisruumala on molekulaardünaamikas lihtsamal lähenduses parim arvestada võreaatomites ühele aatomile lähima oleva ruumina teiste aatomite suhtes, aga pinnaatomitel see lähend ei kehti. Mehaanilise pinge väärtuseid tuleb ka ajaliselt keskmistada, sest ühe arvutatud ajahetke väärtused on liiga varieeruvad. Seetõttu on mehaanilise pinge arvutused LAMMPS-is küll õige suurusjärguga ning omavahel võrreldavad, aga mitte usaldusväärsed ja täpsed väärtused.

Molekulaardünaamika programmis LAMMPS arvutatakse sümmeetrilise stressitensori komponendid valemiga

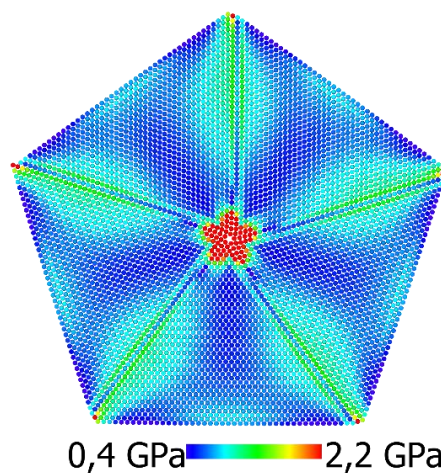
$$S_{ab} = -mv_a v_b - W_{ab}, \quad (17)$$

kus esimene pool on kineetiline energia aatomi jaoks ning teine komponent W on viriaalpinge. Indeksid a ja b võtavad vastavalt x , y ja z -komponendi väärtuseid. Tensori sümmeetria tõttu eksisteerib ainult 6 ainulaadset liiget xx , yy , zz , xy , xz ja yz . LAMMPS-is arvutatud väärtus on ühikuga rõhk korda ruumala ehk tõelise pinge arvutamiseks tuleb vastav suurus jagada läbi homogeniseerimisruumalaga. [11]

Tulemuse paremaks tõlgendamiseks ning graafiliseks kuvamiseks teisendati eelnev tulemus Von Misesi pingeks, mis on invariantne koordinaateisenduse suhtes. Arvutus toimub valemiga

$$\sigma = \frac{1}{4} \sqrt{(\sigma_{xx} - \sigma_{yy})^2 + (\sigma_{yy} - \sigma_{zz})^2 + (\sigma_{zz} - \sigma_{xx})^2 + 6(\sigma_{xy}^2 + \sigma_{yz}^2 + \sigma_{zx}^2)}. \quad (18) [12]$$

Kirjeldatud mehaanilise pinge arvutused ei ole arvestades atomaarset süsteemi, lühikesi ajaperioode, termilist müra ning nõutavat keskmistamist triviaalsed ega mahult lihtsad. Keskmine molekulaardünaamika simulatsioon võib koos mehaanilise pinge arvutusega olla ajakulult kolm korda mahukam. Seetõttu ei tohi vastavat osa alahinnata ning arvutusi tuleb teha mõttekalt. Paremalt on kuvatud sisepingete jaotus nanotraadis temperatuuril 0 K. Traadi südamikus ulatub pinge 7 GPa-ni. Selle kuvamisel ei oleks joonisel hästi nähtav sisestruktuuri ülejäänud detailsus.



Joonis 3. Nanotraadi mehaaniline pinge molekulaarstaatika simulatsioonis.

3.3 Pentagonaalsed nanotraadid

Pentagonaalsed nanotraadid on moodustatud tavaliselt tahkkesendatud kuubilise kristallvõrega metallidest. Nanotraadi siseehitus on moodustatud viiest kristalliidist, mille piirpindade vahel on 72° nurk. Vastav ehitus on ka eriliste mehaaniliste omaduste põhjustaja. Üksiku kristalliidi tahkudevaheline nurk on suurem kui 72° . Järelikult ei saa viis kristalliiti moodustada vastavat struktuuri ilma suure sisepingeta, mis deformeeriks kristallvõre. Vastav struktuur muudab nanotraatide mehaanilisi omadusi võrreldes monokristallilise traadiga. Selline ehitus on omane hõbedast ja kullast nanotraatidele. [13]

Nanotraatide erilised omadused tulenevad peamiselt nende anisotroopsest geometriast aga ka struktuuri väiksuse efektidest. Nanotraatide täpsed omadused olenevad sünteesimeetoditest, mille tõttu muutuvad geometria, sisestruktuur ning defektide paiknemine. Traatide Youngi moodul suureneb diameetri vähenemisega, see peaks olema üldine seos nanostruktuuridel, kuid muutub ka eksperimentaalse määramatuse tõttu ebatäpseks. Lisaks olid nende simulatsioonis arvutatud mediaan elastsusmoodulid olenevalt katsemehhanismist 63 ± 16 GPa kuni 88 ± 20 GPa. [14]

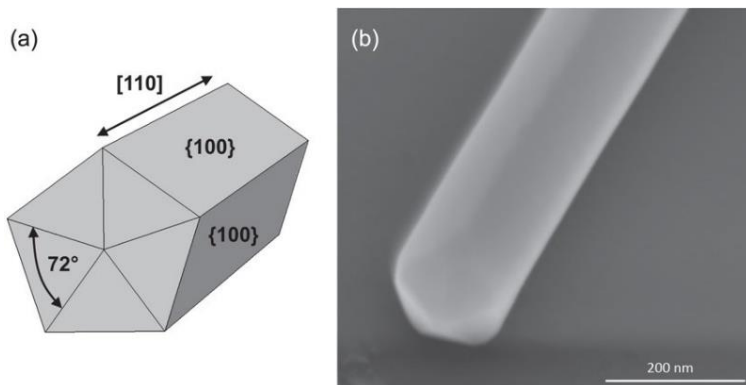
Hõbeda sulamistemperatuur on 962°C , nanostruktuurides ilmnevad aga teised omadused, mis sõltuvad ka suurusest ja ehitusest ning mitte ainult materjalist [15]. Nanotraadid sulavad madalamal temperatuuril kui makrosüsteemid ning sulamistemperatuur väheneb suuruse ja dimensioonide kahanemisega [16]. Peamine põhjus selleks on pinnaefektide mõju suurenemine

mõõtmete vähenemisel [17]. Dimensioonidest võib mõelda nii, et makroobjektid on kolmemõõtmelised, õhukesed kihid kahemõõtmelised ning nanotraadid ühemõõtmelised.

Erinevates rakendustes soojenevad nanotraadid elektrivoolu toimel. Kõrgetel temperatuuridel võib traat fragmenteeruda [18]. Nanotraatide paagutamine 125 kuni 200 °C juures paar minutit parandab kontakti üksikute traatide vahel ning temperatuuri kasvades võib nanotraat hakata Rayleigh ebastabiilsuse ja pinnaenergia vähendamise tõttu fragmenteeruma [19]. Kontakt nanotraatide vahel paraneb difusiooni tõttu, mis kõrgemal temperatuuril sidestab nanotraadid tervikuks [20]

Nanotraadi fragmenteerumine on termiliselt aktiveeritud protsess, seetõttu on näiteks simulatsioonides õigustatud temperatuuri tõstmine eesmärgiga protsesse kiirendada. Pikliku traadi jagunemine on nähtav näiteks peale kümme minutit 400 °C juures kuumutamist. Jagunemise kiirus sõltub temperatuurist ning kõrgemal temperatuuril jagunevad traadid väiksemateks osadeks. [21]

Võimalikud pentagonaalsete traatide kasutusala on näiteks rakendused nanomõõtmelises elektrisüsteemides [22,23] või lainejuhtidena nanofotoonikas [24]. Nanotraatide defektid, paindumine, elastsus ja plastsus mõjutavad tunduvalt rakenduslikke omadusi ning seetõttu, et neid paremini karakteriseerida ning parandada kasutuslikku usaldusväärsust, on ka oluline nende uurimine [25].

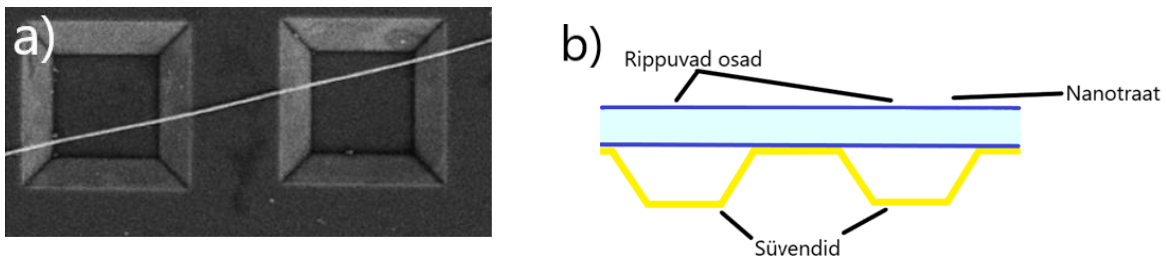


Joonis 4. Nanotraadi ehitus (a-b), viis kolmnurkset kristalliiti, mis on 72° nurgaga. [13]

3.4 TEM eksperimendi kirjeldus

Järgnevat alapeatükides antakse ülevaade kaasautorlusega Artiklis I läbi viidud katsetest, eksperimentaalsetest tulemustest ning bakalaureusetöö autori koostatud molekulaardünaamika simulatsioonidest, millest avastatud nanotraatide morfoloogilistest muutustest sai formuleerida lahenduse nanotraatide fragmenteerumisele.

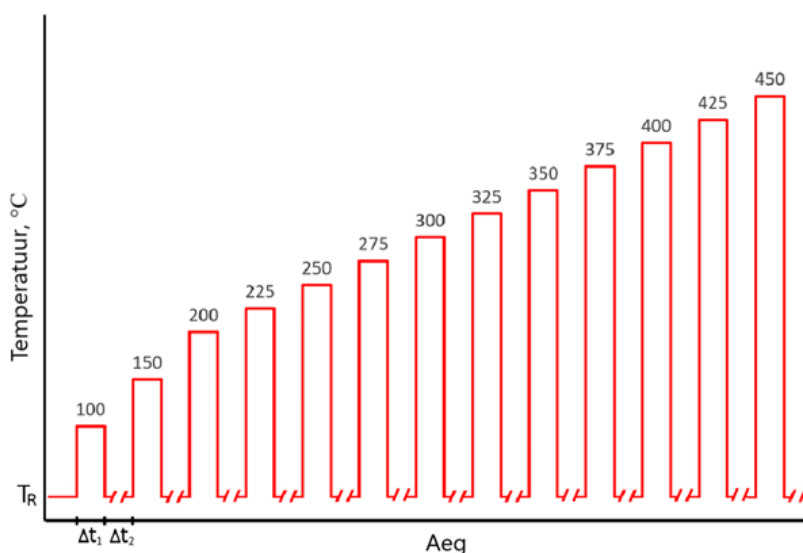
Eksperimentides sadestati umbes 120 nm läbimõõduga ning mõne mikromeetri pikkused nanotraadid perioodiliselt mustriga süvenditega ränist alusele. Eesmärk oli sadestamise juhuslikkuse tõttu võimalikult suur osakaal traatidest üle süvendite rippuma saada. Süvendite paiknemise tiheduse ning traadi pikkuse tõttu ületas üks traat mitmeid süvendeid, mis lihtsustas huvitavate efektide jälgimist. Seejärel sai alusel uurida kuumutustsüklite tõttu ilmnenuid morfoloogiliste muutuste kaudu nanotraatide mehaanilisi omadusi. (Artikkel I)



Joonis 5. Nanotraadi asetus alusel (a, Artikkel I) ja illustreeriv külgvaade (b).

Väitekirjas kirjeldatakse perioodilist kuumutustsüklit, mille simuleerimine oli vastavalt töö praktiline osa.

Eksperimentides kuumutati nanotraate ja alust muhvelahjus. Ahi oli eelsoojendatud ning proove kuumutati ahjus 10 minutit. Esmalt paigutati proov 100 °C ahju, seejärel proov jahtus toatemperatuuril tund aega ning kuumutati uuesti kõrgemal temperatuuri. Protsessi korrati temperatuuridel 150 ning 200 °C ning 25 °C vahega 450 °C-ni. SEM pildid jäädvustati enne ja peale individuaalset kuumutustsüklit ning lisaks teostati ka katseseeria TEM-is. (Artikkel I)



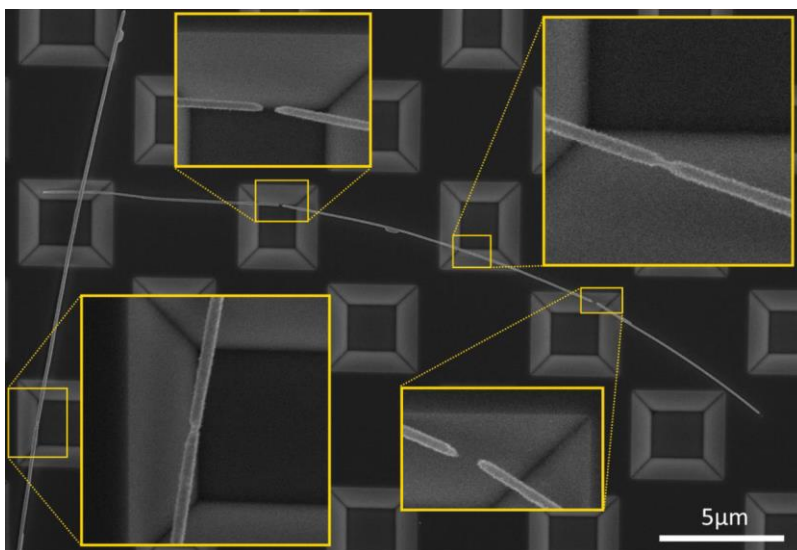
Joonis 6. Soojenduskeem perioodilise tsükliga. (Kohandatud, Artikkel I)

3.5 Eksperimentaalsed tulemused

Vastava kuumutuskeemiga toimus nanotraatide difuseerumine alates temperatuurist 300 °C. Esimesena oli efekt nähtav traatide paindumispunktides ning kahe traadi ristumisel. Vahemikus 350 °C kuni 375 °C katkesid nanotraadid umbkaudu rippuva osa keskel ning 400 °C juures ka alusel. (Artikkel I)

Hõbeda lineaarne soojuspaisumistegur ($18.9 \times 10^{-6} \frac{m}{m^{\circ}C}$) on suurem kui ränil ($2.8 \times 10^{-6} \frac{m}{m^{\circ}C}$). Lisaks on nanotraadi ja aluse vahel olevad jõud tunduvalt suuremad kui nanotraadi enda tugevus. Tõenäoliselt suurendab soojenemisel soojuspaisumine peaaegu paikse nanotraati sisepinget, traat relakseerub alusel alles pikema perioodi vältel. Kuumutamise tõttu ilmneb mõju kristallstruktuurile, tekivad defektid, kitsenemised ning katkemised. Siiski on selliste tulemuste selgitamine raske. Lõplike elementide meetodiga saab hinnata maksimaalseid pingeid ning nende paiknemist. Suurim pinge võiks tekkida kontakthõõrdest, aga traadi keskosas on samuti keskmisest suurem pinge. Vastav meetod simuleerib ainet homogeenelt, aatommehaanika puudub ehk süsteem on elastne. (Artikkel I)

Seetõttu võib esialgse hüpoteesina väita, et kui süsteemi temperatuur muutub, peaks enamus struktuurimuutuseid toimuma soojuspaisumine ja pinnaefektide koosmõjul. Oluline on koostada sarnase geomeetriaga molekulaardünaamilised katsed, et uurida süsteemi ajal, kui eksperimentis on see võimatu. Vastavalt tulemustele on võimalik formuleerida reaktsioonimehhanism, mis selgitaks nanotraatide katkemist.



Joonis 7. Nanotraatide fragmenteerumine peale kuumutustsükli. (Artikkel I)

4 Molekulaardünaamika simulatsioonid

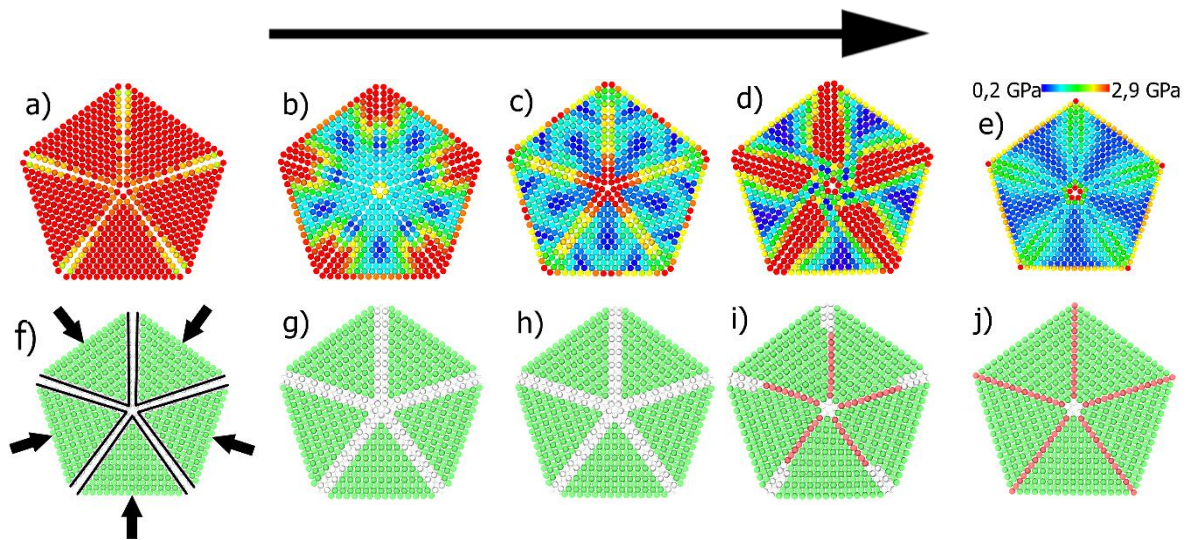
4.1 Nanotraadi koostamine

Nanotraati ei saa sisepingestatud struktuuri tõttu molekulaardünaamikas koostada nagu tavalist kristallvõrega ainet. Viis kolmnurkset kristalliiti tuleb programmis eraldi defineerida ning üheks nanotraadiks molekulaarstaatikaga moodustada. Esiteks määrati simulatsiooniruumis üks kolmnurkse prisma piirkond. Ala suurus on koodis muudetav ehk nanotraate saab moodustada erineva läbimõõduga. Üksikud kristalliidid asuvad keskteljest piisavalt kaugel, et järgnevatel etappidel alad ei lõikuks. LAMMPS-is määrati ära kristalliidi võreorientatsioon x (0 -1 0) y (1 0 -1) z (1 0 1), mis vastab struktuurile reaalsete traatide sees. Peale aatomite asukohtade määramist tuleb tervet moodustatud struktuuri pöörata kesktelje ümber 72 kraadi ning endisele alale uus kristalliit moodustada. Kui seda tsükiliselt korrata, on lõpuks simulatsiooniruumis viis kolmnurkset kristalliiti, mis asetsevad radiaalselt telje ümber. Nanotraat on sisemise pingega struktuur ehk viis kristalliiti tuleb üheks tervikstruktuuriks moodustada.

