

TARTU ÜLIKOOL
LOODUS- JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND
FÜÜSIKA INSTITUUT

Magnus Mets

**Viiendat järku kaksik-kristalliseerunud nanotraatide
deformatsiooni mehaanika**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Sergei Vlassov, PhD

Mikk Antsov, MSc

Tartu 2015

SISUKORD

LÜHENDID	4
1. SISSEJUHATUS	5
2. TÖÖ EESMÄRGID	7
3. Kirjanduse ülevaade.....	8
Nanotraadid	8
Viiendat järku kaksik-kristalliseerunud nanotraadid	8
Pentagonaalsed hõbe-nanotraadid	10
Pentagonaalsed nanotraadid	12
Eksperimentaalsed meetodid nanotraatide mehaaniliste omaduste uurimiseks	12
Paindekatsed	12
Tõmbekatsed	14
Nanosälgustus	14
Modelleerimismeetodid nanotraatide mehaaniliste omadust uurimiseks	15
Lõplike elementide meetod	15
Molekulaardünaamika.....	16
4. MATERJALID, KATSESEADMED JA MEETODID	18
Aluspinnad.....	18
Hõbe-nanotraadid	18
Kuld-nanotraadid	18
Ag-SiO ₂ tuum-kest nanotraadid.....	19
Katseseadmed	20
Konsooltala paindekatsed	21
5. TULEMUSED	22
Hõbe-nanotraatide mehaanilised omadused	22
Elastne-plastne üleminek	24
Kuld-nanotraatide mehaanilised omadused.....	25
AgSiO ₂ tuum-kest nanotraatide mehaanilised omadused.....	26
Nanotraatide mehaaniliste omaduste simuleerimine	28
Anisotroopne mittehomogeenne hõbe-nanotraadi mudel	28
Konsooltala paindekatsed simulatsioonid.....	29
Anisotroopse mittehomogeense tuumaga AgSiO ₂ tuum-kest nanotraadi mudel.....	30
Pingestatud sisestruktuuriga mudel.....	32

6.	KOKKUVÕTE	34
7.	SUMMARY IN ENGLISH.....	36
8.	KASUTATUD KIRJANDUS	39

LÜHENDID

1D	ühedimensionaalne
FCC	tahkkesendatud kuubiline
AFM	aatomjõumikroskoop
SEM	skaneeriv elektronmikroskoop
TEM	läbivalgustav elektronmikroskoop
LEM	lõplike elementide meetod
MD	molekulaardünaamika
QTF	kvartsresonaator

1. SISSEJUHATUS

Ühedimensionaalsed (1D) nanostruktuurid on juba viimase mõnekümne aasta jooksul olnud nanoteaduse ja -tehnoloogiaga tegelevate teadlaste põhiliseks uurimisobjektiks. 1D nanostruktuure peetakse üheks tähtsaimaks ehituskiviks suure hulga rakenduste jaoks, mille hulka kuuluvad näiteks nanoelektronika, optoelektronika, energia kogumine ja salvestamine, ülitundlik kaugseire ja nanoelektromehaanilised seadmed [1]. 1D nanostruktuuride füüsikaliste ja keemiliste omaduste sõltumine nende mõõtmetest, seega võimalus neid suure täpsusega kontrollida ja muuta, on vägagi atraktiivne nähtus nanotehnoloogial baseeruvate seadmete koostamisel [2].

Nanoelektroniliste rakenduste teostamisel võiks suurt rolli mängida hõbe-nanostruktuurid ja seda just tänu hõbeda suurepärasele elektri- ja soojusjuhtivusele. Täpsemalt on uuritud hõbe-nanotraatide kasutamist painduvate läbipaistvate elektroodide [3], nanolülite [4], nanoresonaatorite [5] ja plasmoonsete lainejuhtide [6] valmistamiseks. Nimetatud rakenduste juures on vajalik komponentide vastupidavus pidevale tsüklilisele mehaanilisele deformatsioonile. Seega on äärmiselt oluline teada hõbe-nanotraatide elastsusomadusi, voolavuspiiri, väsimust ja purunemismehaanikat, kuna nendest võib sõltuda seadmete efektiivsus, usaldusväärsus ja eluiga.

1D nanostruktuuride mehaaniliste omaduste eksperimentaalseks määramiseks kasutatakse peamiselt tõmbekatset [7], kolme punkti paindekatset [8] ning nanosälgustamist [9]. Ka hõbe-nanotraatide uurimisel on need olnud peamisteks meetoditeks. Hoolimata antud meetodite poolt saadud mehaaniliste omaduste teave laiast ulatusest, ei saa hõbe-nanotraadi struktuurse anisotroopia ja mittehomoogeensuse tõttu nende tulemusi kasutada kõigi deformatsiooni olukordade kirjeldamiseks. Nanolülite, nanoelektromehaaniliste seadmete ja lainejuhtide töös kesksel kohal olev puhta painde olukord vajab põhjalikumaid uuringuid, kasutades spetsiifilisemat meetodikat.

Levinud polüool sünteesimeetodil [10] valmistatud hõbe-nanotraatid omavad pentagonaalset ristlõiget ning viiendat järku kaksik-kristalliseerunud sisestruktuuri. Kaksik-kristalliseerunud piirpinnad jagavad nanotraadi struktuuri viieks monokristalseks osaks. Hõbe-nanotraatide iseärane struktuur tingib sisemise elastse deformatsiooni olemasolu, mis omakorda soodustab erinevate pinge relaksatsiooni mehhanismide ilmingut [11]. Hõbe- ja kuld-nanotraatide mehaaniliste omaduste määramisele pühendatud uuringutes on tihti lihtsuse huvides neid kujutatud isotroopse prismaatilise talana. Kuid struktuuri suure anisotroopia,

mittehomogeensus ja sisepingete tõttu eeldatakse hõbe-nanotraatide mehaaniliste omaduste tunduvat erinevust lihtsustatud struktuuriga hõbeda omadest [12]. Seetõttu on oluline antud struktuuri iseärasusi arvesse võtta nii eksperimentaalsete kui ka teoreetiliste tööde läbiviimisel.

Käesolevas töös jätkati bakalaureuseõppes alustatud hõbe-nanotraadid mehaaniliste omaduste karakteriseerimist. Eksperimentaalsete katsete teostamiseks kasutati konsooltala paindekatsed puhas painde saavutamiseks. Nanotraadi mehaanilise käitumise paremaks mõistmiseks loodi uued struktuuri mudelid, kus võetakse arvesse anisotroopiat, mittehomogeensus ja sisepingeid. Loodud mudelit kasutati nanotraadi puhtapainde tingimustes simuleerimiseks ning pingijaotuse määramiseks. Töösse lisandus ka kuld-nanotraatide ja heterostruktuurse AgSiO₂ tuum-kest nanotraatide mehaaniliste omaduste uurimine.

Uurimustöö esimeses osas antakse ülevaade uuritud materjalidest struktuurist ja 1D nanostruktuuride uurimiseks kasutatud meetoditest. Teises osas kirjeldatakse töös kasutatud nanotraate, katseseadmeid ja -meetodeid. Kolmandas osas analüüsitakse katse tulemusi ning kirjeldatakse loodud hõbe-nanotraadi mudeleid ja simulatsioonide tulemusi.

2. TÖÖ EESMÄRGID

Antud magistritöö eesmärgiks oli uurida viiendat järku kaksik-kristalliseerunud nanotraatide mehaanilisi omadusi ja käitumist deformatsiooni tingimustes. Selle saavutamiseks püstitati järgmised alameesmärgid:

- Üksikute pentagonaalsete hõbe- ja kuld-nanotraatide mehaaniliste omaduste karakteriseerimine konsooltala painde katsetes, kasutades meie laboris välja töötatud skaneerivas elektronmikroskoobis läbiviidavat nanomanipuleerimistehnikat.
- Pinnakatte mõju uurimine hõbe-nanotraadi käitumisele puhta painde katsetes.
- Edasiarenenud hõbe-nanotraati käsitlevate mudelite väljatöötamine, kasutades lõplike elementide meetodit, mis on võimeline arvestama materjali eripärast sisestruktuuri: anisotroopiat, mittehomogeensust ja sisepingeid.

3. Kirjanduse ülevaade

Nanotraadid

Nanotraadid on ühedimensionaalsed (1D) nanostruktuurid, millelele on omane pikkuse ja läbimõõdu suhte kõrge väärtus. Nende diameeter on vahemikus mõnest nanomeetrist mõnesaja nanomeetrini ning pikkus mõnekümnest nanomeetrist mõnekümne mikromeetrini. Seega võib nanotraate pidada ühteaegu nii nanoskoopilisteks kui ka makroskoopilisteks objektideks. Nanotraatide peamisteks tüüpideks on metallsed (nt Ag, Au, W jne), pooljuhid (nt Si, InAs, GaN, ZnO) ja isolaatorid (nt TiO₂, SiO₂). Sõltuvalt nende sünteesi meetoditest võivad nanotraadid omada nii kristalset kui ka amorfset struktuuri.