LAMMPSi käsk *minimize* täpsustusega *cg* ehk kaasgradientidega energia miinimumi leidmine hindab iga perioodi aatomitele mõjuvaid jõudusid ning aatomeid liigutatakse vastavalt neid gradiente. Piisavalt täpse tsükliga on võimalik leida lähendus energiamiinimumile. [26]

Vastava käsuga eemaldatakse tühimikud viie osa vahel, kristalliidid deformeeruvad struktuuri energiamiinimumi kohaselt ning need liidetakse üheks tervikuks. Selle peatüki järgnevatelt joonistelt on eemaldatud nanotraadi pinnakihi aatomid. Mehaanilise pinge arvutuse homogeniseerimisruumala tõttu ei kehti välimises kihis lähendus keskmisest aatomit ümbritsevast ruumalast kristallvõres, sest nanotraadi pinda ümbritsevas simulatsiooniruumis ei eksisteeri naaberaatomeid. Arvutused on kalibreeritud kristallvõre järgi, seetõttu ei ole defektsetes piirkondades traadi sees või pinnal üldisemalt, kus homogeniseerimisruumala on erinev, arvutused võrreldavad tavalise kristallvõrega.

Järgmise lehe ülemise tabeli kaadritel a) - j) on näha nanotraadi koostamist *minimize* käsuga. Iga ring tähistab aatomit. Värviskaala iseloomustab kaadritel f) - j) aatomite kristallstruktuuri. Valge on tuvastamatu struktuur, pinnakiht on eemaldatud ehk esialgsed valged aatomid on ainult kristalliitide traadi südamikupoolsed piirpinnad. Roheline tähistab tahkesendatud kuubilist struktuuri ning kristalliitide piiridel on punasega märgitud heksagonaalne tihepakend. Eristus tuleneb programmi OVITO CNA aatomite kategoriseerimisest.



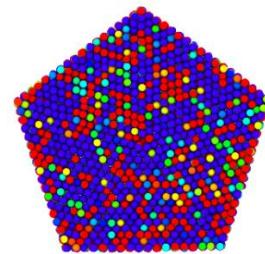
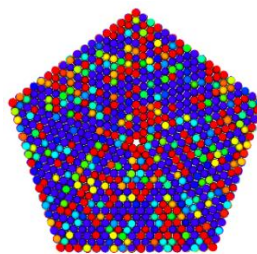
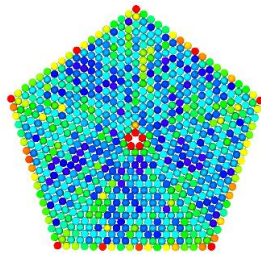
Keskmistatud
kaadrite arv
(n)

10 K

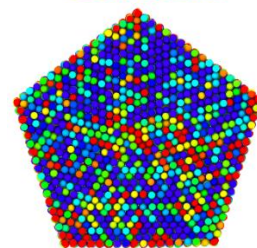
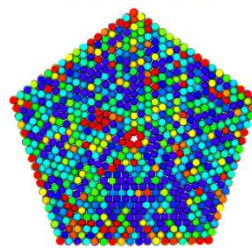
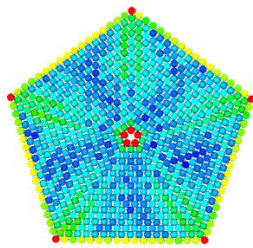
130 K

650 K

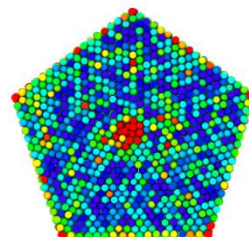
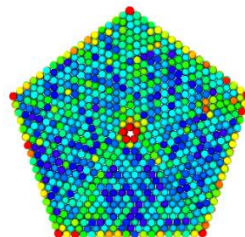
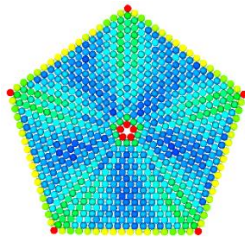
n = 1



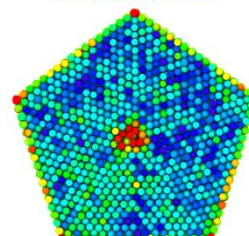
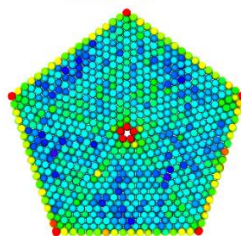
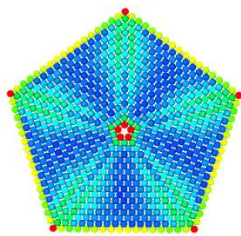
n = 50



n = 250



n = 1000



0,6 GPa — 3,5 GPa

5,3 GPa — 7,8 GPa

9 GPa — 12 GPa

Joonised 8 ja 9. Nanotraadi liitumine tervikuks (a-e), kuvatakse mehaaniline pinge koos kogu seeria skaalaga viimasel kaadril ning CNA tulemuste kuvamisega (f-j). Visualiseerimine programmis OVITO. Temperatuuri ning keskmistamise mõju mehaanilise pingele väärtustele.

Mehaaniline pinge molekulaarstaatikaga tekitatud traadi südamikus ulatub kolme gigapaskalini, mille suurusjärk ühtib eelnevate tulemustega. Pinge traadis oleneb struktuuri suurusest. Efektselt on näha kristalliitides tekkiv sisepinge, mis põhjustab nanotraatide erilisi omadusi.

Mehaanilise pinge arvutustel on oluline ka ajaline keskmistamine kõrgematel temperatuuridel. Soojusliku müra tõttu on ühe ajahetke väärtused kiirusjaotuse tõttu varieeruvad. Pika ajaperioodi vältel vastavad keskmistatud väärtused tõesemalt reaalsele keskmistele. Siiski suureneb nii arvutuslik koormus. Kõik pildid eelmise lehe tabelites on ristlabilõiked traadist, mis on umbes 5,7 nm pikk, aga südamiku sihis perioodiline ehk efektiivselt lõpmatu. Peale struktuuri stabiliseerimist on võimalik vastavat sektsiooni liita, et tekitada realistlikuma pikkusega nanotraat eksperimentide simuleerimiseks. Vastav liitmine on võimalik, sest perioodilisuse tõttu on traadi lõigu ülemine osa perioodilises kontaktis alumisega, mis muudab need ühilduvateks plokkideks.

Simulatsiooni jätkamisel tuleb arvestada, et traadi moodustamine käsuga *minimize* ei arvesta soojusliikumise ega ehk tegu on molekulaarstaatikaga. Traadi temperatuur on 0 K, arvestatakse ainult aatompotentsiaaliga. Aatomitel puudub kineetiline energia. Vastavalt tuleb järgnevaid simulatsioone alustada madalatel temperatuuridel.

Kõik molekulaardünaamika simulatsioonid koostati programmis LAMMPS [27] ning tulemused kuvati graafiliselt programmis Open Visualisation Tool (OVITO) [28]. Hõbeda aatomitevahelise potentsiaalina kasutati Williams, Mishini ja Hamiltoni hõbeda EAM potentsiaali [29].

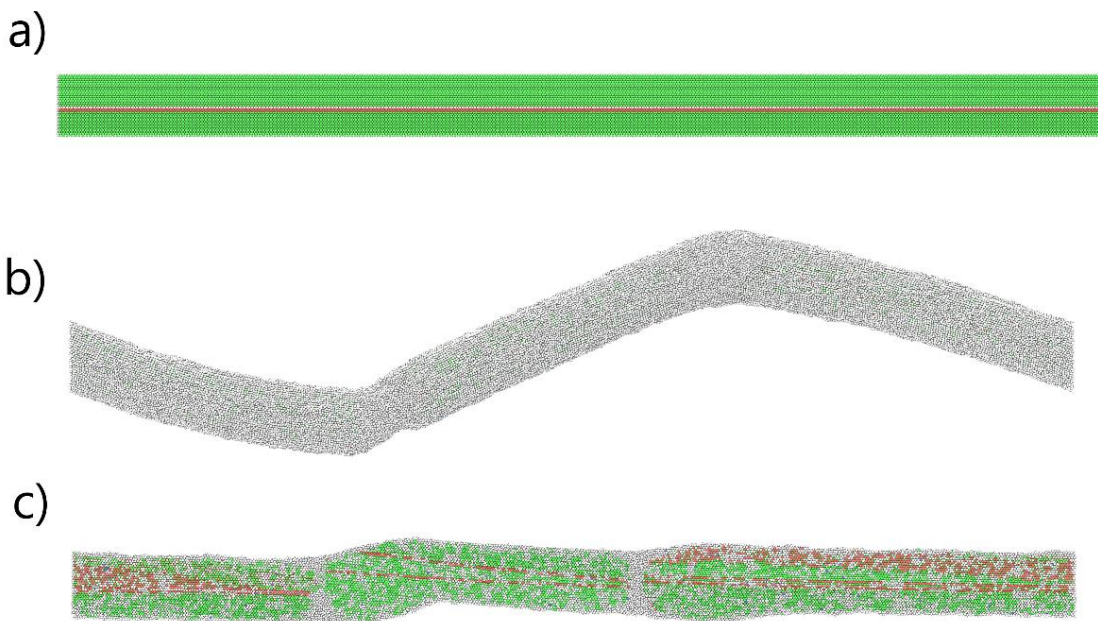
4.2 Nanotraadi tsükliline kokkusurumine

Peale pikema nanotraadi koostamist loodi vajalik simulatsioonigeomeetria, mis kirjeldaks piisava täpsusega eksperimenti ning pakuks kvalitatiivset põhjendust nanotraadi struktuurimuutustele.

Esiialgu katsetati erinevate kokkusuruvate ja tõmbavate rõhkudega. Parim võimalus süsteemi tingimusi muuta on varieerida perioodilisele küljele rakendatavat rõhku ja selle rakendamise kestvust. Tõmbava rõhuga oli esialgu tulemuste saavutamine keeruline, aga kokkusuruva rõhuga oli märgata relakseerumise faasis teatud struktuurimuutust, mille tõttu perioodilisuse tõttu kokkusurutud traat muutus taas sirgemaks. Tulemused olid positiivsed, sest teatud juhtudel oli märgata ka nanotraadi kerget õhenemist defekti tekkimise kohas. Hiljem see siiski ühtlustus

uuesti ning hoopis paksenes, mille läbi traat lühenes ehk pinge vähenes. Selline lähendus võib iseloomustada nanotraadi kokkusurumist alusevahelisel alal vaakumis soojuspaisumise tõttu, kui traate kuumutatakse.

Esiialgu on traatidele rakendatud pinge suur, aga kõrgel temperatuuril kümne minuti jooksul nihkub traat alusel, tekivad defektid, mille ümbruses traat võib pakseneda, ning seeläbi pikkust vähendada. Siiski jäävad traati alles defektid, mis jahtumisel võiksid olla piirkonnad nanotraatide katkemiseks. (Artikkel I)



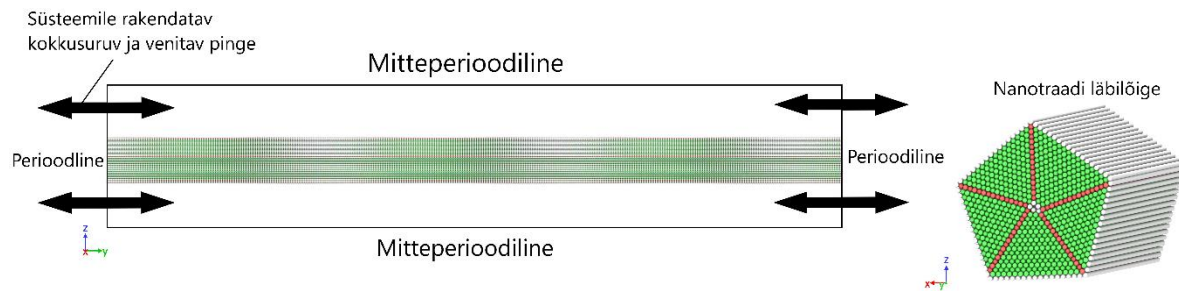
Joonis 10. Näide kokkusurutud nanotraadi struktuurimuutusest, rakendatud rõhk 85 MPa. Simulatsiooni algus (a), kokkusurumine (b) ja relakseerumine (c).

Eelmise joonise esimene ja kolmas pilt on läbilõiked, teine on pealtvaade. Traat paindus tasandi sisse, mis muutis teise pildi läbilõike katkendlikuks. Vastavate tulemuste põhjal koostati realistlikum simulatsioon, kus rõhku rakendatakse tsükliliselt, et jäljendada kuumutustsükleid eksperimendis.

Põhiliseks simulatsiooniks koostati 140 nm pikkuse ja 7,6 nm diameetriga nanotraat, mille südamik ühtib perioodiliselt y-teljega. Selle telje suunas saab traati kokku suruda ning venitada. x- ja z-suunalised simulatsiooniraku küljed on mitteperioodilised.

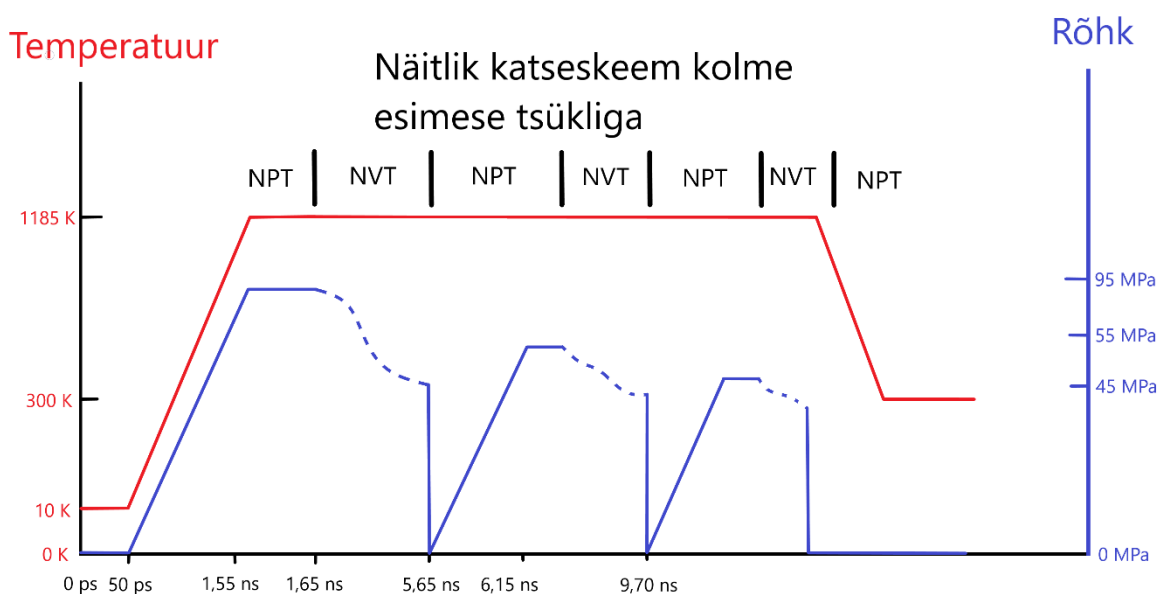
Arvutuslik ajasamm valiti vastavalt süsteemi energiajäävuse säilimisele kõrgematel temperatuuridel. Süsteem relakseeriti 10 K juures NpT ansambliga 50 ps. Vastavalt eelnevale barostaadi teooriale suureneb simulatsiooniala pikkus aatomite asukohtade skaleerumise tõttu vastavalt soojuspaisumisele. Rõhu ääretingimus hoitakse perioodilistel otstel nulli lähedal.

Järgnevalt süsteemi kuumutati. Temperatuur ja kokkusuruv rõhk suurendati 1500 ps jooksul NpT ansambliga vastavalt 1185 K ja 95 MPa-ni ning selle ajaperioodi möödumisel rakendati traadile konstantset rõhku 100 ps.



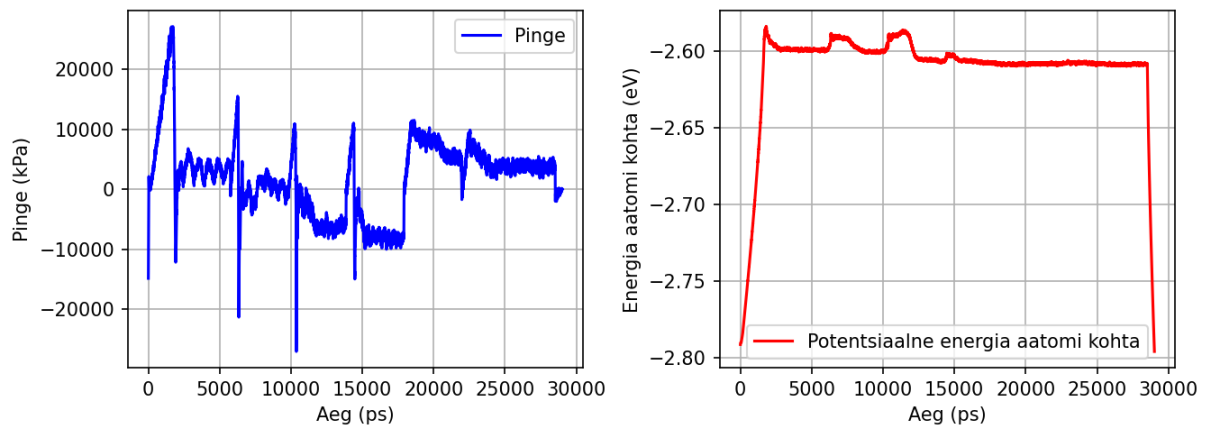
Joonis 11. Nanotraadi simulatsiooni geometria ja asetus.

Järgnevalt rakendati 4 ns NVT ansamblit, et traadi struktuur muutuks vastavalt suurele rakendatud pingele nii, et simulatsioonikast ei muudaks mõõtmeid. Järelikult pinge väheneb struktuuriliste muutuste tõttu. Järgnevalt muudeti uuesti süsteemi rõhk nullist 55 MPa-ni, traat relakseeriti sellel tingimusel NpT ansambliga 50 ps ja jälgiti struktuurilisi muutuseid NVT ansambliga 3,5 ns. Vastavaid seadeid korrati tsükliliselt rõhkudel 45, 40, 40 ja 35 MPa, et tekitada defektidega traat. Pärast kokkusurumist stabiliseeriti traat 300 K ja 0 MPa juures tõmbava pinge simulatsiooni jaoks. Kui reaalsed efektid ilmnevad katses minutitega, siis molekulaardünaamikas piirdub mõistlik simulatsiooni ajavahemik maksimaalselt paarikümne nanosekundiga. Lisaks on difusioon termiliselt aktiveeritud protsess. Järelikult on molekulaardünaamikas põhjendatud temperatuuri ning rõhu tõstmine, et efektid ilmneksid lühema ajavahemiku jooksul. (Artikkel I)

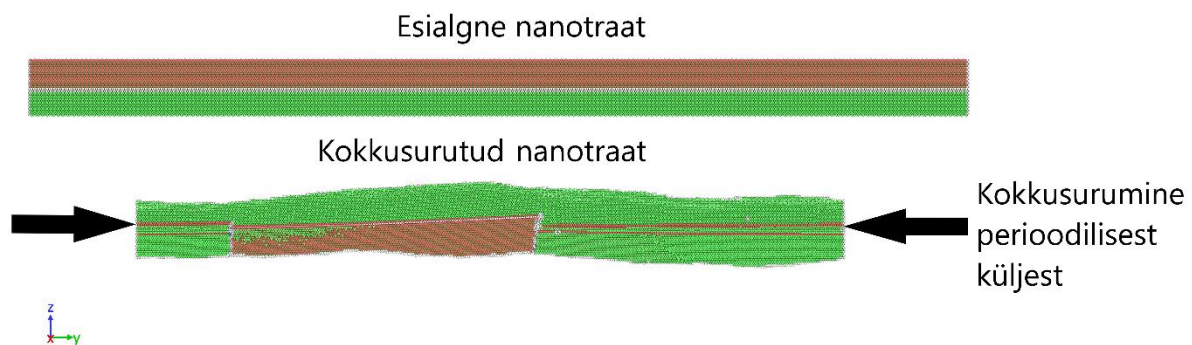


Joonis 12. Tsüklilise kokkusurumise temperatuuri ja rõhu graafik.

Vastava simulatsiooni lõpptulemus oli kokkusurutud traat pikkusega 126 nm, millel oli kaks sisestruktuuri defekti, mis olid edaspidi piisava tõmbava pinge korral traadi lagunemise tsentriteks. Traat on paksenenud ning struktuuri muutnud. Alumiselt pinge graafikult ilmnevad kuus tsüklilist kokkusurumist ning vahepealne relakseerumine. Potentsiaalse energia graafikult on märgata esialgne energia kasv seoses temperatuuri tõusuga ning edaspidi kokkusurumisega kaasnev energia muutumine. See tekib sisestruktuuri defektide tekke tõttu, mis muudab aatomite omavahelist asetust ja kristallvõre ehitust.

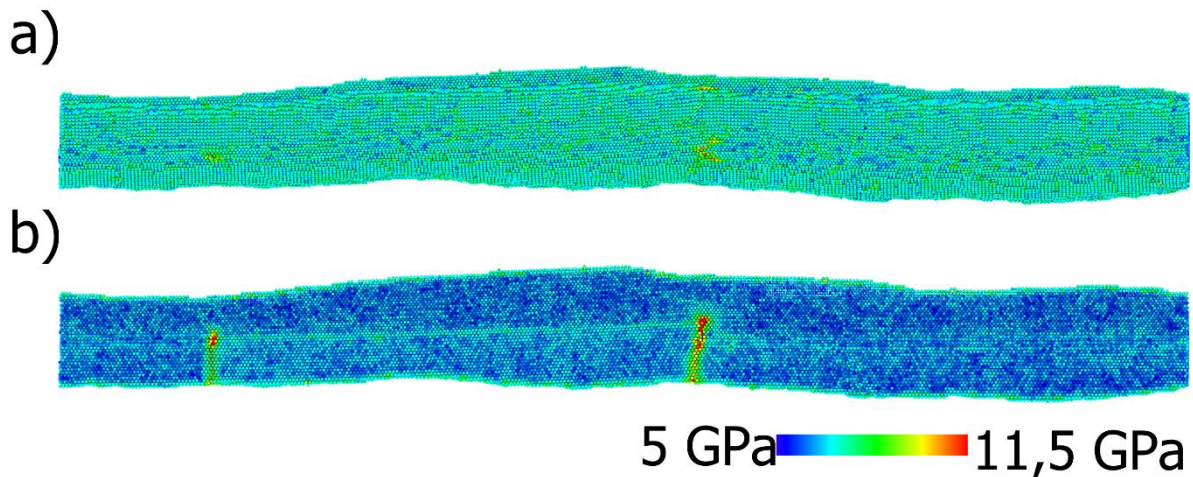


Joonis 13. Nanotraadile rakenduv pinge ning potentsiaalne energia aatomi kohta kokkusuruvas simulatsioonis.



Joonis 14. Simulatsiooni nanotraadi alggeomeetria ning lõpptulemus.

Kokkusurutud traati kasutati hiljem ka mehaanilise pinge arvutuste jaoks. Sisestruktuuri defektid on tõenäoliselt pingete koondumise alad, kus regulaarse struktuuri puudumise tõttu on traat nõrgenenud. Vastavaid efekte on kristalliitide piirpindade mitteühtivusel märgata ka traadi pinnal. Hiljem on vastav pinge oluline ka traadi lagunemisel.

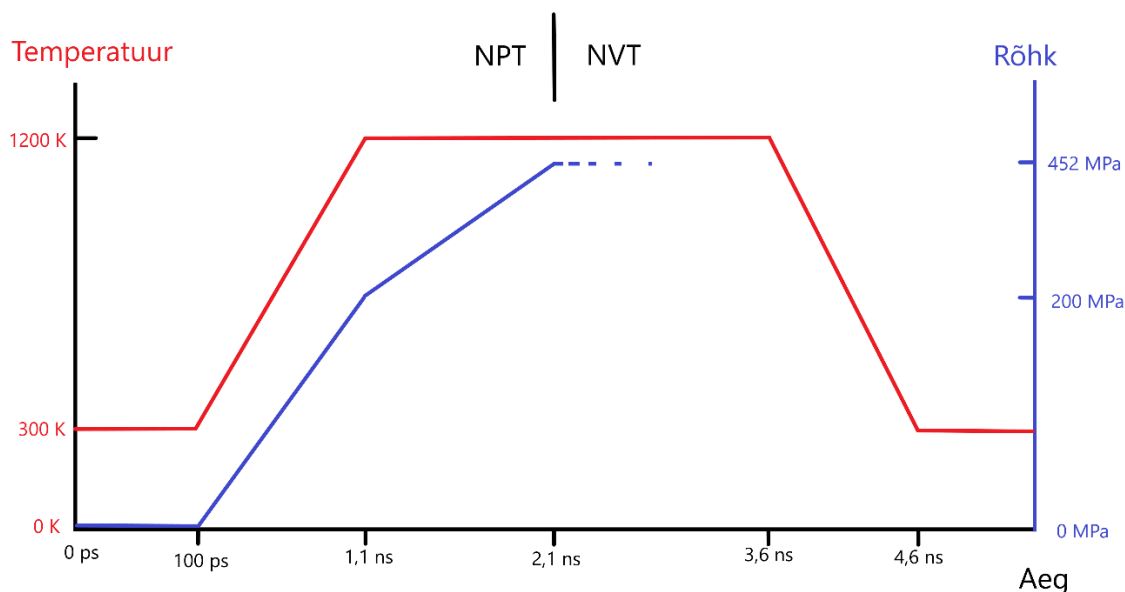


Joonis 15. Traadi välispind (a) ning ristlõige (b).

4.3 Nanotraadi tõmbe simulatsioon

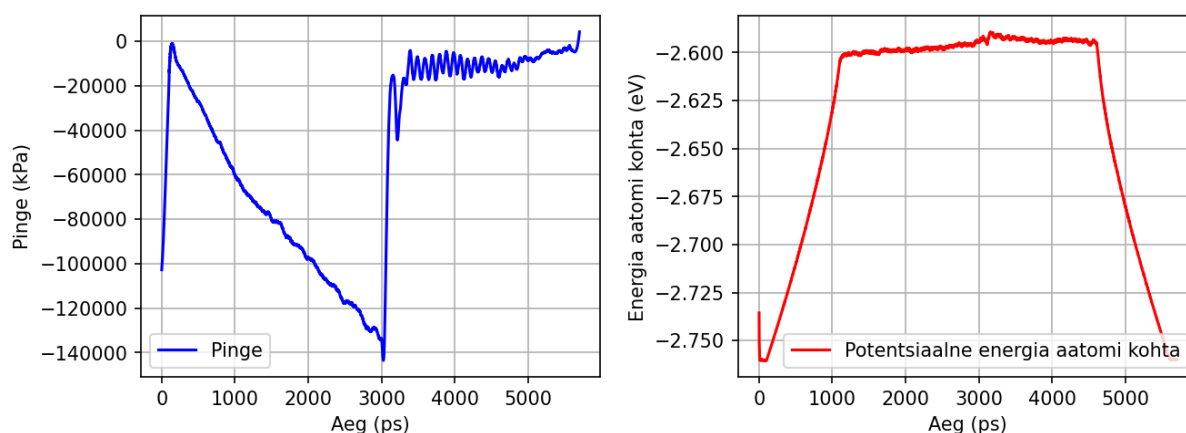
Peale defektse traadi simulatsioonis tekitamist oli vajalik programmis kirjeldada simulatsioonitingimused, mis oleksid sarnased jahtumistsüklile. Eksperimendis on tsükli alguses nanotraat tõenäoliselt alusel relakseerunud ehk pinged on minimaalsed, traat on sirge ning eelnevast kokkusurunud pingest defektne. Eelneva simulatsiooni lõpptulemus on otsene sisend tõmbe simulatsioonile vajalike tingimustega. Korrektne rõhk, mida süsteemile ääretingimusena vastava ajaperioodi jooksul rakendada, leiti katseliselt. Tulemused on tabelina lisas 3. Rakendatav rõhk pidi olema piisav, et defektiga nanotraat katkeks usaldusväärselt. Samas mitte liiga suur, et nanotraat ei puruneks täielikult. Peale korrektse rõhu leidmist analüüsiti traadi purunemise asukohta ning võrreldi tulemusi esialgse defektideta traadiga.

Kasutati samasugust ajasammu ning potentsiaali võrreldes kokkusuruva simulatsiooniga. Esiteks kasutati eelmise simulatsiooni lõppstruktuuri ning relakseeriti see uuesti 300 K juures. Seejärel kuumutati NpT ansambliga süsteem 1200 K juurde ja kokkusuruv rõhk tõsteti 200 MPa-ni 1 ns jooksul. Sulamistemperatuuri lähedal olev temperatuur soodustab hõbeda difusiooni. Peale esialgset tsükli tõsteti rõhk aeglaselt 452 MPa-ni 2 ns jooksul ning seejärel muudeti süsteemi kontroll NVT ansamblile, millega jätkati 1,5 ns. Peale seda jahutati traat 300 K-ni. (Artikkel I)



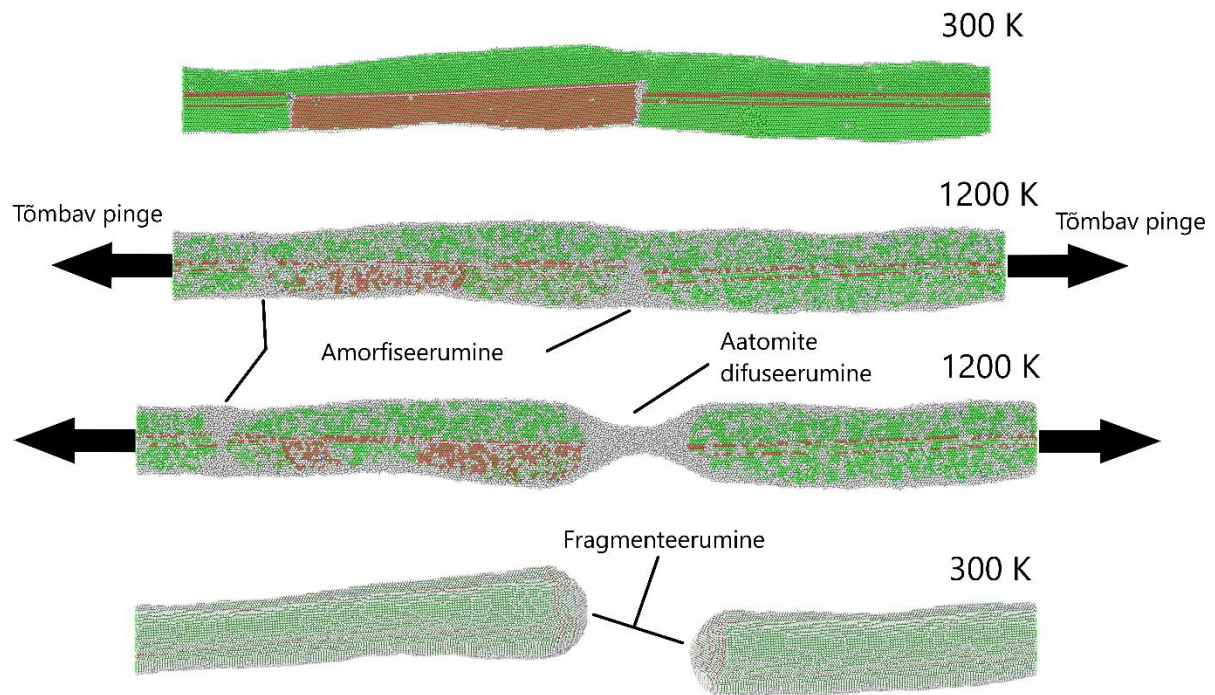
Joonis 16. Skemaatiline graafik nanotraadi tõmbe simulatsiooni temperatuuri ja rõhuga.

Simulatsiooni vältel oli esimesena märgata hõbeda kristallstruktuuri amorfiseerumist defektide lähedal. Vastav efekt hakkas aeglaselt struktuuris levima. Lõpuks amorfiseerus terve lõige traadist, peale mida struktuur nõrgenes piisavalt, et rakendatud pinge tõmbas traadi katkevaid osasid üksteisest minimaalselt eemale, aga siiski mitte puruks. Peale seda muudetakse simulatsioonitingimus NVT ansamblile ehk kontroll rõhu üle kaob. Ääritingimuse tõttu puudus aktiivne pinge ehk igasugune katkemine pidi olema tekitatud aatomite difusiooni tõttu, mis kindlustas simulatsiooni katkemise mehhanismi ekvivalentsuse eksperimendiga. Traadi õhenemine jätkus katkemiseni. Peale seda oli katseliselt ajastatud süsteemi jahutamine 300 K- ni. Lõpptulemus oli fragmenteerunud nanotraat. (Artikkel I)



Joonis 17. Nanotraadile rakenduv pinge ning potentsiaalne energia aatomi kohta tõmbavas simulatsioonis.

Eelmisel joonisel on simulatsioonitulemustest näha suurenevat pinget ning katkemishetkel muutust potentsiaalses energias. Alumisel joonisel on kolmel esimesel pildil näha läbilõiked katse olulisematest hetkedest ning viimasel välimine vaade fragmenteerunud traadile. Märgata on struktuuri esialgset amorfiseerumist, seejärel difusiooni. Peale tõmbava pinge rakendamise katkestamist fragmenteerus traat difusiooni tõttu.