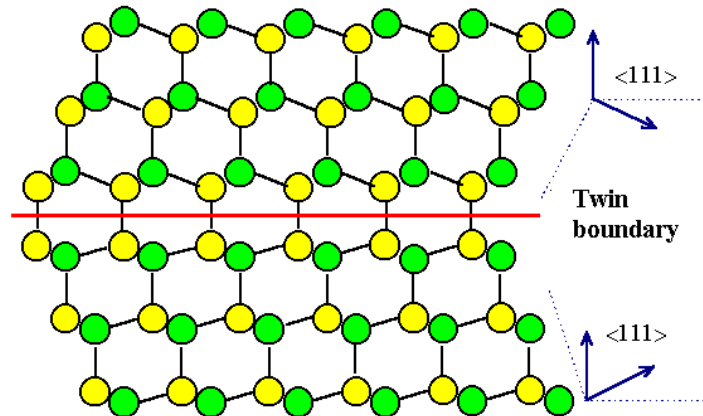
Tulenevalt nanotraatide väikestest mõõtmetest on nende füüsikalised ja keemilised omadused tunduvalt erinevad, tihti isegi paremad, kui samast materjalist makroskoopiliste objektide vastavad omadused [13]. Nanotraatide iseärase omaduste hulka kuuluvad suur pindala ja ruumala vaheline suhe, diameetrist sõltuv keelutsooni laius, suurenenud eksitoni seoseenergia, suurem elektronide ja foononite hajumine pinnalt. Erinevalt teistest madala dimensionaalsusega süsteemidest on nanotraadid kvantvangistatud kahes ruumisuuas, jättes vaid ühe vabaks elektronide liikumiseks. [14]

Nanotraatidel on mitmeid paljulubavaid rakendusvõimalusi nanotehnoloogia valdkondades, nende seas elektroonilised ja optoelektronilised nanoseadmed, suure tihedusega andmekandjad, nanoelektromehaanilised seadmed jne [15, 16]. Nanotraatide kasutamine aitaks kaasa seadmete ja süsteemide miniaturiseerimise protsessile, mis võiks viia energiatarbimise vähenemise ja suureneva efektiivsuseni. Kuid nanotraatide üheks peamiseks eeliseks makroskoopiliste vastete ees on võimalus materjali omadusi, nagu elektri- ja soojusjuhtivus, kontrollida teistest parameetritest sõltumatuna. Lisaks võivad samast materjalist nanotraadid omada erinevuste tõttu nende kristallfaasides, kristalliitide suuruses, pinna seisundites ning pikkuse ja diameetri suhetes erinevaid omadusi. Eelnimetatud parameetreid saab kontrollida sünteesimeetodite valikute ja tingimustega. [14]

Viiendat järku kaksik-kristalliseerunud nanotraadid

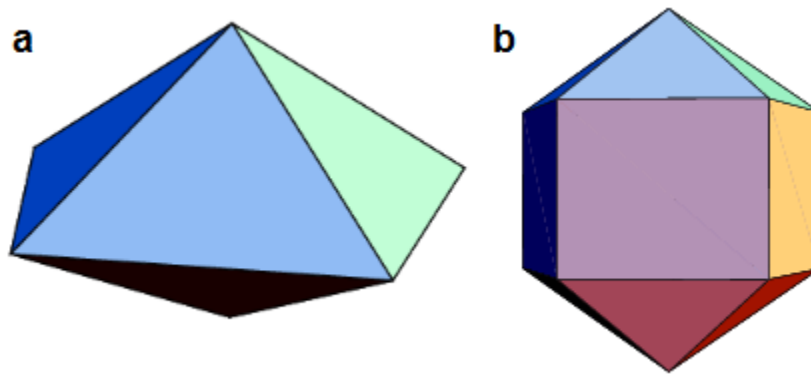
Viiendat järku kaksik-kristalliseerunud nanotraatide kõige iseloomulikumaks tunnuseks on nende sümmeetriline pentagonaalne ristlõige. Klassikaline kristallograafia lubab küll ainult esimest, teist, kolmandat, neljandat ja kuuendat järku pöörd-sümmeetriat, kuid kvaasikristallid saavad omada ka viiendat järku sümmeetriat. Pentagonaalse ristlõike

saavutamiseks on vajalik struktuuri sisse viia kaksik-kristalliseerunud piirpinnad. Kaksik-kristallisatsioon on kahe või enama kristalliidi regulaarne läbikasvamine sellisel viisil, et iga kristallitera on peegelpilt oma naaberterast või on pööratud selle suhtes teatud nurga võrra. Erinevaid kristalliite seob omavahel kaksik-kristalliseerunud piirpind, mis on kujutatud joonisel 1. Pentagonaalsete nanotraatide korral tähendab see viie mitte paralleelse koplanaarse, omavahel ligikaudu 72° nurga all oleva, kaksik-kristalliseerunud piirpinna olemasolu.



Joonis 1. Kaksik-kristalliseerunud piirpind. Twin boundary – kaksik-kristalliseerunud piirpind. [17]

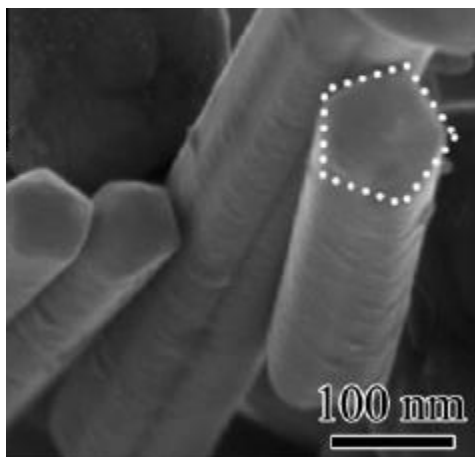
Materjalid, millel on soodumus moodustada pentagonaalse struktuuriga nanoosakesi, omavad järgnevatid tunnuseid: tahkesendatud kuubiline (FCC) või teemandi kristallstruktuur, madal energiaga kaksik-kristalliseerunud piirpinnad ning pinnaenergia anisotroopia. Selliste nanoosakeste struktuursed iseärasused on järgmised: koosnemine viiest sama suurtest tetraedrikujulistest segmentidest, mis liituvad külgnelvatel tahkudel ja omavad ühist serva, mis on samaaegselt ka nende ühine viiendat järku sümmeetriatelg ning segmentide projektsiooni (kõik tasandid, millede normaal on vastav sümmeetriatelg) nurk sümmeetriatelje suhtes on ligikaudu 72° . Eelnevast tulenevalt moodustatud osakeste geometriaks saab olla ikosaeder või dekaeder (joonis 2a). Dekaeeder ehk pentagonaalne bipüramiid koosneb viiest tetraedrist, ühest viiendat järku sümmeetriateljest ning on kaetud 10 kolmnurkse tahuga. Venitades dekaedrit pikki sümmeetriatelge tekib pentagonaalsele nanotraadile geomeetria vastav kujund (joonis 2b). FCC metallidest, mis moodustavad pentagonaalseid nanotraate, on enim uuritud hõbe-, kuld- ja vask-nanotraate. [18]



Joonis 2. Dekaeeder (a) ja väljavenitatud dekaeeder (b). [19, 20]

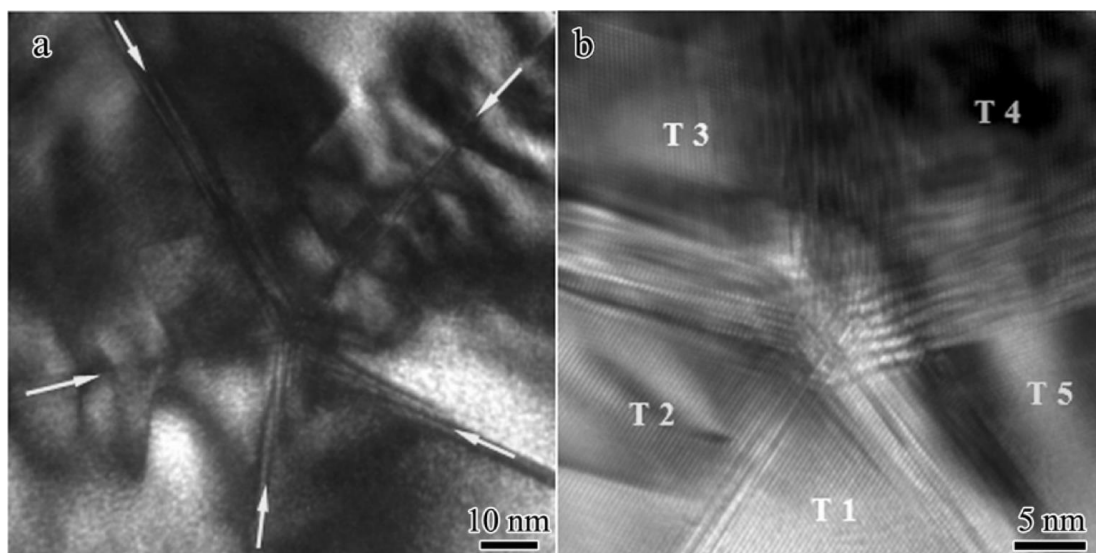
Pentagonaalsed hõbe-nanotraadid

Sõltuvalt hõbe-nanotraatide sünteesimeetodist, võivad need omada erinevat ristlõiget ja sisestruktuuri. Polüool sünteesimeetodi korral saadakse pentagonaalse struktuuriga hõbe-nanotraadid [10, 21], mis on näidatud joonisel 3. Pentagonaalse struktuuri korral on FCC nanotraadi teljeks $[110]$ kristallograafiline suund, kümneks otsatahuks $\{111\}$ ning viieks küljetahuks $\{100\}$ kristallograafilised tasandid. Läbivalgustavas elektronmikroskoobis (TEM) läbiviidud hõbe-nanotraatide ristlõike uuringud on kinnitanud viiendat järku kaksik-kristalliseerunud sisestruktuuri olemasolu (joonis 4a). Nanotraat koosneb viiest $[110]$ orientatsiooniga FCC struktuuriga monokristalliidist. Need monokristalliidid on üksteisega ühendatud piki ühist $[110]$ serva ja $\{111\}$ tahke [21]. Kuid kuna kahe FCC $\{111\}$ tasandi vaheline nurk on ligikaudu 70.5° , jääb viie kristalliidi korral 360° -st puudu 7.4° . Samas on hõbe-nanotraatide struktuur terviklik ning antud nurkpuudujääki ei eksisteeri. Seega peab monokristalliitide FCC kristallvõre säilimise korral nanotraadi struktuur deformeeritud olema, et lõhe struktuuris suletud oleks. Nurkpuudujäägi kõrvaldamine hõbe-nanotraadi tahkude pööramise abil on võrdväärne negatiivse kiildisklinatsiooni sissetoomisega kristallstruktuuri [22]. Disklinatsioon on tahkistes esinev lineaarne defekt, mille pöördnihet iseloomustab Frank'i vektor, tähistusega ω .



Joonis 3. SEM-i kujutis hõbe-nanotraadi pentagonaalsest ristlõikest. [21]

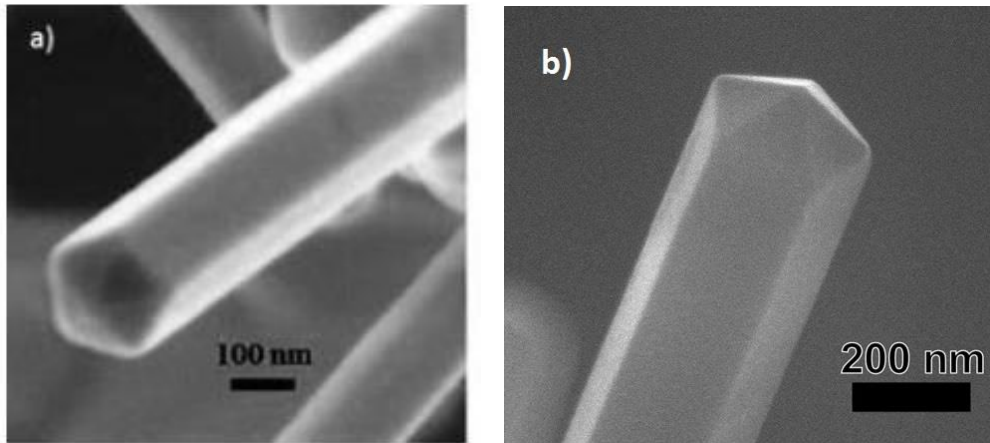
Pentagonaalse hõbe-nanotraadi terviklik struktuur tingib sisemise elastse deformatsiooni olemasolu struktuuris. See omakorda soodustab tarindusdefekti teket, mis on üks võimalikest pinge relaksatsiooni mehhanismidest [11]. Joonisel 4(b) olevalt kõrglahutusega TEM-i pildil on näha selgelt eristatavad kristallvõre narmad hõbe-kristalliitides ja kaksik-kristalliseerunud piirpindade juures. Narmad kristalliitides viitavad suurele tarindusdefektide tihedusele kristallstruktuuris. Tuleks veel mainida, et TEM-i pildil on osad kaksik-kristalliseerunud piirpinnad kitsad ja ühendused kahe kristalliidi vahel on hästi nähtavad. Samas suurel osal piirpindadest on keerulised kontrastijooned ning selgelt moonutatud kristallstruktuur, seda eriti nanotraadi keskosas. [21]



Joonis 4. (a) TEM-i kujutis hõbe-nanotraadi ristlõikest. (b) Kõrglahutusega TEM-i kujutis nanotraadi südamikust. T1, T2, T3, T4 ja T5 tähistavad vastavalt viite monokristalliiti, millest struktuur koosneb. [21]

Pentagonaalsed nanotraadid

Lisaks hõbedale moodustavad pentagonaalseid nanotraate ka teised FCC metallid, nagu kuld (joonis 5a), vask (joonis 5b) ja nikkel [18]. Need omavad samuti viiendat järku kaksik-kristaliseerunud sisestruktuuri. Tänu oma keemilisele inertsusele ja väga heale kontrastile elektronmikroskoopides on neist enim uuritud kuld-nanotraadid.



Joonis 5. SEM-i kujutis pentagonaalsest (a) kuld- ja (b) vask-nanotraadist. [23, 24]

Ekspimentaalsed meetodid nanotraatide mehaaniliste omaduste uurimiseks

Tulenevalt nanotraatide väikestest mõõtmetest on üksikute nanostruktuuride mehaaniliste omaduste määramine vägagi keerukas ning nõuab spetsiifiliste meetodite kasutamist. Eksperimentide läbiviimiseks kasutatakse enamasti aatomjõumikroskoopi (AFM) ning skaneerivat elektronmikroskoopi (SEM) või TEM-i, millel on piisav suurendus ja lahutusvõime nanoobjektide visualiseerimiseks. Samuti on vajalik piesopositsioneeride kasutamine nanostruktuuride manipuleerimiseks.

Järgnevad alampeatükid annavad ülevaate peamistest eksperimentaalsetest meetoditest, mida kasutatakse nanotraatide mehaaniliste omaduste määramiseks.

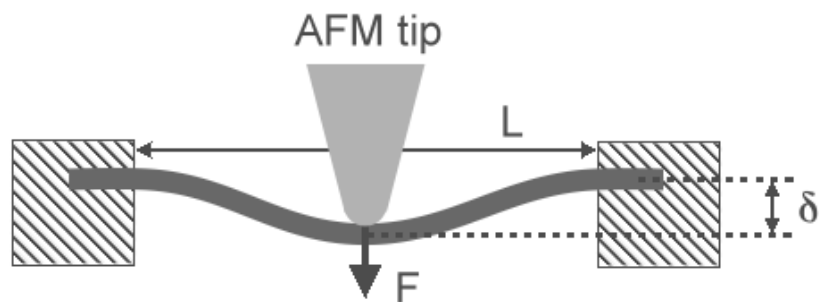
Paindekatse

Levinuim paindekatse nanotraatide mehaaniliste omaduste määramiseks on kolme punkti meetod. Katse käigus avaldatakse aluspinnas oleva augu või süviku kohal asetseva nanotraadi keskkohale jõudu AFM teraviku abil soovitud suunas, piki- või ristisuunas aluspinnaga. Joonisel 6 on välja toodud katse skeemi. Katseobjekti paigal hoidmiseks piisab enamasti aluspinna ja objekti vahelisest adhesioonijõust. Kareda aluspinna korral võib nanotraadi nihkumise vältimiseks vajalik olla objekti kinnitamine aluspinnale, milleks

kasutatakse elektron- või ioonkiirsadestamist. Nanotraadi elastsusmooduli E arvutamiseks katseandmetest kasutatakse järgnevat seost:

$$E = \frac{FL^3}{192\delta I} \quad (1)$$

kus F vastab keskkohale avaldatavale jõule, L süviku kohal oleva osa pikkusele, δ elastsele deformatsioonile ning I objekti teist järku inertsimomendile [12]. Antud meetodil on uuritud nii hõbedast [8] kui ka kullast [12] nanotraatide mehaanilisi omadusi.



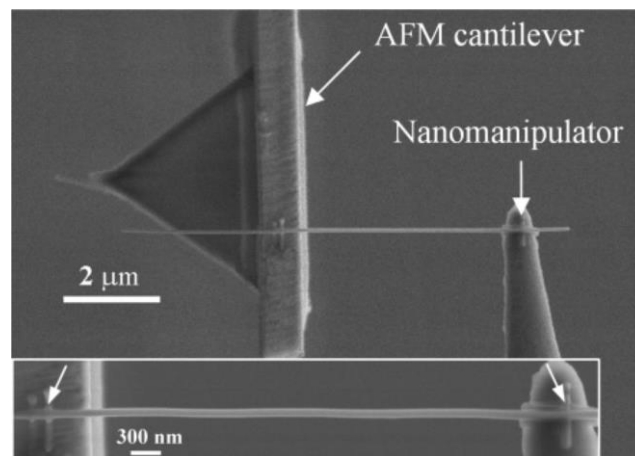
Joonis 6. Kolme punkti paindekatse skeem. [25]

Vähem levinud paindekatse meetod, kuid olulist mehaanilist teavet andev, on konsooltala paindekatse, kus realiseerub puhta painde tingimused. Antud meetodi korral on üks nanotraadi otsadest aluspinnale külge kinnitatud ning vabale otsale avaldatakse objekti painutamiseks jõudu. Katsed viiakse läbi SEM-s või TEM-s, kus on võimalik reaalajas visuaalselt jälgida nanotraadi paindeprofiili. Nanotraadi vabale otsale jõu avaldamiseks ning mõõtmiseks kasutatakse nanomanipulaatori külge kinnitatud teravikuga jõusensorit. Teravikuks võib olla näiteks AFM-i või wolframteravik.