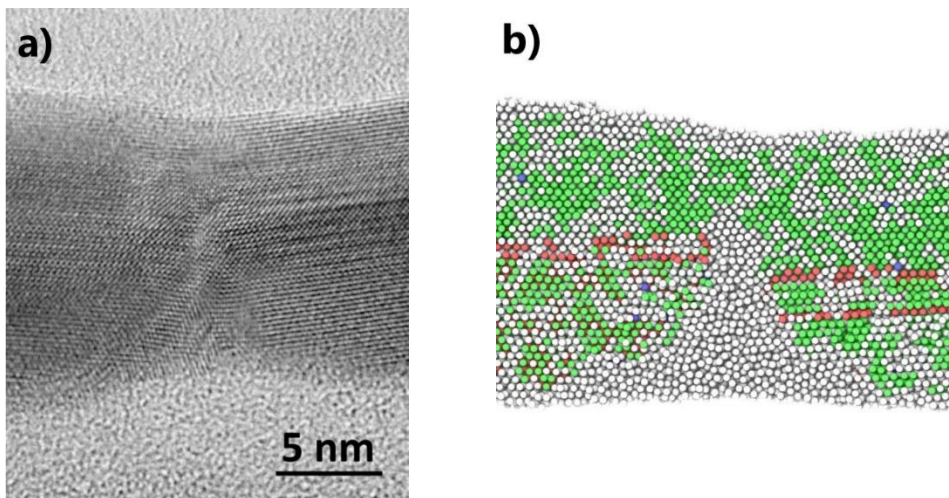


Joonis 18. Nanotraadi katkemine simulatsioonis.

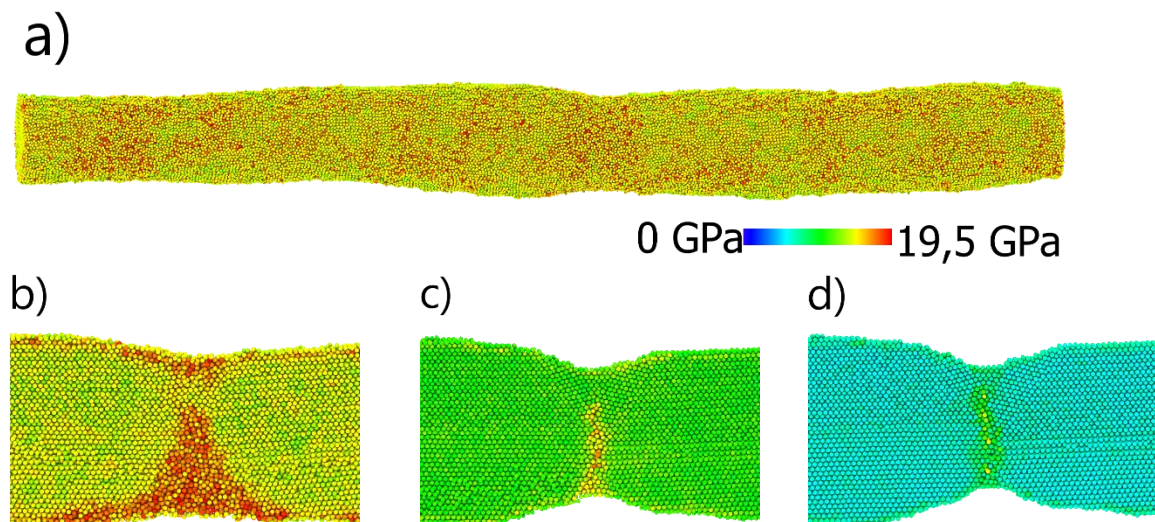
5 Tulemuste võrdlus ja analüüs

5.1 Võrdlus TEM eksperimendiga

Läbivalgustavas elektronmikroskoobis jälgiti teatud nanotraate, mis ei katkenud peale kuumutamist. Üks esimesi võrdluseid oli amorfiseerunud nanotraadi sarnasus nii TEM eksperimendis kui simulatsioonis. Eksperimentaalses nanotraadis oli märgata püramiidne kristalliid ning kuumutatud traadis püramiidne amorfiseerunud struktuur.



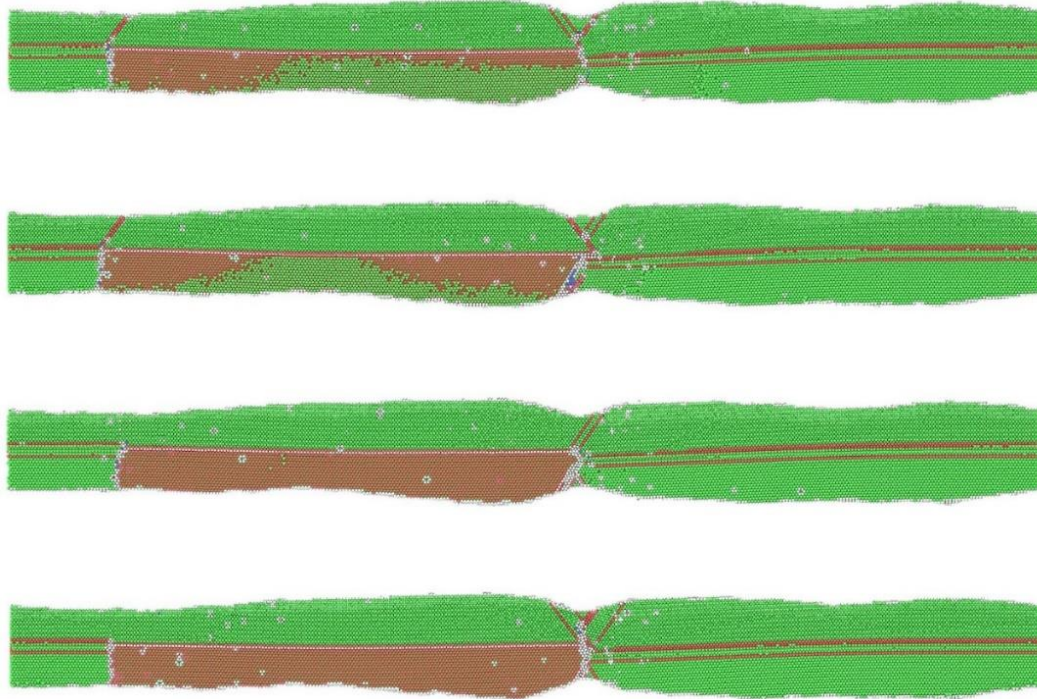
Joonis 19. Eksperimentaalse tulemuse (a) võrdlus simulatsiooniga (b) CNA kuvamisega.



Joonis 20. Mehaanilise pinge kuvamine traadi pinnal (a) ning erinevatel hetkedel defektikoha kitsenemisel traadi jahutamisel (b-d).

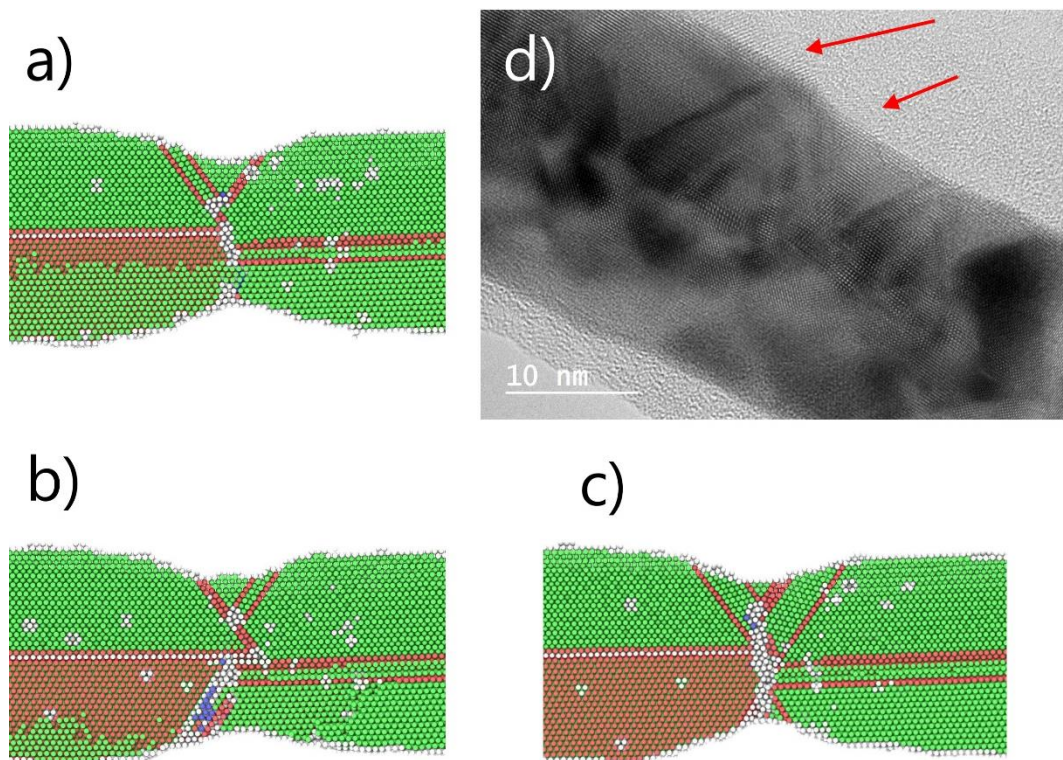
Mõlemal ülemisel joonisel on märgata samasugune kristallvõre perioodilisuse katkemine. Tõenäoliselt oli ka eksperimendi traadis enne katkemist defekt. Mehaanilise pinge joonisel (b-

d) on näha difuseeruvate aatomite tõttu nanotraadi kitsenemine. Samas kohas moodustub jahtumisel omaette püramiidne kristallit. Seetõttu valiti traadist näidised sarnastel hetkedel kui 19. joonise b) ning jahutati 300 K juurde enne katkemist, et võrrelda nanotraatide siseehitust. Protsessi stohhastilisuse tõttu korrati seda mitme erineva kiirusejaotusega.



Joonis 21. Valik osaliselt kitsenenud nanotraatidest.

Kõikidel läbilõigetel oli näha sarnaste püramiidsete kristallitide tekkimist ning traadi õhenemist nagu TEM piltidel. Eksperimendi tulemused vastavad samuti simulatsiooni katkemisele eelnenud olukorrale, kus traadi kuumutamine lõpetati enne, kui traat fragmenteerus difusiooni toimele. Tähelepanu pöörata järgmisel joonisel ka sellele, et eksperimendis võis kristallitide teke olla piiratud ühele traadi poolele, sama toimus ka paar korda molekulaardünaamikas. Selline otsene võrreldavus kõige hilisemas etapis kindlustab ka ülejäänud tulemuste kehtivust. Tõenäoliselt on katkevuse mehaanika sarnane nii eksperimendis kui ka simulatsioonis.



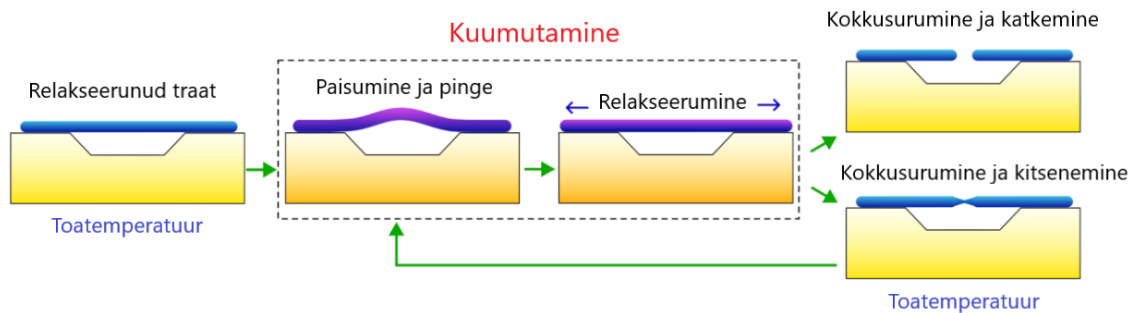
Joonis 22. Võrdlus MD (a - c) ja TEM (d) tulemustest, kolmnurksete piirkondade teke.

5.2 Reaktsioonimehhanism

Vastavalt võrreldavatele eksperimendi ja molekulaardünaamika tulemustele ning katse tingimustele võib sõnastada reaktsioonimehhanismi, mis seostab eelnevad teadmised ja vaatlused.

Kuumutamise alguses on nanotraadi-ränialuse süsteem relakseerunud. Kui temperatuur hakkab tõusma, paisub hõbe rohkem kui räni ehk vaakumis asetsevale rippuvale nanotraadile rakendub kokkusuruv pinge. Väiksuse tõttu on kontakthõõre piisavalt suur, et süsteem relakseerub ainult pika aja vältel. Traadi struktuur võib kohanduda ehk lüheneda senikaua kuni toimub relakseerumine. Teatud hetkel saavutatakse uuesti peaaegu pingevaba olek. Jahtumisel toimib protsess vastupidi. Traadile rakendub tõmbav pinge, mille tõttu struktuur kitseneb tekitatud defekti asukohas. Pika kuumutamisevahelise perioodi vältel süsteem relakseerub uuesti. Sellise tsüklilise mõju tulemusel võivad tekkida umbkaudu traadi keskele defektse sisestruktuuriga piirkonnad. Samad kohad hakkavad toimima kui traadi fragmenteerumise allikad, kus difusiooni tõttu hakkab traati õhenema. Kui protsess ei saa lõpuni kulgeda, moodustuvad õhenemiskohas püramiidsed kristalliidid. Piisava soojenemisetsükli kordusega traat katkeb

ning moodustuvad kaks fragmenti alusel, mis saavad edaspidi vabalt ilma pingeta soojeneda ja jahtuda. (Artikkel I)



Joonis 23. Väljapakutud mehhanism nanotraadi katkemise tekkeks.

Vastav reaktsioonimehhanism on illustreeritud joonisel 23. Kuumutusosa vastab esimesele kokkusuruva pingega simulatsioonile. Lihtsustusena muudeti ainult rakendatavat pinget. Suruv pinget ehk paisumine tekitab traadi defekti. Jahutamisele vastab teine simulatsioonitsüklil, kus rakendati tõmbavat pinget. Tulemus on eelnevalt tekitatud defekti kaudu esialgu kitsenemine ning hilisem nanotraadi katkemine. (Artikkel I)

Vastavalt formuleeritud reaktsioonimehhanismile on esialgne hüpotees kinnitatud. Nanotraadi struktuurimuutused toimusid soojusefektide ehk soojuspaisumise ning suure kontakthõõrde, mille tõttu traat relakseerus pika aja vältel, koosmõjul.

Kokkuvõte

Töö eesmärk oli luua mudelid nanotraatide morfoloogia uurimiseks eksperimendiga sarnases konfiguratsioonis, simuleerida, kirjeldada ning lõpuks eksperimentaalsete ja simulatsioonitulemuste põhjal pakkuda välja reaktsioonimehhanismi, mis põhjendaks nanotraatide katkemist alusel.

Eksperimentaalsete tulemuste ning varasemate tööde põhjal oli võimalik koostada vajaliku geomeetria ning testitingimustega simulatsioon, et saavutada võrreldavaid lõpptulemusi eksperimendiga ning seeläbi selgitada nanotraadi fragmenteerumist ränialusel atomaarsetes mõõtmetes. Töös kirjeldati molekulaardünaamika meetodit, nanotraatide struktuuri ja omadusi ning eksperimente, et toetada nanotraadi simuleerimise peatükki.

Esimene peatükk andis ülevaate molekulaardünaamikast, LAMMPS-ist ning nanotraatidest. Kirjeldati molekulaardünaamika võimalusi ning piiranguid, koos piiratud arvutusliku ning matemaatilise taustaga, et mõista simulatsioonide koostamist ning kulgu. Lisaks kirjeldati pentagonaalse struktuuriga nanotraate ning struktuurist tulenevaid iseärasusi. Anti lühike ülevaade eksperimendist ning nende tulemustest. Keskenduti difusioonist tingitud nanotraatide fragmenteerumisele, mida oli raske eksperimendi tulemustega põhjendada ning millele seletuse pakkumine oli töö eesmärk.

Teises peatükis kombineeriti varasem teoreetiline taust molekulaardünaamika, nanotraatide ning eksperimendi kohta, et kirjeldada korrektsete simulatsioonide koostamist. Esiteks kasutati molekulaarstaatikat, et koostada edukalt pentagonaalne nanotraat. Seejärel koostati väikestest lõikudest pikem traat, mida kasutati põhilistes simulatsioonides. Traadile rakendati kokkusuruvat ning seejärel venitavat pinget, et tekitada defektne traat ning seejärel soodustada traadi fragmenteerumist difusioonist tingitud õhenemise tõttu. Selline mehaanika modelleeris edukalt nanotraadile rakenduvaid jõude alusel. Purunemise viis oli võrreldav eksperimendi tulemustega.

Kuigi korrektse simulatsioonimeetodi arendamine oli ajamahukas, vastas lõplik tsüklil kvalitatiivselt reaalsele eksperimendile. Simulatsiooniseeria üks pikkus ideaalse nanotraadi kokkusurumise ning seejärel fragmentistumisega oli umbes 24 tundi. Katseid korrati, millest on ülevaade lisas. Siiski oli 15 nanosekundit kestev kogusimulatsioon piisava pikkusega ning keerukusega, et tagada sobivalt eksperimendi kirjeldatus. Järelikult on sarnased nanotraadi süsteemid sobilikud molekulaardünaamika meetodi jaoks.

Tulemuste kogum võimaldas formuleerida molekulaardünaamika tulemustele põhineva reaktsioonimehhanismi, mis kirjeldas traadi käitumist eksperimendis, kus traadi pidev jälgimine on võimatu. Reaktsioonimehhanism oli hüpoteesiga kooskõlas. Traadis tekkisid korduvate soojuspaisumisest tingitud pingetsüklite tõttu defektid, mis jahtumise ajal said traadi difusioonist põhjustatud fragmenteerumise tsentriteks. Molekulaardünaamika aitas siduda traadi alg- ning lõppoleku üksteisega nii, et traadi struktuur ja selle muutused on jälgitavad atomaarses mõõtmes. Lisaks on molekulaardünaamika suurepärase meetod, millel on vastava struktuuride suuruse ning ajaperioodi võimekus, et toetada ning lisada väärtust nanomõõtmets eksperimentidele. Seetõttu pakkus see ainulaadset viisi, kuidas moodustada eraldiseisvad järeldused artikli jaoks, mis muidu oleksid võimatud.