Konsooltala paindekatse korral mõjuvad objektile peamiselt puhta paindega seotud pinged, kuid kolme punkti meetodi korral lisandub ka tõmbepinge komponent, mis muudab keerukamaks deformeeritud objekti analüütilist kirjeldamist. Samas ei pruugi eksperimendi käigus painutatav nanotraat painduda tasandis, mis on paralleelne aluspinnaga, vähendades arvutustes saadud mehaaniliste parameetrite täpsust. Hoolimata meetodi tehnilisest keerukusest on seda kasutatud näiteks ränisüsinik-nanovarraste, süsiniknanotorude [26] ja indium-arseen-nanotraatide [27] mehaaniliste omaduste uurimiseks.

Tõmbekatse

Üks levinuimaid meetodeid materjalide mehaaniliste omaduste määramiseks on tõmbekatse, mida kasutatakse nii makroskoopiliste objektide kui ka 1D nanostruktuuride uurimisel. Nanotraatide korral viiakse tõmbekatsed läbi elektronmikroskoobis, mis võimaldab visuaalselt jälgida objekti deformatsiooni ja katkemist. Katse läbiviimiseks kinnitatakse nanotraat ühest otsast AFM teraviku ning teisest otsast nanomanipulaatori teraviku külge elektron- või ionkiirsadestamise abil. Nanomanipulaatori liigutamisel pikki nanotraadi telge hakkab painduma objekti teise otsa kinnitatud AFM teraviku konsool. Teades AFM teraviku jäikust on võimalik arvutada nanotraadile avalduvat jõudu. Joonisel 9 on toodud tõmbekatse skeem. Tõmbekatse võimaldab määrata mitmeid 1D nanostruktuuride mehaanilisi omadusi, nagu Youngi moodul, voolavuspiir ja tõmbetugevus. Samas ei pruugi tõmbekatse andmed olla väga väärtuslikud reaalsete rakenduste valmistamiseks, kuna nendes leiab enamasti aset paindekoormus ja deformatsioon. Samuti on objekti ettevalmistus katseks äärmiselt aeganõudev. Siiski on tõmbekatset kasutatud nii süsiniknanotorude, pooljuht kui ka metall nanotraatide, kaasa arvatud hõbedast [2], nanotraatide uurimisel.



Joonis 7. Tõmbekatse skeem. AFM cantilever – AFM konsool. [2]

Nanosälgustus

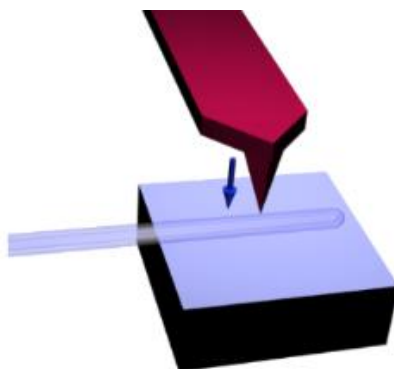
Nanosälgustus põhineb samal põhimõttel nagu makroskoopiline kõvadusteim. Nanoskoopilist katseobjekti, kilesse või 1D struktuuri, surutakse teravik ning rakendatava jõu ja objekti tekitatud jäljendi põhjal on võimalik arvutada katseobjekti mehaanilised omadused. Selleks kasutatakse järgnevaid seoseid:

$$S = 2\beta \sqrt{\frac{A}{\pi} E_r} \quad (2)$$

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (3)$$

kus β on geomeetiline konstant, A sälgu pindala, E uuritava materjali Youngi moodul ning ν Poissoni suhe. Alaindeks i tähistab vastavaid teraviku parameetreid. Erinevalt eelmainitud meetoditest ei vaja nanosälgustus erilist katseobjekti ettevalmistust ega ka mõõtmiseks vajalikku asendisse manipuleerimist. Kuid meetodi nõrgaks küljeks on katseandmete interpreteerimise keerukus.

Enim kasutat leidev töövahend nanosälgustuse läbiviimiseks on AFM. Kuna AFM-s kasutatavate teravike läbimõõt on enamasti väiksem kui nanotraatide läbimõõt, võimaldab see katseobjekti teha selgesti eristatava jäljendi. Seejärel saab pärast katset kontrollida kas teravik tabas objekti. Kuid AFM-i kasutamise tõttu on katse teostamine ajamahukas, kuna sobiva objekti leidmine võib olla väga pikk protsess. Nanosälgustust on kasutatud paljude erinevatest materjalidest 1D nanostruktuuride nagu hõbe-nanotraatide [28], räni- [29] ja süsiniknanotorude [30] mehaaniliste omaduste uurimiseks.



Joonis 8. Nanosälgustuse katse skeem [29].

Modelleerimismeetodid nanotraatide mehaaniliste omadust uurimiseks

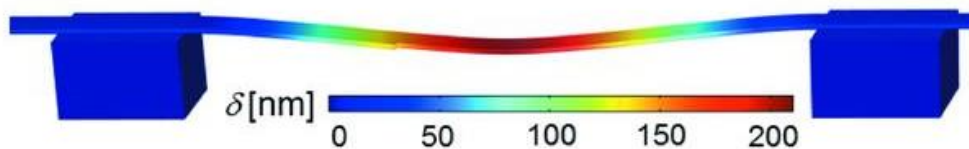
Eksperimentaalsete katsete täiendamiseks viiakse tihti läbi ka simulatsioone, mis aitavad paremini mõista ja ennustada objektide ning süsteemide käitumist. Reaalse katse teostamine ei pruugi olla isegi vajalik, kui suudetakse luua väga realistlik mudel. Põhilised kasutatavad meetodid saab jagada kaheks – atomistlikuks ja pideva keskkonna modelleerimise meetodiks. Atomistlikes meetoditest kasutatakse põhiliselt molekulaardünaamikat ja pideva keskkonna omadest lõplike elementide meetodit.

Lõplike elementide meetod

Deformeeritava keha käitumise ning pingeaotuse määramine ja kirjeldamine on väga raske ning aeganõudev protsess, eriti juhul kui keha omab mitte-triviaalset geometriat. Üks võimalus sisepingeid määrata on kasutada lõplike elementide meetodit (LEM), mis on numbriline meetod leidmaks ligilähedast lahendit osaliste diferentsiaalvõrrandite ääretingimustele. Meetod jagab võre abil vaadeldava objekti paljudeks väiksemateks ja lihtsamateks elementideks. Elemente seovad omavahel tervikuks võre sõlmpunktid.

Lahendusprotsessi esimeseks etapiks on algse probleemi jagamine alamosadeks, mida kujutatakse hulga elementvõrranditega. Elementvõrrandid on algse tervik probleemiga seotud võrrandi lokaalsed lähendused. Seejärel luuakse elementvõrranditest kogu probleemi hõlmav globaalne võrrandite süsteem. Selleks tuleb alamosade kohalikud koordinaatsüsteemid teisendada globaalsesse koordinaatsüsteemi. Globaalne võrrandite süsteem omab teadaolevaid lahendusmeetodeid ning kasutades algse probleemi algtingimusi on võimalik probleemile saada numbriline lahend.

Kuna LEM võimaldab objektide mehaanilisi omadusi hinnata enne reaalseid katsetusi või täiendada juba läbiviidud katseid pingeaotuse visualiseerimisega, on meetod kasutat leidnud ka nanostruktuuride uuringutes. Võrreldes molekulaardünaamikaga on LEM-s geometriate loomine tunduvalt lihtsam ning objekti jagamine elementideks toimub matemaatiliselt. Kuna elementide suurus ja tihedus on lihtsasti muudetav, saab kiiresti läbi viia parameetrite optimeerimiseks eelsimulatsioone. Siiski tuleb arvestada, et LEM, kui numbriline meetod, annab ligikaudse tulemuse teatud tolerantsi piires. Lisaks võib tulemustega seotud vigu suurendada objekti geometria elementideks jagamisel tehtavad lihtsustused. Kuid sellest hoolimata on LEM-i kasutatud alumiiniumnitraat-nanotraatide [31], tsinkoksiid-nanotraatide [32], kuld-nanotraatide (joonis 9) [33] ja süsiniknanotorude [34] mehaaniliste omaduste hindamiseks.



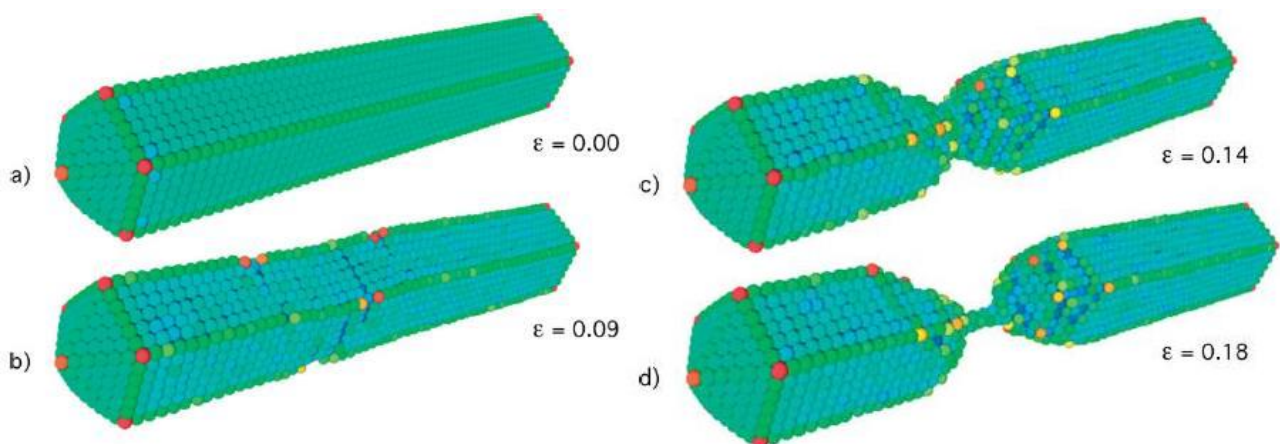
Joonis 9. Kuld-nanotraadi kolme punkti paindekatses LEM-i simulatsioon. [33]

Molekulaardünaamika

Molekulaardünaamika (MD) on diskreetne arvutisimulatsioon, kus modelleeritavad kehad koostatakse lõplikust arvust aatomitest või molekulidest. Simulatsiooni käigus

jälgitakse kõikide süsteemis olevate aatomite liikumist. Aatomeid käsitletakse kui Newtoni osakesi ning elektronid asendatakse neile mõjuva efektiivse jõuga. Simulatsioon jagatakse lühikesteks ajasammudeks, mille jooksul lastakse aatomitel üksteise suhtes vastasmõjus olla. Aatomite trajektorid leitakse lahendades numbriliselt Newtoni liikumisvõrrandid, kus arvestatakse ümbritsevate aatomite vastasmõjust tulenevat jõudu. Lahendina saadakse aatomite uued positsioonid ajasammu lõpus. Seejärel korratakse protsessi, kuni simulatsiooniks määratud aeg läbi saab. Aatomite või molekulide vahel mõjuv jõud sõltub simulatsioonis kasutatavast vastasmõju mudeleist. Sõltuvalt modelleeritavast materjalist tuleb valida ka korrektne vastasmõju mudel. Samuti sõltub tulemuse täpsus simulatsiooni ajasammust. Ajasamm peaks olema lühem kui aatomi võnkesagedus. Tüüpilised väärtused on ühe femptosekondi suurusjärgus.

MD suureks eeliseks mehaaniliste omaduste uurimisel on võime visualiseerida plastset deformatsiooni ning defektide, nagu tarindusdefekt ja dislokatsioon, teket ja levikut tahkises. Seetõttu on MD kasutatud vask-[35], hõbe-[36], räni-[37] ja kuld-[38] nanotraatide elastsuse, plastsuse ja mõranemisprotsesside uurimisel. Samas piirab MD olemus objektide mõõtmeid ja vaadeldavat ajaperioodi. Kuna juba nanoosakesed koosnevad miljonitest aatomitest ning kasutatavad ajasammud on väga lühikesed, võib simulatsiooni kujuneda äärmiselt ajamahukaks. Lisaks on vajalik ligipääs suure arvutusjõudlusega süsteemidele, näiteks arvutusklastrid.



Joonis 10. Hõbe-nanotraadi tõmbekatse MD simulatsioon. [36]

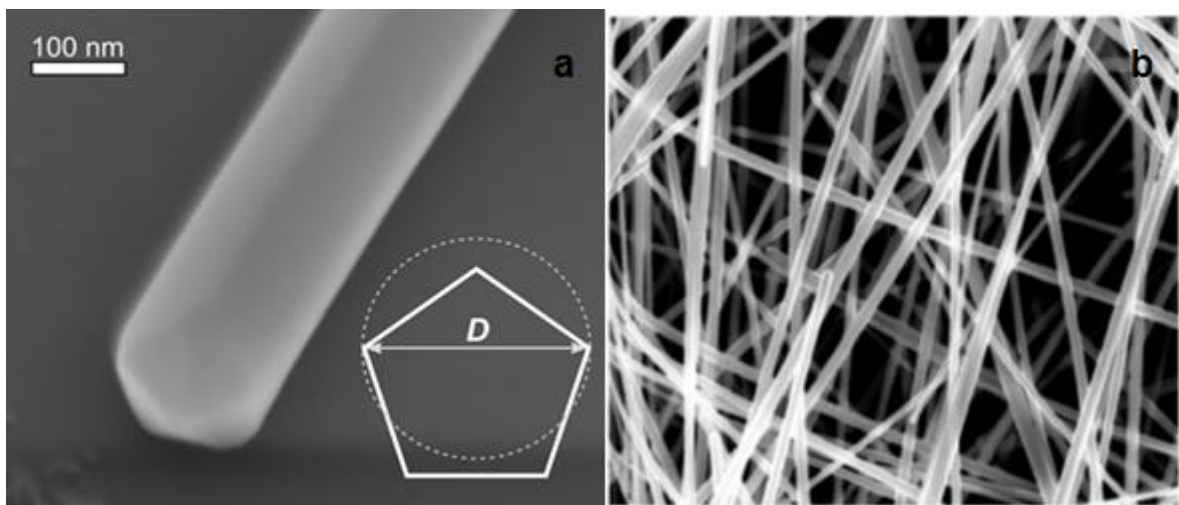
4. MATERJALID, KATSESEADMED JA MEETODID

Aluspinnad

Aluspinnana kasutati AFM-i kalibreerimisvõret (TGX series, Mikromasch) ja TEM-i võresid (Agar). TGX võre koosneb rāni pinda sōõvitatud 1 μm sūgavustest 2x2 μm ruudukujulistest terava āārega perioodilistest aukudest, mille samm on 3 μm . Vasest TEM-i võres on 10x10 μm ruudukujulised perioodilised augud sammuga 6 μm . Nanotraadid viidi aluspindadele tilgutades nende etanooli lahust alustele.

Hōbe-nanotraadid

Tōōs kasutatud hōbe-nanotraadid on ostetud firmalt *Blue Nano*. Kolme ostetud partii keskmised diameetrid oli vastavalt 35 nm, 90 nm ja 120 nm. Nanotraatide diameetrid on vahemikus mōnekūmnest kuni mōnesaja nanomeetrini ning pikkused olid enamasti üle kahekūmne mikromeetri. Kōrglahutusega SEM-i mikrograafilt vōib nāha (joonis 11), et hōbe-nanotraadid on ũhtlase lābimōōduga, sirged ja omavad selgelt defineeritud pentagonaalset ristlōiget.

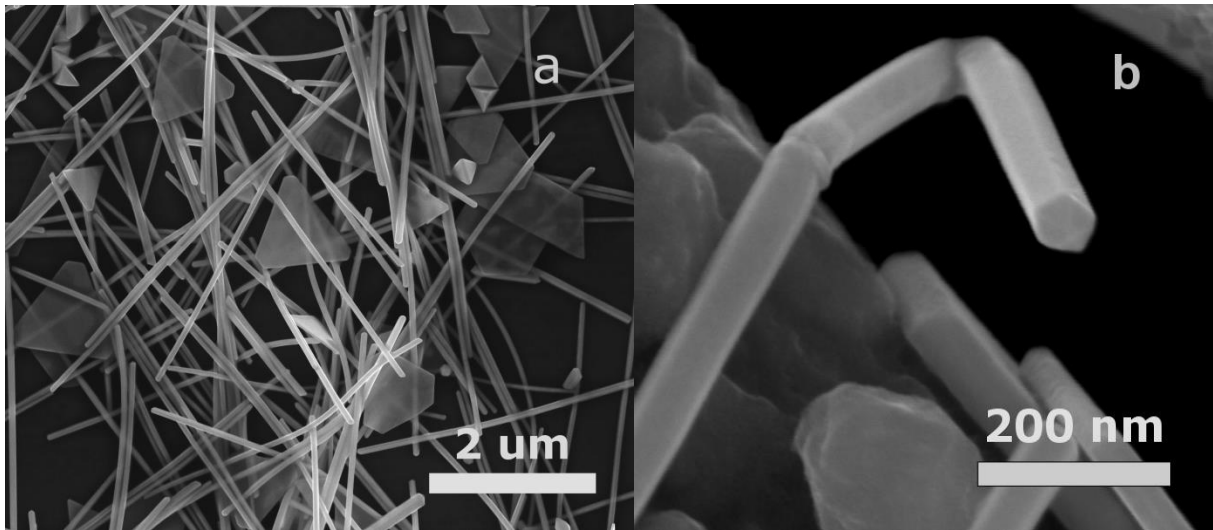


Joonis 11. SEM-i kujutised tōōs kasutatud hōbe-nanotraatidest. (b) SEM-i kujutise suurendus on 50000. [39, 40]