Kasutatud kirjandus

1. X. He, F. Cheng, and Z. X. Chen, "The Lattice Kinetic Monte Carlo Simulation of Atomic Diffusion and Structural Transition for Gold," *Sci Rep* **6**, (2016).
2. V. Jansson, E. Baibuz, and F. Djurabekova, "Long-term stability of Cu surface nanotips," *Nanotechnology* **27**, (2016).
3. G. Boisvert and L. J. Lewis, "Self-diffusion on low-index metallic surfaces: Ag and Au (100) and (111)," *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* **54**, (1996).
4. L. A. Zepeda-Ruiz, B. Sadigh, J. Biener, A. M. Hodge, and A. V. Hamza, "Mechanical response of freestanding Au nanopillars under compression," *Appl Phys Lett* **91**, (2007).
5. M. E. T. Molaes, A. G. Balogh, T. W. Cornelius, R. Neumann, and C. Trautmann, "Fragmentation of nanowires driven by Rayleigh instability," *Appl Phys Lett* **85**, (2004).
6. D. C. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation* (Cambridge University Press, 2004).
7. A. R. Leach, "Molecular modelling _ principles and applications-Prentice Hall (2001).pdf," *Molecular Modelling Principles and Applications* (2001).
8. M. Budka, K. Juszczyszyn, K. Musial, and A. Musial, "Molecular model of dynamic social network based on e-mail communication," *Soc Netw Anal Min* **3**, (2013).
9. "LAMMPS dokumentatsioon, arvutuslikud käsud," (vaadatud 26.02.2024)
<https://docs.lammps.org/fix.html>.
10. A. I. Murdoch, "A critique of atomistic definitions of the stress tensor," *J Elast* **88**, (2007).
11. "LAMMPS dokumentatsioon, pinge arvutamine," (vaadatud 25.02.2024)
https://docs.lammps.org/compute_stress_atom.html.

12. R. v. Mises, "Mechanik der festen Körper im plastisch- deformablen Zustand.," Nachrichten von der Koniglichen Gesellschaft der Wissenschaften. (1913).
13. M. Mets, M. Antsov, V. Zadin, L. M. Dorogin, A. Aabloo, B. Polyakov, R. Löhmus, and S. Vlassov, "Structural factor in bending testing of fivefold twinned nanowires revealed by finite element analysis," *Phys Scr* **91**, (2016).
14. M. Antsov, B. Polyakov, V. Zadin, M. Mets, S. Oras, M. Vahtrus, R. Löhmus, L. Dorogin, and S. Vlassov, "Mechanical characterisation of pentagonal gold nanowires in three different test configurations: A comparative study," *Micron* **124**, (2019).
15. M. A. Jabbareh, "A unified bond energy model for size-dependent melting temperature of freestanding and embedded nanomaterials," *Solid State Commun* **355**, (2022).
16. Z. Shuai, "The dimensional dependence of the shape factor on thermodynamics," *Nanomaterials and Energy* **9**, (2020).
17. G. Ouyang, X. L. Li, X. Tan, and G. W. Yang, "Surface energy of nanowires," *Nanotechnology* **19**, (2008).
18. H. H. Khaligh and I. A. Goldthorpe, "Failure of silver nanowire transparent electrodes under current flow," *Nanoscale Res Lett* **8**, (2013).
19. D. P. Langley, M. Lagrange, G. Giusti, C. Jiménez, Y. Bréchet, N. D. Nguyen, and D. Bellet, "Metallic nanowire networks: Effects of thermal annealing on electrical resistance," *Nanoscale* **6**, (2014).
20. Q. Cui, F. Gao, S. Mukherjee, and Z. Gu, "Joining and Interconnect formation of nanowires and carbon nanotubes for nanoelectronics and nanosystems," *Small* **5**, (2009).
21. S. Vigonski, V. Jansson, S. Vlassov, B. Polyakov, E. Baibuz, S. Oras, A. Aabloo, F. Djurabekova, and V. Zadin, "Au nanowire junction breakup through surface atom diffusion," *Nanotechnology* **29**, (2018).
22. B. Wiley, Y. Sun, and Y. Xia, "Synthesis of silver nanostructures with controlled shapes and properties," *Acc Chem Res* **40**, (2007).

23. Q. Li, S. M. Koo, M. D. Edelstein, J. S. Suehle, and C. A. Richter, "Silicon nanowire electromechanical switches for logic device application," *Nanotechnology* **18**, (2007).
24. W. Wang, Q. Yang, F. Fan, H. Xu, and Z. L. Wang, "Light propagation in curved silver nanowire plasmonic waveguides," *Nano Lett* **11**, (2011).
25. S. Vlassov, B. Polyakov, L. M. Dorogin, M. Antsov, M. Mets, M. Umalas, R. Saar, R. Löhmus, and I. Kink, "Elasticity and yield strength of pentagonal silver nanowires: In situ bending tests," *Mater Chem Phys* **143**, (2014).
26. "LAMMPS dokumentatsioon, kaasgradiendid," (vaadatud 29.02.2024)
<https://docs.lammps.org/fix.html>.
27. S. Plimpton, "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics," *J Comput Phys* **117**, (1995).
28. A. Stukowski, "Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO-the Open Visualization Tool," *Model Simul Mat Sci Eng* **18**, (2010).
29. P. L. Williams, Y. Mishin, and J. C. Hamilton, "An embedded-atom potential for the Cu-Ag system," *Model Simul Mat Sci Eng* **14**, (2006).

Tänuõnad

Suurimad tänuõnad ning töö pühendamine lähevad minu varalahkunud juhendajale Sergei Vlassovile, kelle humoorikas suhtumine ellu ning põhjalik teadushuvi jäävad mulle elu lõpuni eeskujuks. Tema vaimustus minu esimese nanotraatide ettekande tõttu andis suure tõuke teadushuvile.

Soojad tänusoovid juhendajatele Veronika Zadin ning Sven Oras, kes hoidsid alati kätt pulsil. Soovin tänada ka Tauno Tiiratsit hea koostöö ja tervet labori MATTER kollektiivi, perekonda ning sõpru toetuse eest viimastel aastatel.

Lisa 1. Simulatsiooniseeriad

Kokkusuruva pingega katseid tehti kokku kuus, millest valiti edaspidiseks parim kuue surumistsükliga traat, millel oli parim sisestruktuuri defektiga ehitus.

Suruvate tsüklite arv	Tehtud katseid
6	3
3	1
2	1

Tabel 1. Kokkusuruva pingega katsed

Tõmbava pingega tehti katseseeria rõhuga 445 MPa kuni 465 MPa. Sellega sai määrata umbkaudse traadi purunemise pinge ning vastava ajavahemiku. Lõplikult valiti rõhk 452 MPa, millega traat purunes ainult osalisel. Traadi katkemine oli ainult difusioonitekkeline.

Rõhk simulatsiooniala otstes (MPa)	- Nanotraat ei purunenud + Nanotraat purunes
445	- -
447,5	-
449	-
450	- +
451.5	-
452	- +
453	-
454,5	+
455	-
460	+
465	+

Tabel 2. Tõmbava pinge katsed.

Väikest lõiku traadi purunemise asukohast jahutati 15 korda erineva esialgse kiirusejaotusega ning neljal erineval hetkel põhisimulatsioonist. Vastavaid tulemusi kasutati joonisel 22

Terve traat jahutati kuus korda erineva esialgse kineetilise jaotusega. Häid tulemusi saavutati neljal korral, keskpäraseid kahel. Tulemusi kasutati joonisel 21.

Lisa 2. Kommenteeritud koodi näide

```
#Simulatsiooni ühikute, mõõtmete ja ääritingimuste seadmine
units metal
dimension 3
atom_style atomic
boundary f f p

#Simulatsiooniruumi loomine
region simbox block -200 200 -200 200 -30 100
create_box 1 simbox

#Failist aatomite lugemine, arvutusgruppide ning potentsiaalide määramine
read_data 1TestAt300K add append
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * Ag.eam.alloy Ag
set group traat type 1
mass 1 107.868

#Võrestruktuuri määramine
variable latparam equal 4.079
lattice fcc ${latparam} orient x 0 -1 0 orient y 1 0 -1 orient z 1 0 1

#Ajasammu määramine
reset_timestep 0
timestep 0.01

#Energiaarvutuste defineerimine
variable natoms equal "count(all)"
variable poteng equal "c_eatoms1"
variable epot equal "v_poteng/v_natoms"
variable kineng equal "c_ekatoms"
variable ekin equal "v_kineng/v_natoms"
variable whoeng equal "v_epot+v_ekin"
compute engpe all pe/atom
compute eatoms1 all reduce sum c_engpe
variable potener equal c_eatoms1
compute engke all ke/atom
compute ekatoms all reduce sum c_engke
variable kinener equal c_ekatoms

#Stressitensori arvutamine
compute s all stress/atom NULL

#Aatomitele temperatuuri määramine ning juhusliku jaotuse generaatorikood
velocity all create 300 33566

#Andmete väljaprint
thermo 500
```

```

thermo_style custom step pe lx ly lz press pxx pyy pzz c_eatoms1

#Kaasgradientide minimeerimine
min_style cg
minimize 1e-13 1e-13 3000 8000
reset_timestep 0

#Von Mises pinge arvutamine
variable stress1 atom 6250*sqrt(0.5*((c_s[1]-c_s[2])^2+(c_s[2]-c_s[3])^2+(c_s[3]-c_s[1])^2+6*((c_s[4])^2+(c_s[5])^2+(c_s[6])^2)))

#Lõplikud muutujad aegridade jaoks
compute myTemp traat temp
compute pressu all pressure myTemp
variable temper equal c_myTemp
variable press equal c_pressu
variable koguen equal v_kinener+v_potener

#Termostaadi väärtuste määramine, faili aegridade väljakirjutamine ning pinge keskvaertuse arvutamine
fix new_thermostat liikuv npt temp 300 300 1 z 0.0 0.0 1000.0
fix my_print10 all print 100 "${potener} ${kinener} ${koguen} ${temper} ${press} ${length} ${epot} ${ekin} ${whoeng}" file pot_kin_enkiire.txt screen no
fix 1 all ave/atom 1 500 1000 v_stress1

#Aatomite asukohtade ning arvutatud muutujate väljakirjutamise defineerimine
dump mydump1 all custom 10000 ./dumpStress/dumpStress* id x y z c_engke c_engpe
dump mydump2 all custom 1000 ./dumpAnim/dumpAnim* id x y z f_1

#Arvutatava ajaperioodi fikseerimine, arvutamine ning termostaadi lõpetamine
run 5000
unfix new_thermostat

#Uue termostaadi tingimuste määramine, arvutamine ja termostaadi lõpetamine
fix my_thermostat liikuv npt temp 300 600 1 z 0.0 0 10.0
run 40000
unfix my_thermostat

```

Lisa 3. Artikli tekst



Heat-induced morphological changes in silver nanowires deposited on a patterned silicon substrate

Elyad Damerchi¹, Sven Oras^{*1}, Edgars Butanovs^{1,2}, Allar Liivlaid¹, Mikk Antsov³, Boris Polyakov², Annamarija Trausa², Veronika Zadin¹, Andreas Kyritsakis¹, Loïc Vidal⁴, Karine Mougín⁴, Siim Pikker⁵ and Sergei Vlassov⁵

Full Research Paper

[Open Access](#)

Address:

¹Institute of Technology, University of Tartu, Nooruse 1, 50411 Tartu, Estonia, ²Institute of Solid State Physics, University of Latvia, Kengaraga 8, LV-1063 Riga, Latvia, ³Estonian Military Academy, Riia 12, 51010 Tartu, Estonia, ⁴Institute of Materials Science of Mulhouse, CNRS – UMR 7361, University of Haute-Alsace, France and ⁵Institute of Physics, University of Tartu, W. Ostwaldi 1, 50411 Tartu, Estonia

Email:

Sven Oras^{*} - sven.oras@ut.ee

* Corresponding author

Keywords:

diffusion; finite element method; heat treatment; molecular dynamics simulations; morphological changes; scanning electron microscopy; silver nanowires

Beilstein J. Nanotechnol. **2024**, *15*, 435–446.

<https://doi.org/10.3762/bjnano.15.39>

Received: 24 January 2024

Accepted: 22 March 2024

Published: 22 April 2024

Associate Editor: X. Song



© 2024 Damerchi et al.; licensee Beilstein-Institut.
License and terms: see end of document.

Abstract

Metallic nanowires (NWs) are sensitive to heat treatment and can split into shorter fragments within minutes at temperatures far below the melting point. This process can hinder the functioning of NW-based devices that are subject to relatively mild temperatures. Commonly, heat-induced fragmentation of NWs is attributed to the interplay between heat-enhanced diffusion and Rayleigh instability. In this work, we demonstrated that contact with the substrate plays an important role in the fragmentation process and can strongly affect the outcome of the heat treatment. We deposited silver NWs onto specially patterned silicon wafers so that some NWs were partially suspended over the holes in the substrate. Then, we performed a series of heat-treatment experiments and found that adhered and suspended parts of NWs behave differently under the heat treatment. Moreover, depending on the heat-treatment process, fragmentation in either adhered or suspended parts can dominate. Experiments were supported by finite element method and molecular dynamics simulations.

Introduction

Metal nanowires (NWs) are promising key elements in a wide range of applications, including solar cells [1], smart windows [2], flexible sensors [3], touch screens [4], biocompatible

polymer binders [5], temperature sensing [6], medical materials [7], and key elements of nanoscale devices [8]. When deposited on a transparent substrate in the form of a low-density mesh,

metal NWs can provide electrical conductivity while retaining sufficient transparency. The growing demand for transparent conductive materials has stimulated numerous studies aimed at the design, preparation, and characterization of such materials [9,10]. Silver NWs are among the most extensively studied materials for NW-based transparent electrodes. High-quality Ag NWs can be synthesized relatively easily in large quantities, with precise control over their length and diameter [11,12]. Compared to indium tin oxide (ITO), which currently serves as the industry standard for transparent conductive films, the Ag NW network is significantly more mechanically flexible and offers a broader optical transmittance range that extends well beyond the visible region [13,14]. Another related application of Ag NW networks is in highly flexible transparent film heaters [15]. In recent years, Ag NWs have garnered attention as a key element in neuromorphic computing devices [16].

In the context of the applications mentioned, Ag NWs are subjected to elevated temperatures caused by Joule heating [17]. Moreover, after depositing NWs onto a substrate, heat treatment at temperatures around a few hundred degrees Celsius is often employed to eliminate the surfactant used during synthesis [18,19]. The melting temperature of silver is 962 °C, which is significantly higher than the temperatures required to remove organics. However, when the size of the structures is reduced to the nanoscale, metals exhibit distinct behavior at elevated temperatures compared to their larger counterparts [20,21]. Generally, a reduction in the melting point occurs as the size and dimensionality of the nanostructures decrease [20,22,23]. This phenomenon is closely related to the variation of surface energy with size [24]. For instance, the melting temperature can decrease by several hundred degrees for structures smaller than 10 nm [25]. In practical applications, the diameters of Ag NWs are typically significantly larger. However, during prolonged heat treatment (lasting minutes or more), surface atom diffusion can lead to morphological changes in NWs even at temperatures several hundred degrees below the melting point of the material [26,27]. Sintering of Ag and Au NWs at intersections can occur at temperatures as low as 125–200 °C within minutes [27,28]. This effect enhances the electrical conductivity of the NW network by improving electrical contacts between individual NWs [28–30]. However, further temperature increases may cause NWs to split into shorter fragments – a process often attributed to Rayleigh instability and energy minimization via spheroidization [28,31]. It has been demonstrated that various coatings can effectively protect metallic NWs by suppressing surface diffusion [32–34].

The kinetics of diffusive processes in NWs are tightly related to the surface energies of the system. Both Ag and Au NWs have a pentagonal cross-section, meaning that for NWs deposited on a

flat substrate, 1/5 of the NW surface is in contact with the substrate [35]. This aspect should unavoidably have an influence on the total surface energy of NW. Therefore, in addition to parameters such as temperature, time, and geometry of NWs, contact with the substrate can potentially have a considerable effect on heat-induced changes in NWs. Understanding the fragmentation behavior of metal NWs under different conditions and on various substrates could improve the degree of control in cost-effective production methods for various novel applications where arrays of metal nanostructures are used, such as surface-enhanced Raman spectroscopy substrates [36–38].

In this work, we deposited Ag NWs on specially patterned silicon (Si) substrates, so large fractions of NWs are partially suspended over the holes. Samples were then heated to different temperatures in air, and the behavior of suspended as opposed to the adhered part under heating was compared. Experiments are supplemented with molecular dynamics (MD) and finite element method (FEM) simulations.

Materials and Methods

Preparation of samples

Silver NWs with a nominal diameter of 120 nm and length of tens of micrometers were purchased from Blue Nano, Inc. These NWs have a pentagonal cross-section and a five-fold twinned inner structure. More details on the structure and properties of these NWs can be found in our previous works [35,39].

The patterned silicon substrates with square holes were prepared from (100) silicon wafers (Semiconductor Wafer, Inc.) with 50 nm thermal oxide in four steps as follows: 1) conventional optical lithography process to produce the desired pattern in a photoresist on the wafer; 2) selective removal of SiO₂ using buffered HF solution in order to replicate the resist pattern in the oxide layer; 3) silicon etching in tetramethylammonium hydroxide (TMAH) solution at 90 °C to create the etch pits; 4) rinse in HF to remove the remaining SiO₂. The resulting substrates had rectangular holes with a side length in the order of a few μm (3.6 to 5.3 μm) and a depth in the order of several hundreds of nanometers. The distance between holes, depending on the direction, varied from hundreds of nanometers to several micrometers. The slope of the sidewalls of the holes relative to the main surface of the silicon is 54.7 degrees, which corresponds to the angle between (111) and (001) planes in Si.

Samples for heat-treatment studies were prepared by drop-casting Ag NWs onto the patterned substrates from a solution. Since the width and period of the holes were intentionally made much smaller than the average length of NWs, many NWs simultaneously crossed several holes. Such configuration is

highly beneficial as it enables to study the effect of the substrate on the same NW by comparing the behavior of suspended as opposed to adhered parts (Figure 1).

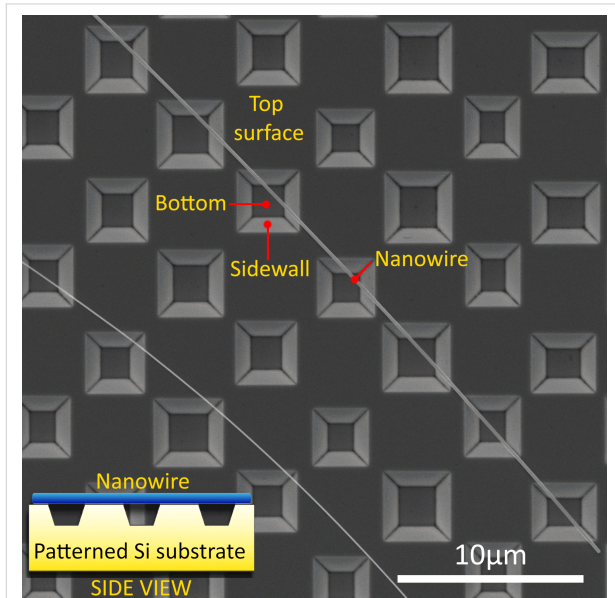


Figure 1: Single Ag NW suspended over several holes etched in a Si substrate.

Heat treatment and characterization

Heat-treatment experiments were carried out in a muffle furnace (NABERTHERM, L-091H1RN-240). Samples were placed into

the furnace that was already preheated to the target temperature, then they were removed after 10 min from the hot furnace, and were naturally cooled in air at room temperature. The heating time (10 min) was chosen for comparison with the work by Vigonski et al. [27] who used the same Ag NWs and heating methods for heat-treatment experiments of a flat Si substrate.

Two heating schemes were implemented: In the scheme 1 (Figure 2), heating was applied in 10 min cycles at fixed temperatures followed by cooling to room temperature. The temperature of the first cycle was 100 °C and in each following step, it was increased by 50 °C until 200 °C, and then by 25 °C increments until reaching 450 °C. In the scheme 2 (Figure 2), freshly made samples were heated in a single step for 10 min at a target temperature chosen based on the results from the scheme 1.

Approximately one hour waiting time between cycles was chosen to give enough time for taking series of scanning electron microscopy (SEM, FEI, Nanosem 450) images after each heating cycle.

Additionally, a separate series of transmission electron microscopy (TEM) experiments were performed to study the effect of heat treatment on the inner structure of NWs. Two transmission electron microscopes (Tecnai GF20, FEI and JEOL microscope, model ARM-200F) were used at a 200 kV acceleration voltage.

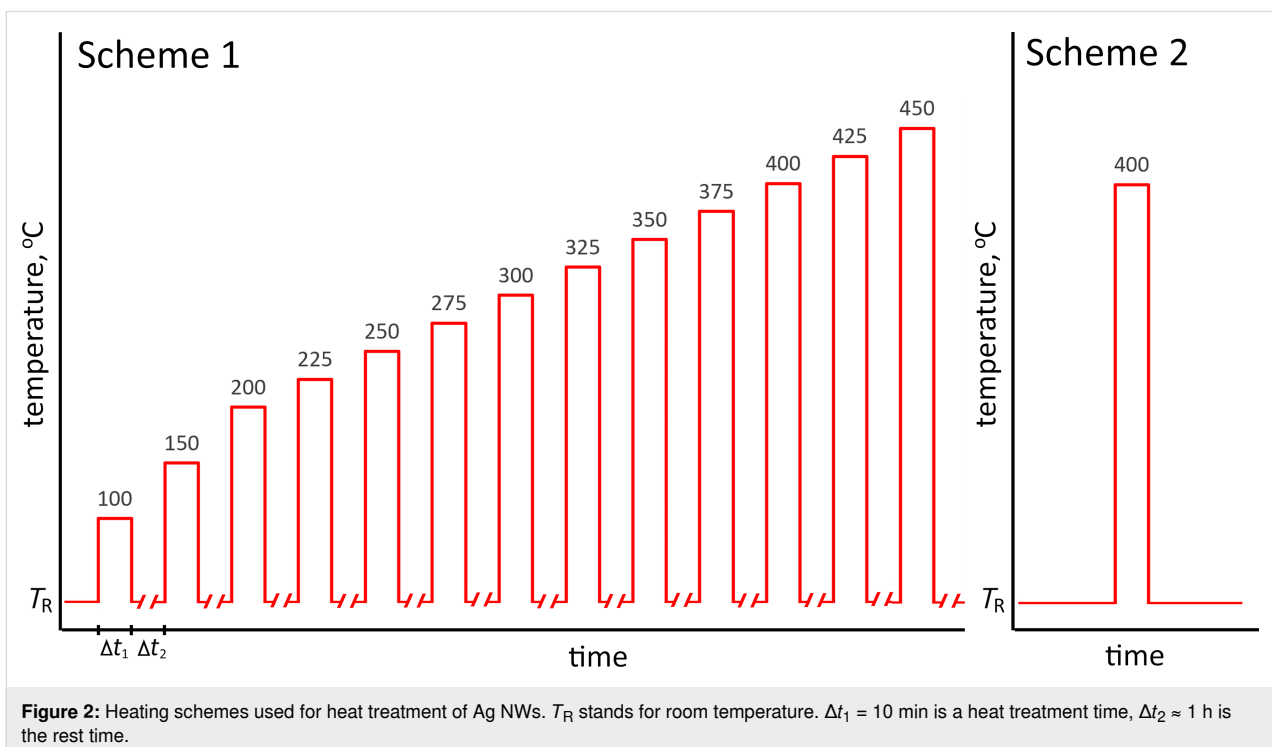


Figure 2: Heating schemes used for heat treatment of Ag NWs. T_R stands for room temperature. $\Delta t_1 = 10$ min is a heat treatment time, $\Delta t_2 \approx 1$ h is the rest time.

Simulations

The extent and distribution of mechanical stresses induced by thermal expansion of Ag NWs and a substrate during heat treatment from room temperature to 673.15 K were simulated by FEM in Comsol Multiphysics 5.6. The structural configuration involved a pentagonal Ag NW positioned above a rectangular hole on an Si substrate. The NW was securely affixed to the substrate, while the overhanging segment retained freedom of movement in all directions. The elastic modulus values for the Ag NW and Si substrate were set to the built-in values in Comsol, accounting for their temperature-dependent nature. More technical details can be found in Supporting Information File 1.

Molecular dynamics simulations were performed with the large-scale atomic/molecular massively parallel simulator (LAMMPS) [40]. Interactions between the atoms were governed by the embedded atom method (EAM) potential [41] for silver atoms. Visualization was performed with the Open Visualization Tool (OVITO) [42]. The system time step was 10 fs. More technical details can be found in Supporting Information File 1.

Results and Discussion

Heat treatment

First heating scheme

No significant changes in the morphology of Ag NWs were detected for heat-treatment temperatures up to 275 °C. Starting from 300 °C, the first clear signs of diffusion in NWs appeared in the form of splitting at the places where NWs were partly broken during deposition (Figure 3). In addition, fusion at the intersections of two or more NWs (Supporting Information File 1, Figure S1) was observed, in agreement with other studies

[27,28,30,43]. No difference in behavior between adhered and suspended parts of NWs regarding structural integrity was detected by this point. The only noticeable factor influencing the process was the diameter of NWs: in general, thinner NWs started to diffuse earlier.

In the temperature range from 350 to 375 °C, necking and complete splitting of Ag NWs approximately in the middle of suspended parts (Figure 4) was observed in many NWs. Starting from 400 °C, fragmentation of NWs spread to the adhered parts (Supporting Information File 1, Figure S2). From this finding, it can be concluded that in the heating scheme 1, adhered parts are more heat resistant and can withstand approximately 50 °C higher temperatures before fragmentation compared to the suspended parts. At 450 °C, most NWs were split in the suspended parts, and extensive fragmentation was also present in the adhered parts. Again, in general, thinner NWs were more prone to necking and splitting, while thicker NWs withstood higher temperatures.

Second heating scheme

For scheme 2, it was possible to “catch” the early stage of fragmentation of NWs, which is essential for comparison of the behavior of adhered and suspended parts under heat treatment, in the temperature range of 375–400 °C. It was found that the behavior of partially suspended NWs in the heating scheme 2 was completely opposite to what we found in the heating scheme 1. Namely, extensive fragmentation occurred in the adhered parts while the suspended parts remained in one piece (Figure 5). The effect was most pronounced for the samples treated at 400 °C, therefore this temperature was chosen for main tests. Above that temperature, extensive fragmentation was observed in both adhered and suspended parts.

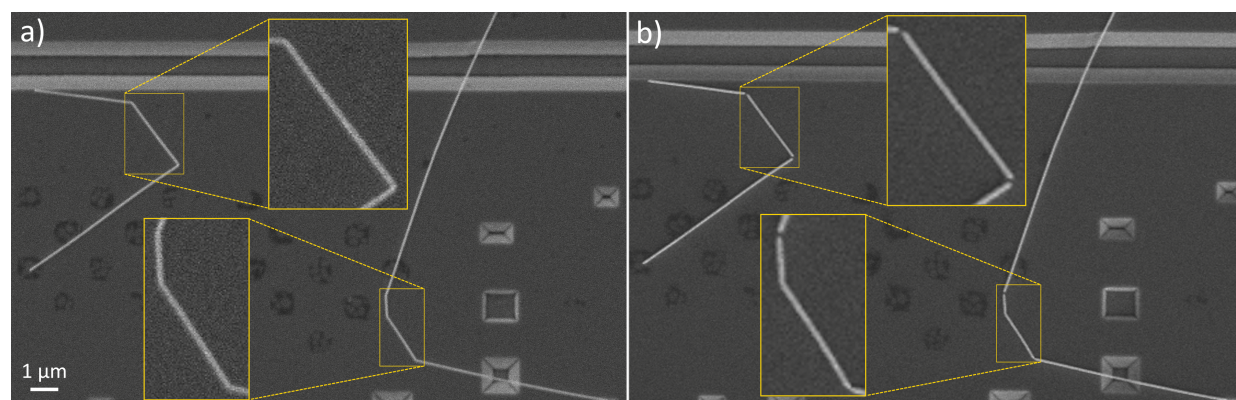


Figure 3: a) Ag NWs deformed after deposition onto a Si substrate. b) Splitting of the Ag NWs at the bending areas after four heating cycles (100, 150, 200, and 225 °C) in scheme 1. Note that darker structures on the substrate are from local modification of Si by the etchant and are flat. These structures are not important for the splitting of NWs. The location was chosen due to the ability to show several splits in one image.

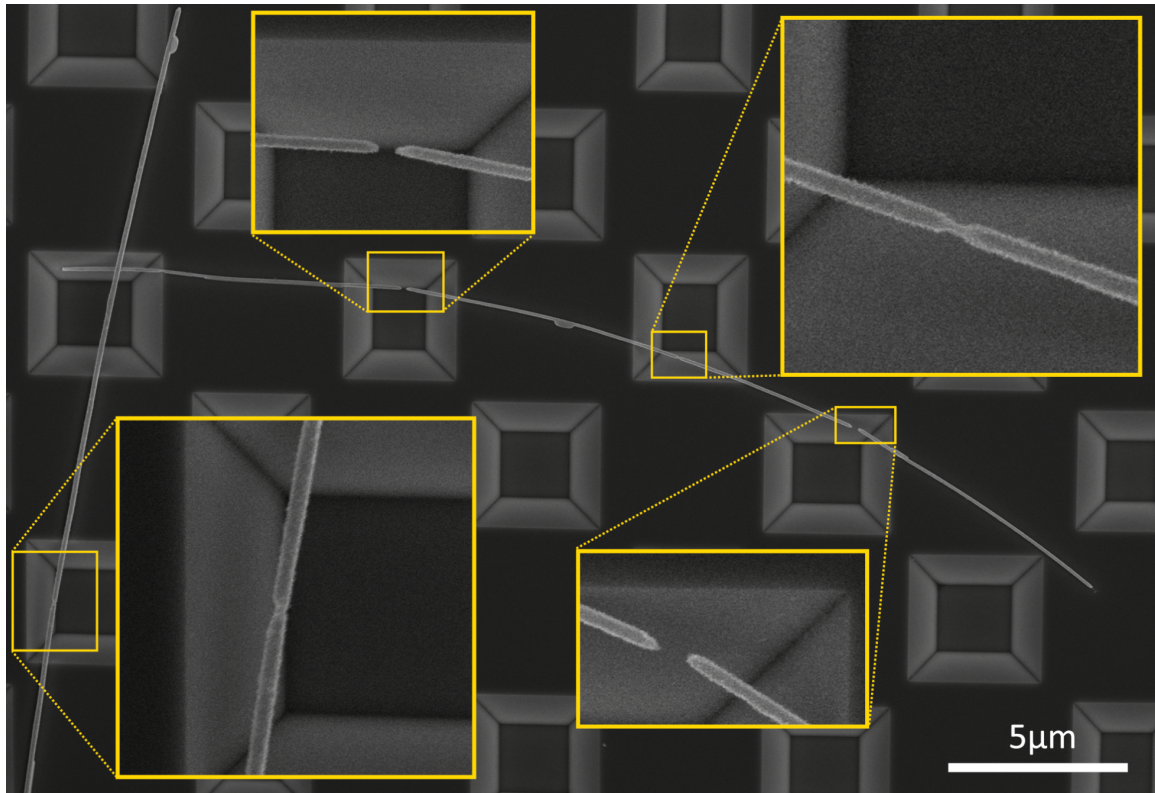


Figure 4: Necking and splitting of Ag NWs in the heating scheme 1 after treatment at 375 °C.

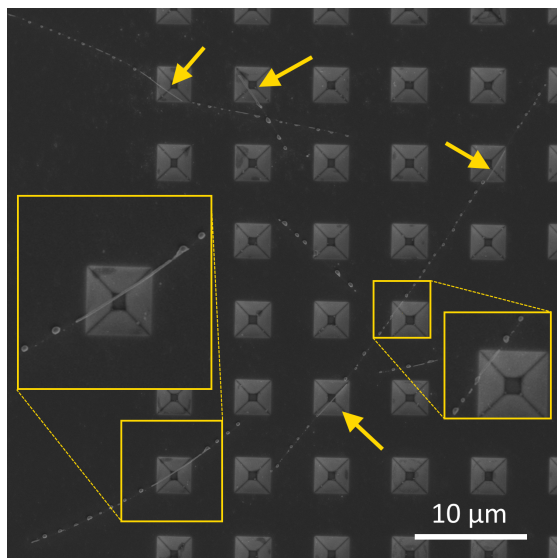
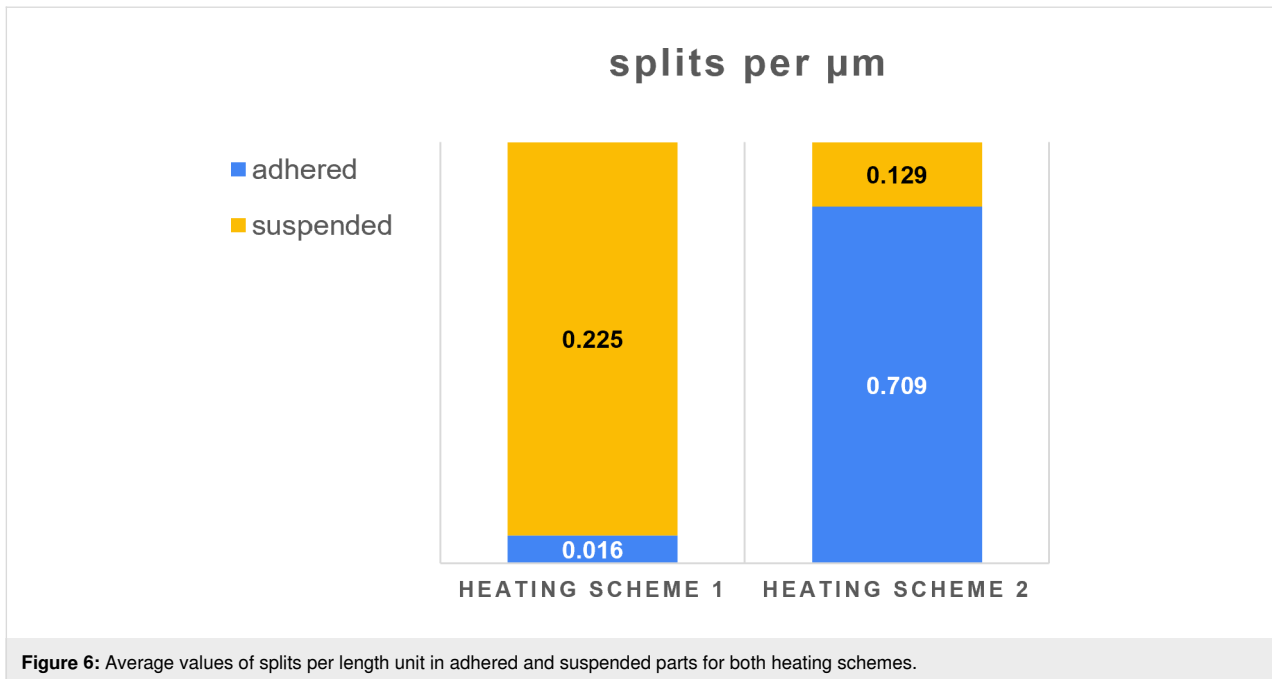


Figure 5: SEM images of Ag NWs after a single-step heat treatment (heating scheme 2) at 400 °C. Fragmentation of NWs happened almost exclusively in the adhered parts.

the results consistently demonstrated the tendency to split first in the middle of the suspended part for the heating scheme 1, and in the adhered part for the heating scheme 2.