Kuld-nanotraadid

Kuld-nanotraatide valmistamiseks kasutati polūool sūnteesimeetodit. Kuld-nanotraadid omasid selgesti defineeritavat pentagonaalset (joonis 12) ristlōiget. Objektide diameetrid olid vahemikus 50 nm kuni 90 nm, andes keskmiseks 70 nm. Vōrreldes hōbedaga

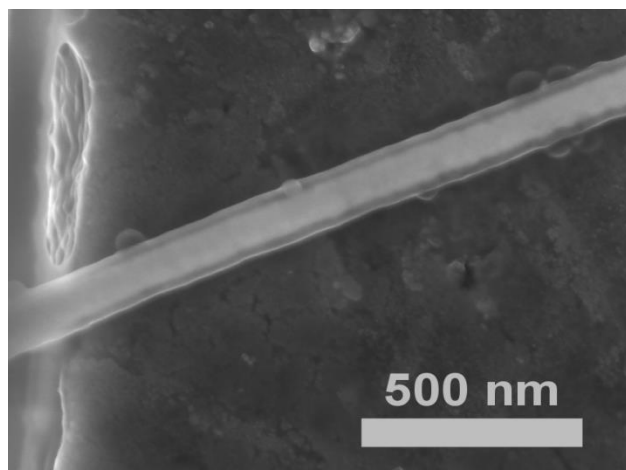
olid kuld-nanotraadid keskmiselt poole lühemad, seega ligikaudu 10 μm .



Joonis 12. SEM-i kujutis töös kasutatud kuld-nanotraadidest. Joonise (b) osal kujutatud nanotraat deformeeriti enne pildi võtmist.

Ag-SiO₂ tuum-kest nanotraadid

Ag-SiO₂ tuum-kest nanotraatide valmistamiseks kasutati levinud sool-geel meetodit, et katta hõbe-nanotraadid SiO₂ kestaga [41]. SiO₂ kesta paksust on võimalik kontrollida, muutes reaktsiooni ajalast pikkust ning lähteainete lahuse kontsentratsiooni. Katsete jaoks sünteesiti 40 ± 10 nm ja 10 ± 5 nm kesta paksusega Ag-SiO₂ tuum-kest nanotraate. Kõrglahutusega SEM-i kujutiste abil määrati kestad täpsem paksus. Joonisel 13 on näha heledama tooniga hõbe-nanotraadist tuuma ning tumeda tooniga SiO₂ kesta.



Joonis 13. SEM-i kujutis sünteesitud AgSiO₂ tuum-kest nanotraadid.

Katseseadmed

Manipuleerimisel mõjuva jõu mõõtmiseks koostatud süsteem koosnes x-, y- ja z-telje suunas liikuvast nanomanipulaatorist, mis on kujutatud joonisel 14b, (SLC-1720-S, SmarAct) ning selle külge kinnitatud meie töörühma poolt valmistatud jõusensorist. Nanomanipulaator paigutati eksperimentide läbiviimiseks madalama lahutusega SEM-i (Vega-II SBU, TESCAN; tüüpiline kambrivaakum 3×10^{-4} mbar). Jõusensor koosnes kommertsiaalsest kvartsresonaatorist (QTF, 32,768 kHz, *ELFA*) ning selle ühe haru külge liimitud teravikuga AFM konsoolist (Nanosensor ATEC-CONT, jäikusega $C=0,2$ N/m). ATEC-CONT konsooli teravik on kallutatud 15° konsooli suhtes, mis võimaldab teraviku visuaalselt jälgida ka pealt vaates. Nanotraati painutava jõu mõõtmiseks viidi QTF vahelduvpinge abil resonantssagedusele võnkuma. Antud süsteemi võnkeparameetrid on äärmiselt tundlikud teravikule mõjuva jõu suhtes, mis võimaldabki mõõta manipuleerimisega seotud nanonjuutonilisi jõude. QTF-lt saadud signaali võimendamiseks kasutati *lock-in* võimendit (SR830, Stanford Research Systems) ning salvestati läbi ADC-DAC kaardi (NI PCI-6036E, National Instruments). Tüüpilised juhtpinge väärtused on 20-50 mV, mis vastab teraviku võnke amplituudile 100 nm suurusjärgus. Katse käigus võngub teravik paralleelselt aluspinna ja risti nanotraadi suhtes.

Jõusensori tundlikkus määrati eelnevalt kalibreeritud AFM konsooli abil (FCL, AppNano ja CSG11 $C=0,03-0,1$ N/m, NT-MDT), sarnaselt [42, 43] kirjeldatud viisile. AFM-teraviku laadumise vältimiseks oli see maandatud läbi QTF-i elektroodi. QTF-i kosteaja vähendamiseks lisati vastasharule väike epoksiidvaigu tilk vähendamaks süsteemi hüveteguri väärtust.



Joonis 14. Kleindiek nanopositioneer (a), SmarAct nanopositioneer (b).

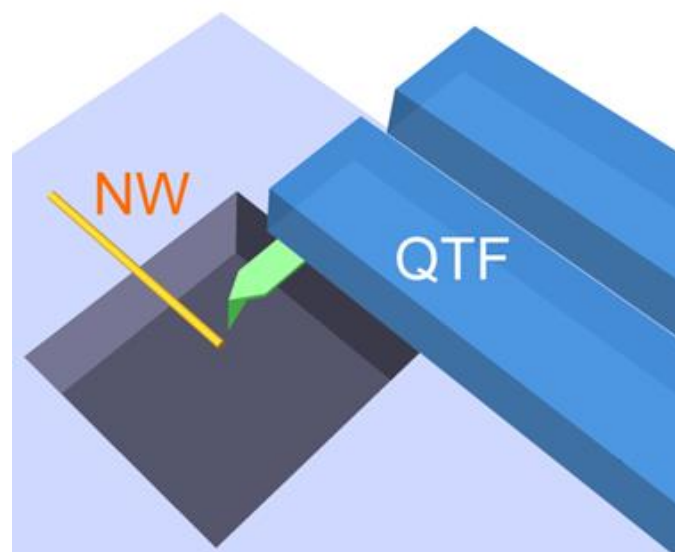
Nanotraadide paindekatsel toimuva deformatsiooni ja prao tekke ja arengu uurimiseks viidi osa neist läbi kõrglahutusega SEM-s (Helios Nanolab 600, *FED*). Kuna tehniliste probleemide tõttu puudus võimalus antud mikroskoobis jõu mõõtmiseks, omasid

katsetulemused eelkõige kvalitatiivset väärtust. Nanotraatide manipuleerimiseks kõrglahutusega SEM-s kasutati kõrgvaakum kindlat nanomanipulaatorit (MM3A-EM, *Kleindiek*), mis töötab polaarkoordinaadistikus. Nanomanipulaator, mis on kujutatud joonisel 14a, koosneb kahest risti asetsevast silindrilisest osast, mis sisaldavad piesoelemente. Nende kahe osa pööramine ümber nende telgede, võimaldab välmise osa külge kinnituvate teravikuhoidja liigutamist paremale ja vasakule ning üles ja alla piki ringjoont. Teravikuhoidja kinnituse pikendamine ja lühendamine võimaldab teraviku liigutamist 3D ruumis. Nanomanipulaatori sisemine osa kinnitub SEM-i kambri ukse külge. Teravikuna kasutatakse sama tüüpi AFM konsooli nagu eelneva manipulaatori juures.

Konsooltala paindekatse

Antud töös teostati üksikutele hõbe-, kuld- ja AgSiO_2 tuum-kest nanotraatidel konsooltala paindekatseid nende mehaaniliste omaduste uurimiseks. Selleks kasutati meie laboris välja töötatud SEM-s läbiviidavat nanomanipuleerimistehnikat. SEM-s toimunud katse käigus painutati AFM teravikuga objekti vabalt olevat otsa. Katse skeem on illustreeritud joonisel 15. Nanotraatide ja aluspinna vaheline adhesioonijõud oli piisav objekti paigal hoidmiseks. Tavalahutusega SEM-s teostatud hõbe-nanotraatide katsetel oli võimalik painutamise käigus mõjuvate jõudude samaaegne registreerimine. See võimaldas leida hõbe-nanotraatide Young'i mooduli ja voolavuspiiri väärtused.

Painutatud hõbe-nanotraatide diameetrite paremaks määramiseks ning deformeeritud ala uurimiseks, viidi edasised uuringud läbi kõrglahutusega SEM-s.