To quantitatively describe the extent of splitting in the adhered and suspended parts of Ag NWs, we introduced two parameters: “splits per part”, which denotes the total number of split events separately for the adhered and suspended parts of each NW, and “splits per unit length”, which indicates the number of split events per length of either adhered or suspended part. The number of splits was calculated from SEM images of the large areas (approx. $120 \times 80 \mu\text{m}$) taken with maximum picture resolution (6144×4415). This ensured that there was no bias in choosing individual NWs for analysis, but all NWs in large areas are analyzed. Then, the average values for all analyzed NWs were separately calculated for each heating scheme. In total, 111 adhered and 101 suspended parts were analyzed for the heating scheme 1, and 87 adhered and 64 suspended parts for the heating scheme 2. Normalized results of the statistical analysis are given in Figure 6. For the heating scheme 1, the extent of fragmentation in the suspended parts is one order of magnitude higher than that for the adhered parts, while a totally opposite behavior is observed for the heating scheme 2.

The heat-treatment experiments (both heating schemes) were repeated two times, each time on freshly made samples and following the same protocol of the heating scheme. Each time



Inner structure of Ag nanowires

Silver NWs used in the present study have a five-fold twinned crystal structure resulting in a pentagonal cross-section. Since pentagonal symmetry is a “forbidden” symmetry in crystallography, five-fold twinned crystals unavoidably have inner strains [44]. This could potentially be one of the driving forces leading to heat-induced fragmentation of Ag NWs as the mechanism

of stress release, and could potentially involve recrystallization into single crystals. To test this hypothesis, we repeated experiments on TEM grids with subsequent observation of the crystal structure via TEM. It was found that the pentagonal structure is preserved even for small fragments of NWs that were split as a result of heat treatment as shown in Figure 7 (note that the fragments are kept in place due to contact with

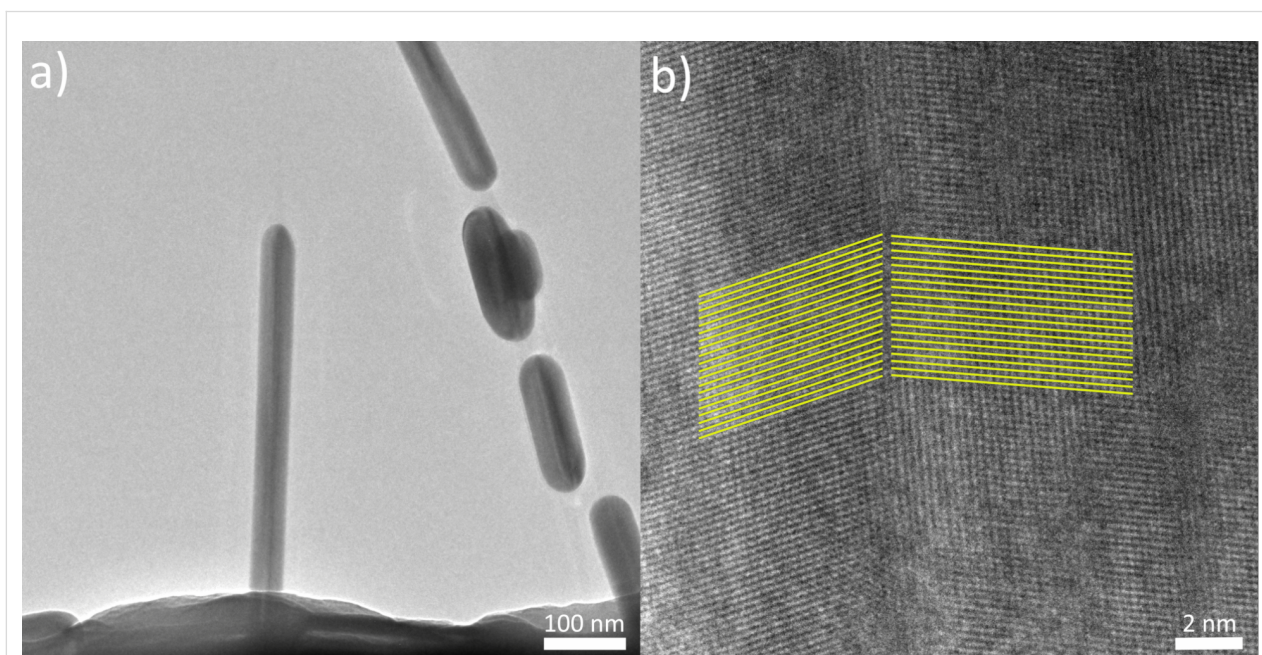


Figure 7: a) TEM images of Ag NWs after single-step (scheme 2) heat-treatment. b) Inset to one of the segments. Dark lines in the middle of NWs correspond to a twin border between two crystal segments.

the thin carbon membrane of the TEM grid). These findings suggest that heat-induced morphological changes in Ag NWs occur via surface diffusion without the loss of crystal structure.

Hypothesis and simulations

Hypothesis and finite element method simulations

According to our understanding, there are several key aspects that should be considered in order to explain the results of the heat-treatment experiments. Firstly, Ag has almost an order of magnitude higher thermal expansion coefficient compared to that of Si (18.9 vs 2.8×10^{-6} m/(m \cdot °C)) [45]. Secondly, from nanomanipulation experiments previously performed on similar Ag NWs [8], we know that the strength of the contact between Ag NWs and Si substrate can exceed the ultimate strength of Ag NWs.

Based on these facts, we expect that the thermal expansion of Ag NWs will compete with friction forces between the NWs and Si substrate, causing significant mechanical stresses inside the NWs, especially at the interface between the two materials. This may serve as a driving force for the redistribution of Ag atoms and splitting of the adhered part of a NW into shorter fragments as a mechanism for stress mitigation. For the suspended parts, the thermal expansion should result in deformation. To estimate the extent and distribution of the heat-induced mechanical stresses in a partially suspended NW, we performed corresponding FEM simulations (Supporting Information File 1, Figure S3). According to simulations, the highest stresses (up to 1.5×10^9 N/m 2) are concentrated at the interface between the adhered part and the Si substrate, followed by the stresses in the middle of the suspended part (up to 1×10^9 N/m 2).

In this simplified idealistic model, the contact between a NW and Si is absolutely rigid, preventing any slippage or plastic deformation at the interface. Moreover, FEM simulations do not include possible rearrangement of atoms that can occur in the real system as a mechanism of stress mitigation. The model is completely elastic, and the simulated processes are fully reversible. Therefore, the results of FEM simulations should only be treated as a simplified qualitative illustration of the thermomechanical processes that may occur in the real system. Nevertheless, such results may give an additional hint for understanding the mechanisms responsible for splitting in different configurations.

In particular, we can speculate that repeated heat-induced bending of the suspended part in scheme 1 can lead to fatigue and formation of defects in the middle of the suspended part. This effect should be even more pronounced if we assume that a

NW is deformed and stressed only in the early stage of the hot phase followed by a gradual relaxation of the NW by the means of heat-enhanced rearrangement of Ag atoms at the contact with the substrate as a mechanism of stress mitigation. In other words, the NW will “slide” along the substrate to adapt to heat-induced elongation without deformation. When the sample is removed from the hot furnace, rapid cooling and thermal contraction should give rise to tensile stresses inside the NW, especially considering the greatly reduced mobility of Ag atoms at lower temperatures preventing slippage of the NW relative to the Si substrate. As a result, defects and necking develop in the middle of the suspended part, which agrees with the experimentally observed necking in scheme 1 (Figure 4). As shown above (Figure 3), heat-induced splitting tends to first occur at regions that have significant structural defects, which is also discussed in more detail by Mayoral et al. [46] and Sun et al. [47]. According to the latter, atoms in a NW tend to diffuse away from the regions of critical defects. Diffusion is expected to start mainly at the surface resulting in the thinning of the NW in the middle of the suspended part. It means that a further heat treatment will result in the splitting of the necking region before the NW splits anywhere else. Therefore, we have a potential mechanism responsible for splitting of NWs in the suspended part in scheme 1. The process is schematically shown in Figure 8 (scheme 1).

For scheme 2 the situation is simpler. Since there are no heating cycles involved, the suspended parts do not experience repeated compression and tensile stresses. The adhered parts split into shorter fragments in a similar way as it generally happens with heated Ag and Au NWs on a flat Si substrate [27]. This process is commonly explained by the phenomenon known as Rayleigh instability [48–50]. According to our understanding, stresses that arise at the interface between the NW and the substrate due to the difference in thermal expansion, also play a crucial role in the process. Otherwise, the fragmentation would be similar regardless of the contact with the substrate. Therefore, in the experiments the suspended parts survive longer as they avoid interfacial stresses. Thus, fragmentation of NWs should be rather attributed to the interplay between heat-induced mechanical stresses and Rayleigh instability.

Note that, in some cases, the length of the survived part is longer than the length of the visible suspended part (i.e., it slightly spreads outside the hole). A possible reason is that the heat-induced bending can cause the detachment of the NW close to the hole similarly to peeling or crack formation and propagation. The process is schematically depicted as Scenario 2 in Figure 8 (scheme 2). In principle, Scenario 2 may also be realized for the scheme 1. However, it should not affect the outcome of the experiment since in any case defects caused by

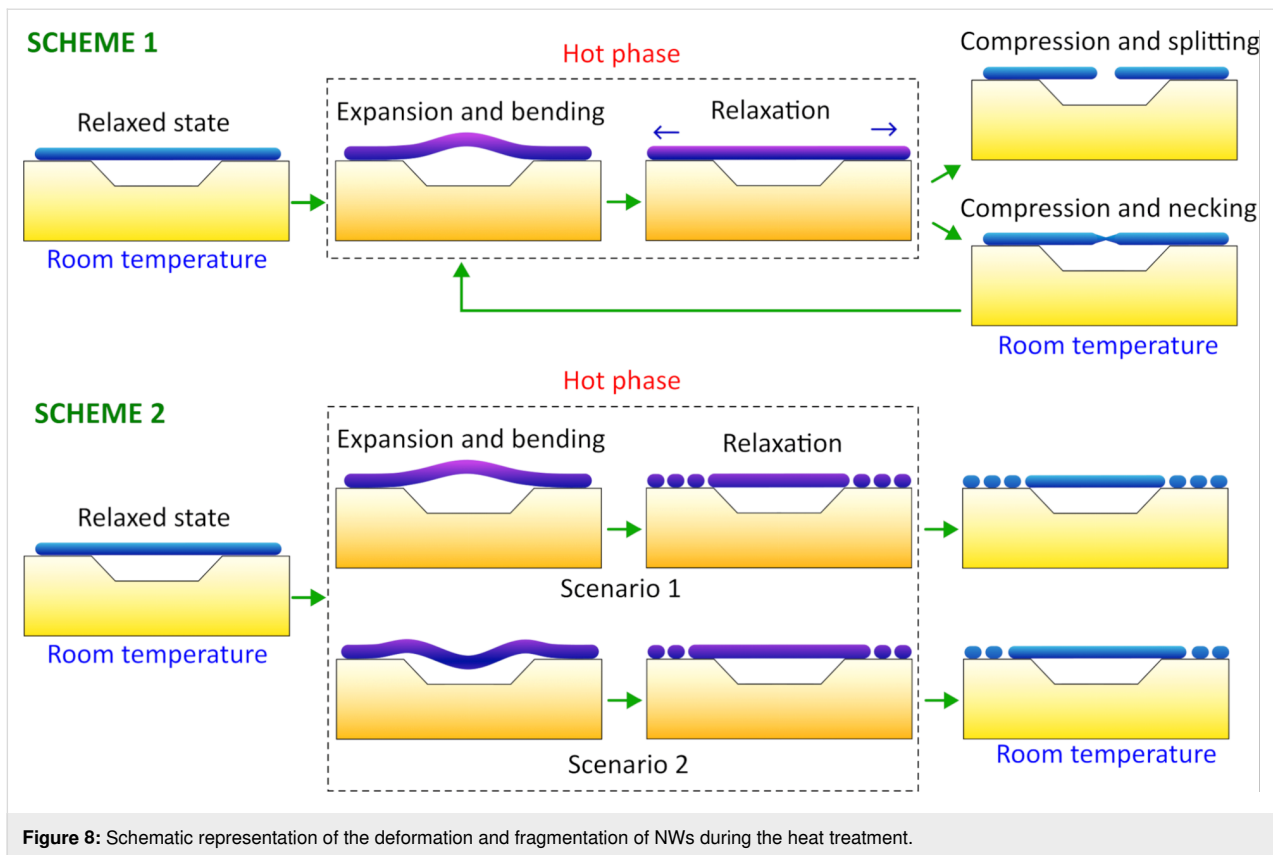


Figure 8: Schematic representation of the deformation and fragmentation of NWs during the heat treatment.

heating/cooling (hence, tensile compression) cycles will result in reduced thermal stability of the suspended part compared to the adhered part.

Note that, as mentioned earlier, the morphology evolution in the adhered parts is similar for both schemes. Namely, the fragmentation of adhered parts into shorter particles at higher temperatures will be observed in both cases. The main differences are observed in suspended parts at transitional temperatures when the first morphological changes in individual NWs are clearly visible.

Molecular dynamics simulations

To further investigate the role of stress-induced defects in the splitting of NWs at elevated temperatures in scheme 1, we performed MD simulations (see detailed description in Supporting Information File 1). A NW was simulated as a periodic prismatic rod with a pentagonal cross-section and a five-fold twinned inner structure (Figure 9). A series of heating and cooling cycles was applied, accompanied by compression and tensile deformations along the NW. The heating cycle induced the formation of defects, and amorphous regions were the most pronounced in the central part of the NW with subsequent evolution into necking and finally splitting (Figure 9b, Figure 9c).

It should be noted that the goal of the MD simulations was only to qualitatively evaluate the role of the thermomechanically induced defects in the fragmentation of five-fold twinned Ag NWs. Therefore, the model has significant differences and simplifications compared to the real experiment. Namely, an isolated NW was simulated, which excludes the role of the substrate in the process. The diameter of the NW model was an order of magnitude smaller compared to that of the experiment. To compensate for the drastic difference in the timescales between the experiment (minutes) and simulations (nanoseconds), significantly higher (but still below the melting point) temperatures were used in the simulations. Nevertheless, MD results qualitatively agree well with the TEM images of the NWs which underwent several heating/cooling cycles (Figure 9d).

Other heat-induced effects

In addition to the aforementioned effects, it was found that in both schemes the heat treatment sometimes caused residual elongation and bending of the suspended parts. One example is given in Supporting Information File 1, Figure S4 showing a significant bending in the suspended part in the heating scheme 2. The onset temperature of this phenomenon is difficult to determine as the deformation can be below the detection limits of SEM. Moreover, in SEM we only see the 2D projection normal to the electron beam. If NWs are bent out of the substrate plane

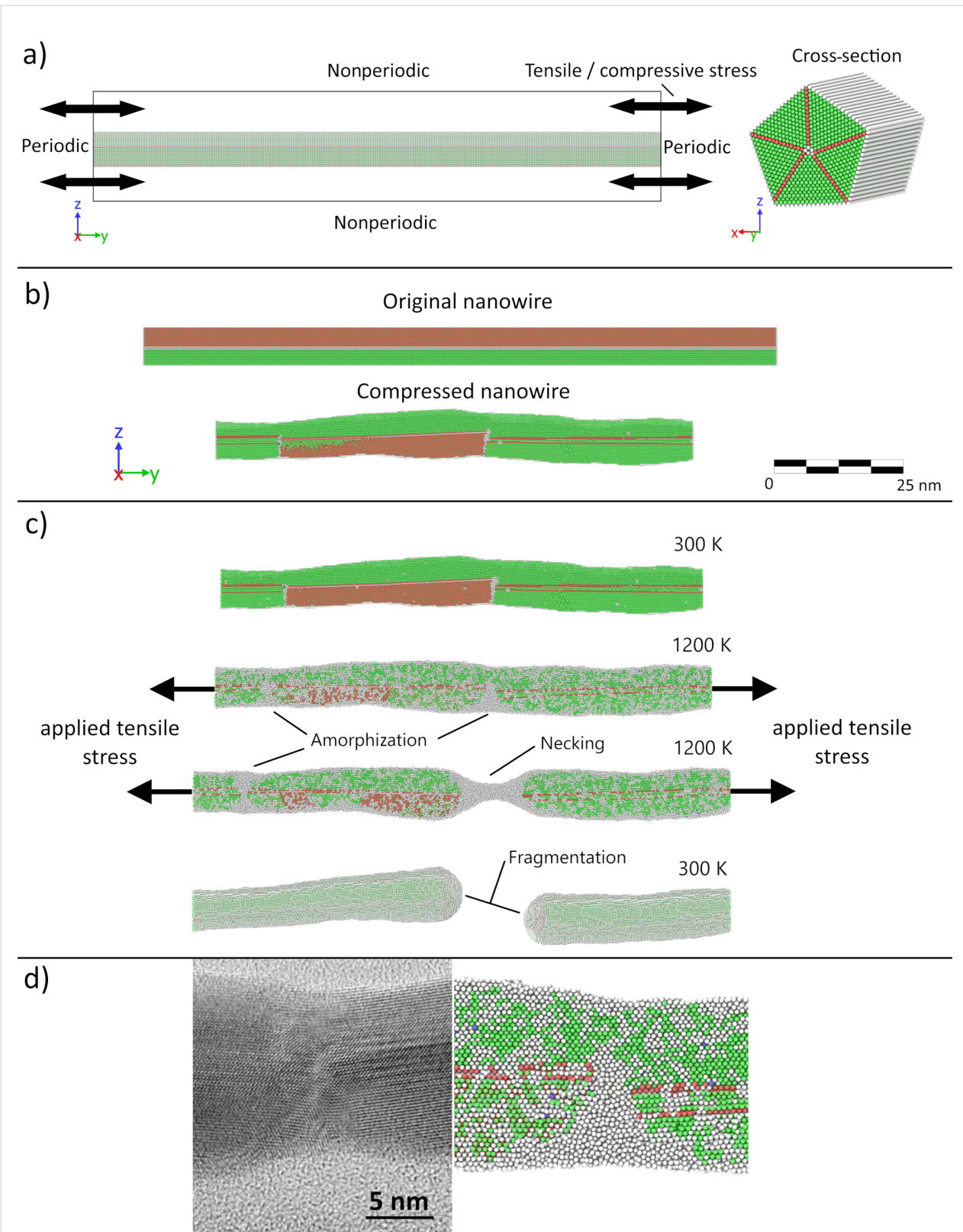


Figure 9: Molecular dynamics model of the NW: (a) initial conditions, (b) results of the compression cycle, (c) results of the tensile deformation; (d) amorphization of the central part of the NW as a result of heat-treatment cycles: TEM image (left) and MD simulation frame taken when the structure had turned amorphous but not yet broken (right). Color code: green – FCC lattice, red – HCP, blue – BCC, white – amorphous.

(upwards or downwards) it will not be visible in the SEM image.

If a NW is contacting one or more NWs, then heat-induced redistribution of silver atoms between the NWs is often observed, resulting in thickening and shortening of all the contacting NWs (Supporting Information File 1, Figure S5). Some NWs may completely disappear in this process, being absorbed by the neighbors, as also described by Mayoral et al. [46]. In this work we focused on individual NWs; therefore, detailed analysis of the NW bundles lies outside the scope of the present study.

Conclusion

In this work, we investigated the effect of heat treatment on pentagonal Ag NWs that are only partially in contact with the substrate. We deposited Ag NWs on patterned Si substrates which had arrays of holes of different sizes so that some NWs were partially suspended over the holes. We found that if the temperature is increased in a stepwise manner (in 25 °C increments) cycles of rapid heating followed by rapid cooling to room temperature after each cycle (scheme 1), then at 375 °C, nanowires start to split in the middle of the suspended parts, while the adhered parts remain mostly intact (0.225 vs 0.016 splits per μm). If the temperature is directly increased from room temperature to 375 °C or 400 °C (scheme 2), the opposite behavior is observed. Namely, most suspended parts remain intact, while extensive fragmentation occurs in the adhered parts (0.129 vs 0.709 splits per μm). At temperatures above 400 °C both adhered and suspended parts are involved in fragmentation. According to our understanding, such behavior is related to mechanical stresses that arise in nanowires as an interplay between thermal expansion and frictional forces. The finite element method and molecular dynamic simulations gave good qualitative agreement with the experimental observations. Our finding suggests that heat-induced fragmentation of metallic nanowires in general cannot be purely explained by the commonly accepted Rayleigh instability model, but should include effects related to the interaction with the substrate.

Supporting Information

File contains additional SEM and TEM images, as well as additional details of FEM and MD simulations.

Supporting Information File 1

Additional images and simulations.

[<https://www.beilstein-journals.org/bjnano/content/supplementary/2190-4286-15-39-S1.pdf>]

Acknowledgements

Authors are grateful to Pakeeza Afzal and Roni Koitermaa for assistance. We would like to cordially thank and honor the memory of our dear colleague Sergei Vlassov for his insightful arguments and wondrous curiosity while writing this article, along with numerous others over the years. You will be dearly missed.

Funding

The work was funded by ERA Chair MATTER from the European Union's Horizon 2020 research and innovation programme under grant agreement No 856705, by the Estonian Research Council's grant RVTT3, and by the European Regional Development Fund project Nr. 1.1.1.1/21/A/053 realized at the Institute of Solid State Physics, University of Latvia. The Institute of Solid State Physics, University of Latvia, as the Center of Excellence has received funding from the European Union's Horizon 2020 Framework Programme H2020-WIDE-SPREAD-01-2016-2017-TeamingPhase2 under grant agreement No. 739508, project CAMART2. Characterization facilities at the University of Tartu were supported by the Center of nanomaterials technologies and research (NAMUR+) for core facility funded by project TT13. S.P. was supported by the Estonian Research Council's grant PSG406.

Author Contributions

Elyad Damerchi: formal analysis; investigation; validation; visualization; writing – original draft; writing – review & editing. Sven Oras: investigation; methodology; supervision; validation; writing – review & editing. Edgars Butanovs: investigation; methodology; writing – review & editing. Allar Liivlaid: formal analysis; methodology; software; visualization. Mikk Antsov: formal analysis; methodology; software; visualization. Boris Polyakov: conceptualization; methodology; validation; writing – review & editing. Annamarija Trausa: investigation. Veronika Zadin: data curation; formal analysis; funding acquisition; project administration; resources; supervision. Andreas Kyritsakis: formal analysis; funding acquisition; project administration; resources; software. Loïc Vidal: investigation. Karine Mougin: funding acquisition; project administration; resources; supervision. Siim Pikker: methodology; resources. Sergei Vlassov: conceptualization; data curation; investigation; methodology; project administration; supervision; validation; visualization; writing – original draft; writing – review & editing.

ORCID® iDs

Sven Oras - <https://orcid.org/0000-0002-8313-8608>

Edgars Butanovs - <https://orcid.org/0000-0003-3796-1190>

Allar Liivlaid - <https://orcid.org/0009-0007-0096-7886>

Mikk Antsov - <https://orcid.org/0000-0003-1291-3520>

Annamarija Trausa - <https://orcid.org/0000-0001-9298-9490>

Siim Pikker - <https://orcid.org/0000-0003-2260-7594>

Sergei Vlassov - <https://orcid.org/0000-0001-9396-4252>

Data Availability Statement

The data that supports the findings of this study is available from the corresponding author upon reasonable request.

Preprint

A non-peer-reviewed version of this article has been previously published as a preprint: <https://doi.org/10.3762/bxiv.2024.4.v1>

References

- Langley, D. P.; Giusti, G.; Lagrange, M.; Collins, R.; Jiménez, C.; Bréchet, Y.; Bellet, D. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2014**, *125*, 318–324. doi:10.1016/j.solmat.2013.09.015
- Wang, J.-L.; Lu, Y.-R.; Li, H.-H.; Liu, J.-W.; Yu, S.-H. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 9921–9926. doi:10.1021/jacs.7b03227
- Ke, S.-H.; Guo, P.-W.; Pang, C.-Y.; Tian, B.; Luo, C.-S.; Zhu, H.-P.; Wu, W. *Adv. Mater. Technol. (Weinheim, Ger.)* **2020**, *5*, 10.1002/admt.201901097. doi:10.1002/admt.201901097
- Madaria, A. R.; Kumar, A.; Zhou, C. *Nanotechnology* **2011**, *22*, 245201. doi:10.1088/0957-4484/22/24/245201
- Jin, Y.; Deng, D.; Cheng, Y.; Kong, L.; Xiao, F. *Nanoscale* **2014**, *6*, 4812–4818. doi:10.1039/c3nr05820d
- Yin, R.; Yang, S.; Li, Q.; Zhang, S.; Liu, H.; Han, J.; Liu, C.; Shen, C. *Sci. Bull.* **2020**, *65*, 899–908. doi:10.1016/j.scib.2020.02.020
- Yamini, S.; Gunaseelan, M.; Kumar, G. A.; Singh, S.; Dannangoda, G. C.; Martirosyan, K. S.; Sardar, D. K.; Sivakumar, S.; Girigoswami, A.; Senthilselvan, J. *Microchim. Acta* **2020**, *187*, 317. doi:10.1007/s00604-020-04285-9
- Vlassov, S.; Oras, S.; Antsov, M.; Butikova, J.; Löhmus, R.; Polyakov, B. *Nanotechnology* **2018**, *29*, 195707. doi:10.1088/1361-6528/aab163
- Arefpour, M.; Almasi Kashi, M.; Khansari Barzoki, F.; Noormohammadi, M.; Ramazani, A. *Mater. Des.* **2018**, *157*, 326–336. doi:10.1016/j.matdes.2018.07.048
- Lu, X.; Zhang, Y.; Zheng, Z. *Adv. Electron. Mater.* **2021**, *7*, 2001121. doi:10.1002/aeml.202001121
- Choi, J.; Sauer, G.; Nielsch, K.; Wehrspohn, R. B.; Gösele, U. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 776–779. doi:10.1021/cm0208758
- Nuriyeva, S. G.; Shirinova, H. A.; Hasanov, K. M.; Hajiyeva, F. V. *Acta Phys. Pol., A* **2023**, *143*, 279. doi:10.12693/aphyspola.143.279
- Langley, D.; Giusti, G.; Mayousse, C.; Celle, C.; Bellet, D.; Simonato, J.-P. *Nanotechnology* **2013**, *24*, 452001. doi:10.1088/0957-4484/24/45/452001
- Bardet, L.; Papanastasiou, D. T.; Crivello, C.; Akbari, M.; Resende, J.; Sekkat, A.; Sanchez-Velasquez, C.; Rapenne, L.; Jiménez, C.; Muñoz-Rojas, D.; Denneulin, A.; Bellet, D. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 2785. doi:10.3390/nano11112785
- Celle, C.; Mayousse, C.; Moreau, E.; Basti, H.; Carella, A.; Simonato, J.-P. *Nano Res.* **2012**, *5*, 427–433. doi:10.1007/s12274-012-0225-2
- Diaz-Alvarez, A.; Higuchi, R.; Sanz-Leon, P.; Marcus, I.; Shingaya, Y.; Stieg, A. Z.; Gimzewski, J. K.; Kuncic, Z.; Nakayama, T. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 14920. doi:10.1038/s41598-019-51330-6
- Khaligh, H. H.; Goldthorpe, I. A. *Nanoscale Res. Lett.* **2013**, *8*, 235. doi:10.1186/1556-276x-8-235
- Chen, S.; Guan, Y.; Li, Y.; Yan, X.; Ni, H.; Li, L. *J. Mater. Chem. C* **2017**, *5*, 2404–2414. doi:10.1039/c6tc05000j
- Shi, Y.; He, L.; Deng, Q.; Liu, Q.; Li, L.; Wang, W.; Xin, Z.; Liu, R. *Micromachines* **2019**, *10*, 330. doi:10.3390/mi10050330
- Guisbiers, G. *Adv. Phys.: X* **2019**, *4*, 1668299. doi:10.1080/23746149.2019.1668299
- Jabbareh, M. A. *Solid State Commun.* **2022**, *355*, 114923. doi:10.1016/j.ssc.2022.114923
- Shuai, Z. *Nanomater. Energy* **2020**, *9*, 234–237. doi:10.1680/jnaen.19.00039
- Fu, Q.; Cui, Z.; Xue, Y.; Duan, H. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 15713–15722. doi:10.1021/acs.jpcc.8b03085
- Ouyang, G.; Li, X. L.; Tan, X.; Yang, G. W. *Nanotechnology* **2008**, *19*, 045709. doi:10.1088/0957-4484/19/04/045709
- Schmid, G.; Corain, B. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, *2003*, 3081–3098. doi:10.1002/ejic.200300187
- Oras, S.; Vlassov, S.; Vigonski, S.; Polyakov, B.; Antsov, M.; Zadin, V.; Löhmus, R.; Mougín, K. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2020**, *11*, 61–67. doi:10.3762/bjnano.11.6
- Vigonski, S.; Jansson, V.; Vlassov, S.; Polyakov, B.; Baibuz, E.; Oras, S.; Aabloo, A.; Djurabekova, F.; Zadin, V. *Nanotechnology* **2018**, *29*, 015704. doi:10.1088/1361-6528/aa9a1b
- Langley, D. P.; Lagrange, M.; Giusti, G.; Jiménez, C.; Bréchet, Y.; Nguyen, N. D.; Bellet, D. *Nanoscale* **2014**, *6*, 13535–13543. doi:10.1039/c4nr04151h
- Kumar, A.; Shaikh, M. O.; Chuang, C.-H. *Nanomaterials* **2021**, *11*, 693. doi:10.3390/nano11030693
- Oh, J. S.; Oh, J. S.; Shin, J. H.; Yeom, G. Y.; Kim, K. N. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15*, 8647–8651. doi:10.1166/jnn.2015.11509
- Li, H.; Biser, J. M.; Perkins, J. T.; Dutta, S.; Vinci, R. P.; Chan, H. M. *J. Appl. Phys.* **2008**, *103*, 024315. doi:10.1063/1.2837053
- Sekkat, A.; Papanastasiou, D. T.; Ghani, M. A.; Roussel, H.; Weber, M.; Rapenne, L.; Jiménez, C.; Muñoz-Rojas, D.; Bellet, D. *Adv. Mater. Technol. (Weinheim, Ger.)* **2023**, *8*, 2301143. doi:10.1002/admt.202301143
- Song, L.; Qu, S.; Yu, S. *ACS Appl. Nano Mater.* **2023**, *6*, 12413–12424. doi:10.1021/acsnm.3c01635
- Polyakov, B.; Novikovs, A.; Leimane, M.; Kadiwala, K.; Zubkins, M.; Butanovs, E.; Oras, S.; Damerchi, E.; Zadin, V.; Vlassov, S. *Thin Solid Films* **2023**, *784*, 140087. doi:10.1016/j.tsf.2023.140087
- Vlassov, S.; Mets, M.; Polyakov, B.; Bian, J.; Dorogin, L.; Zadin, V. *Beilstein J. Nanotechnol.* **2019**, *10*, 2468–2476. doi:10.3762/bjnano.10.237
- Trausa, A.; Tipaldi, C. F.; Ignatane, L.; Polyakov, B.; Oras, S.; Butanovs, E.; Vanags, E.; Smits, K. *ChemEngineering* **2024**, *8*, 15. doi:10.3390/chemengineering8010015
- Fan, M.; Andrade, G. F. S.; Brolo, A. G. *Anal. Chim. Acta* **2011**, *693*, 7–25. doi:10.1016/j.aca.2011.03.002
- Pal, P.; Bonyár, A.; Veres, M.; Himics, L.; Balázs, L.; Juhász, L.; Csarnovics, I. *Sens. Actuators, A* **2020**, *314*, 112225. doi:10.1016/j.sna.2020.112225
- Vlassov, S.; Polyakov, B.; Dorogin, L. M.; Antsov, M.; Mets, M.; Umalas, M.; Saar, R.; Löhmus, R.; Kink, I. *Mater. Chem. Phys.* **2014**, *143*, 1026–1031. doi:10.1016/j.matchemphys.2013.10.042
- Plimpton, S. J. *Comput. Phys.* **1995**, *117*, 1–19. doi:10.1006/jcph.1995.1039
- Williams, P. L.; Mishin, Y.; Hamilton, J. C. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2006**, *14*, 817–833. doi:10.1088/0965-0393/14/5/002

42. Stukowski, A. *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **2010**, *18*, 015012.
doi:10.1088/0965-0393/18/1/015012
43. Guan, P.; Zhu, R.; Zhu, Y.; Chen, F.; Wan, T.; Xu, Z.; Joshi, R.; Han, Z.; Hu, L.; Wu, T.; Lu, Y.; Chu, D.
Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **2022**, *47*, 435–459.
doi:10.1080/10408436.2021.1941753
44. Mets, M.; Antsov, M.; Zadin, V.; Dorogin, L. M.; Aabloo, A.; Polyakov, B.; Löhmus, R.; Vlassov, S. *Phys. Scr.* **2016**, *91*, 115701.
doi:10.1088/0031-8949/91/11/115701
45. Haynes, W. M., Ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, U.S.A., 2014. doi:10.1201/b17118
46. Mayoral, A.; Allard, L. F.; Ferrer, D.; Esparza, R.; Jose-Yacamán, M. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 893–898. doi:10.1039/c0jm02624g
47. Sun, S.; Kong, D.; Li, D.; Liao, X.; Liu, D.; Mao, S.; Zhang, Z.; Wang, L.; Han, X. *ACS Nano* **2019**, *13*, 8708–8716.
doi:10.1021/acsnano.9b00474
48. Toimil Molares, M. E.; Balogh, A. G.; Cornelius, T. W.; Neumann, R.; Trautmann, C. *Appl. Phys. Lett.* **2004**, *85*, 5337–5339.
doi:10.1063/1.1826237
49. Kim, J.-H.; Ma, J.; Jo, S.; Lee, S.; Kim, C. S. *Nanomaterials* **2020**, *10*, 938. doi:10.3390/nano10050938
50. Oh, H.; Lee, J.; Lee, M. *Appl. Surf. Sci.* **2018**, *427*, 65–73.
doi:10.1016/j.apsusc.2017.08.102

License and Terms

This is an open access article licensed under the terms of the Beilstein-Institut Open Access License Agreement (<https://www.beilstein-journals.org/bjnano/terms>), which is identical to the Creative Commons Attribution 4.0 International License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0>). The reuse of material under this license requires that the author(s), source and license are credited. Third-party material in this article could be subject to other licenses (typically indicated in the credit line), and in this case, users are required to obtain permission from the license holder to reuse the material.

The definitive version of this article is the electronic one which can be found at:
<https://doi.org/10.3762/bjnano.15.39>

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Allar Liivlaid,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Pentagonaalsete nanotraatide deformatsioonide morfoloogia uurimine“, mille juhendajad on Veronika Zadin, PhD; Sergei Vlassov, PhD ja Sven Oras, PhD,

1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

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

Tartu, 31.05.2024 a