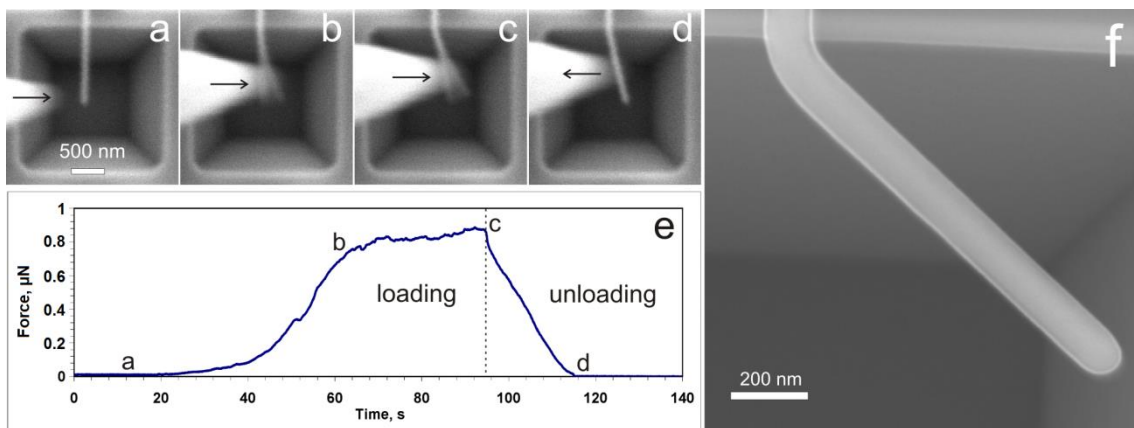
Joonis 15. Konsooltala paindekatse skeem.

5. TULEMUSED

Hõbe-nanotraatide mehaanilised omadused

Hõbe-nanotraatide konsooltala paindekatsed teostati madala lahutusega SEM-s, kus painutamiseks kasutati jõusensoriga varustatud nanomanipulaatorit (SmarAct). Katsed viidi läbi 20 hõbe-nanotraadil, diameetritega vahemikus 76 nm kuni 211 nm. Aluspinnana kasutati AFM-i kalibreerimisvõret (TGX series, Mikromasch).

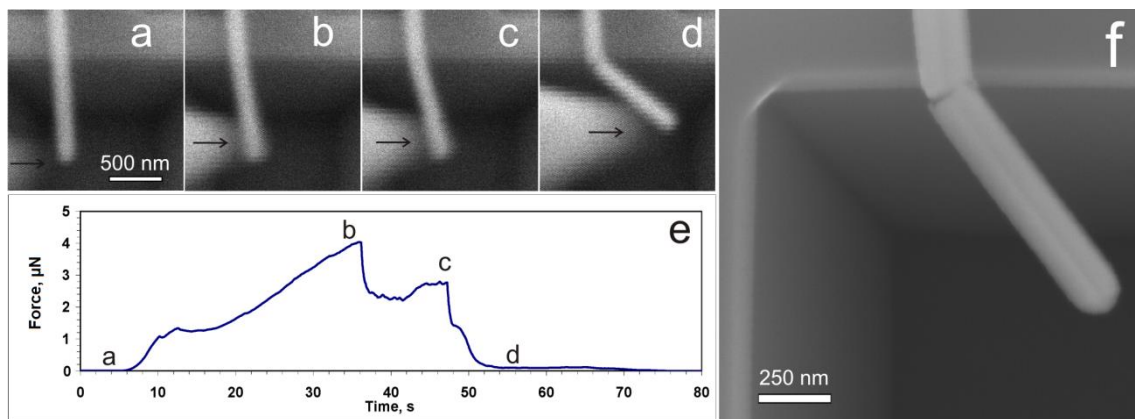
Paindekatsel jõukõveralt avaldus selgesti eristuv elastne ja plastne piirkond. Hõbe-nanotraadid demonstreerisid ootamatult ulatuslikku elastset deformatsiooni enne voolavuspiiri ületamist. Nanotraatide kõverusraadiuse ja elastse deformatsiooni mediaan väärtused olid vastavalt $0,8 \pm 0,3 \mu\text{m}^{-1}$ ja $9,3\% \pm 3,5\%$. Joonisel 16 olevalt graafikult on näha elastsele paindele vastavat regiooni (*a-b*). Sellele järgnes voolavuspiiri ületamist näitav jõukõvera tõusu muutus ja plaste deformatsiooni regioon (*b-c*). Regioon (*c-d*) vastab teraviku eemaldumisele objektist. Seejärel painutati eelnevalt mõõdetud nanotraati tunduvalt suuremal määral, leidmaks kriitilist deformatsiooni enne purunemist. Kuid isegi suure painde korral deformeerusid hõbe-nanotraadid plastselt ilma nähtava prao tekketa (joonise 16 kujutis).



Joonis 16. Hõbe-nanotraadi painutamisele vastav jõukõver. SEM-i kujutis plastselt deformeeritud hõbe-nanotraadist. [39]

Ligikaudu kolmandik hõbe-nanotraatidest mõranes paindekatsel käigus. Antud nanotraatide katseandmetest selgus (joonise 17 graafik), et elastse deformatsiooni režiimile (*a-b*) järgnes järsk jõu langus, mida võis seostada prao tekkega struktuuris. Järgnev jõukõvera osa (*b-c*) edasisel painutamisel võis viidata prao stabiliseerimisele ja plastsele deformatsioonile. Nanotraat mõranes punktis (*c*). Hilisematest kõrglahutusega SEM-i kujutistelt selgus, et nanotraati oli tekkinud habrast mõranemist iseloomustav pragu (joonise

17 kujutis). Hõbeda, kui plaste materjali, jaoks on habras mõranemine äärmiselt ebatüüpiline käitumine. Samas on sellist hõbe-nanotraatide käitumist täheldatud tõmbekatsete ja kolme punkti paindekatsete korral [2, 12]. Siiski püsis nanotraadi murdunud ots igas katses ülejäänud struktuuri küljes, mis ei ole iseloomulik käitumine haprale purunemisele. Lisaks detekteeriti ka pärast purunemist veel madalat jõudu (regioon (*c-d*)), mis võib viidata nanotraadi kahte osa ühendava kaela olemasolule. Antud kahetine käitumine võib olla tingitud hõbe-nanotraadi viiendat järku kaksik-kristalliseerunud sisestruktuurist, mis tingib sisemise elastse deformatsiooni olemasolu [11, 21].



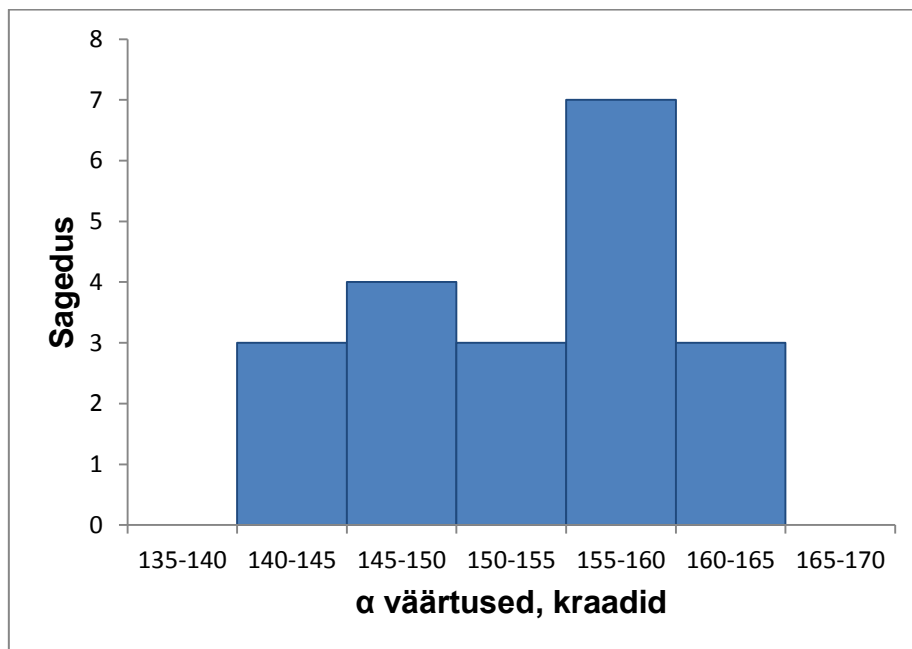
Joonis 17. Hõbe-nanotraadi painutamisele vastav jõukõver. SEM-i kujutis hapralt purunenud hõbe-nanotraadist. [39]

Youngi mooduli ja voolavuspiiri väärtused saadi katseandmete numbrilisest analüüsist - SEM-i kujutistelt saadud nanotraadi profiili ühildati painutatud konsooltala tasakaaluvalemist saadud profiiliga [44]. Hõbe-nanotraatide Youngi mooduli väärtused olid vahemikus 39 GPa kuni 150 GPa ning mediaan väärtusega 90 GPa. Makroskoopilise hõbeda vastav väärtus on veidi väiksem, täpsemalt 83 GPa [45]. Voolavuspiiri väärtused olid suure hajuvusega ja ilma kindla koondumispunktita, ulatudes 1 GPa kuni 10 GPa. Mediaanväärtuseks oli 4,8 GPa, mis on ligikaudu 60% hõbeda teoreetilisest mõranemistugenevusest [46]. Samas vastav makroskoopilise voolavuspiir on kaks suurusjärku väiksem, omades ligikaudu väärtust 50 MPa [45]. Saadud tulemuste ja nanotraatide diameetrite vahel ei täheldatud korrelatsiooni, mis oli antud diameetriga nanotraatide juures oodatav tulemus. Samal teemal publitseeritud töodes on leitud, et 70 nm suuremate hõbe-nanotraatide Youngi moodul lähenes konstantse väärtuseni [8, 47].

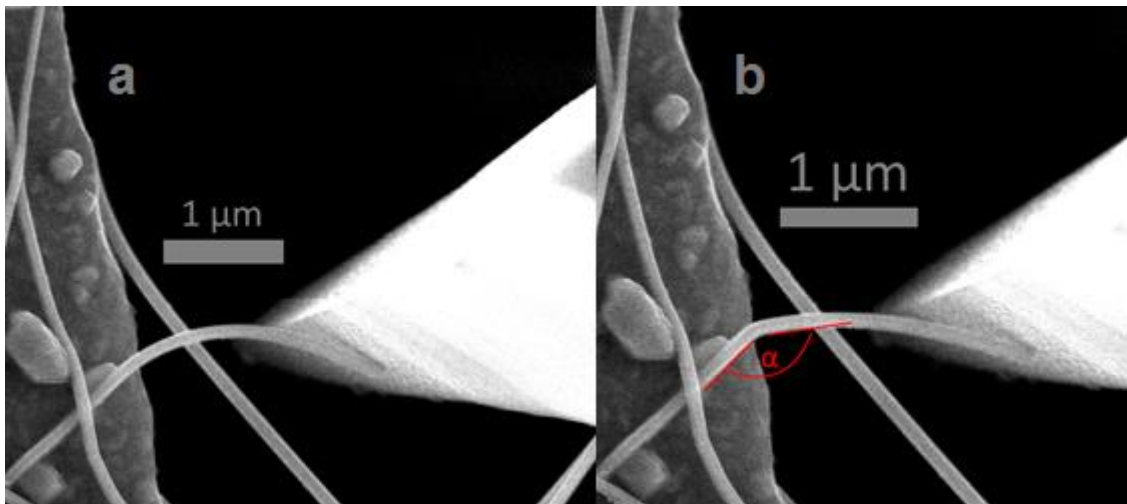
Eelnevalt välja toodud tulemuste arvutamiseks kasutati isotroopset pentagonaalset nanotraadi mudelit. LEM-i simulatsiooni peatükis võrreldakse antud töö jooksul loodud anisotroopse ja mittehomogeense mudeli ning isotroopse mudeli käitumist painde tingimustes.

Elastne-plastne üleminek

Kõrglahutusega SEM-s läbiviidud katsetes täheldati, et üleminek elastsest deformatsioonist (joonis) plastseks deformatsiooniks toimub väga järsult. Nähtuse põhjalikumaks uurimiseks viidi läbi rida paindekatsesid, millede käigus hinnati nurki, mille juures toimub nanotraadi deformatsiooni üleminek elastsest režiimist plastsesse. Nurka α mõõdeti nanotraadi paigal oleva ja painutatava osa vahel (joonis 19b). Kui nurk α on $109,5^\circ$ lähedal, võib see viidata nanotraadi plastsele deformatsioonile läbi kaksik-kristallisatsiooni [36]. Seitsmel hõbe- ja kolmeteismel kuld-nanotraadil teostatud katse tulemustest selgus, et mõlemal materjalil jäid nurkade väärtused samasse vahemikku, ulatudes 143° kuni 163° -ni (joonis 18). Mediaan- ja keskvaartus olid vastavalt $155,5^\circ$ ja 153° , mis erinevad liiati kaksik-kristallisatsiooni deformatsiooni nurgast. Seega antud katsetes märgatud järsk elastne-plastne üleminek viitab mõnele teisele pentagonaalse nanotraadi sisestruktuuriga seotud deformatsiooni mehhanismile.



Joonis 18. Plaste deformatsiooni tekkele vastavate nurkade histogramm.

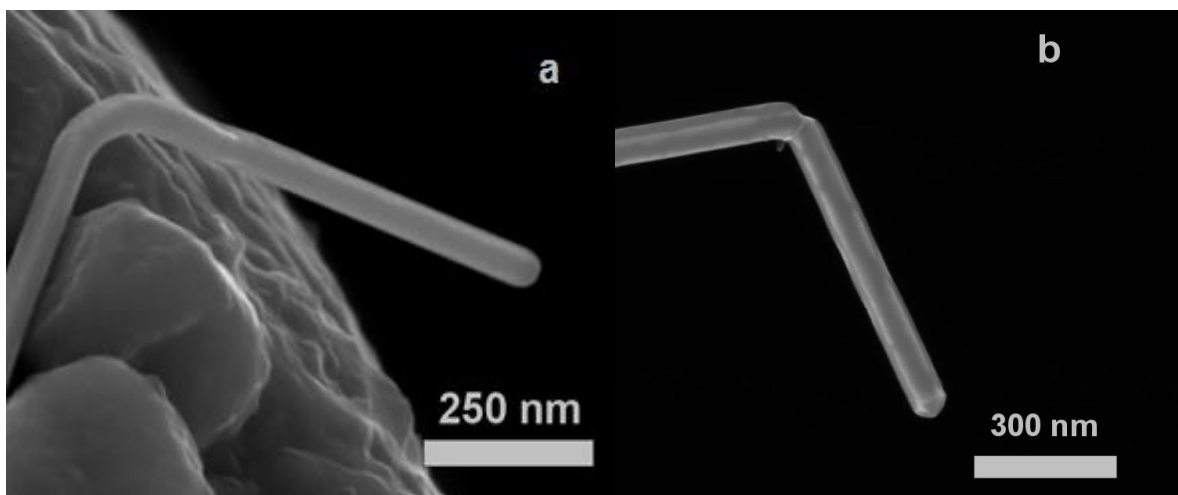


Joonis 19. (a) elastselt deformeerunud ning (b) järsk üleminek plastsesse deformatsiooni režiimi.

Kuld-nanotraatide mehaanilised omadused

Kõrglahutusega SEM-s viidi läbi paindekatsed ka kuld-nanotraatidel. Antud juhul kasutati TEM-i võret alusena. Katsete eesmärgiks oli võrrelda kuld-nanotraatide käitumist hõbe-nanotraatide omaga puhta painde deformatsiooni olukorras. Kuna mõlemad uuritavad objektid omavad sarnast sisestruktuuri võis eeldada sarnaseid käitumismustreid. Painutamiseks kasutati kõrgvaakumile vastavat nanomanipulaatorit (MM3A-EM, Kleindiek).

Katsed toimusid kolmeteistmel nanotraadil. Painutatud objektide diameetrid olid vahemikus 59 nm kuni 83 nm. Katsete käigus täheldati sarnaselt hõbedale ka kuld-nanotraatidel küllaltki ulatuslikku elastse deformatsiooni režiimi. Edasisel painutamisel näitasid kuld-nanotraadid suurt purunemiskindlust. Isegi suure painde korral säilis plastne deformatsioonirežiim (joonis 20a). Struktuuri prao tekitamiseks ja järgnevas osaliseks murdumiseks oli vajalik nanotraatide painutamine üle 130°-se nurga alla. Kuid murdumisel peatus prao levik nanotraadi keskkohas (joonis 20b). Üksikutel juhtudel purunes nanotraat tunduvalt väiksema deformatsiooni korral, kuid siis oli see tingitud objekti pinnadefektidest.



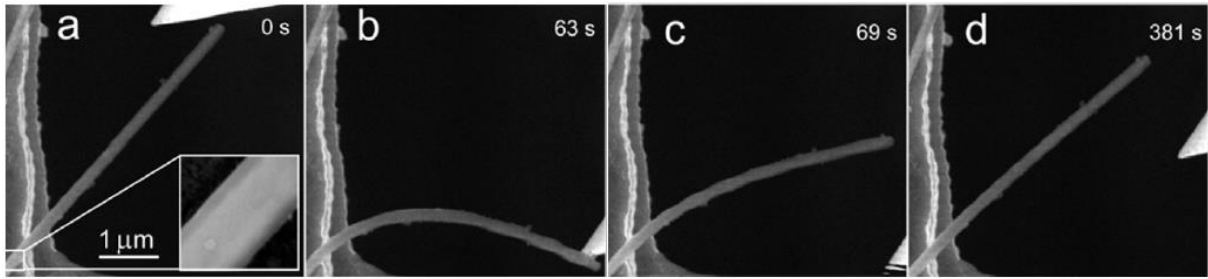
Joonis 20. SEM-i kujutised (a) plastselt deformeerunud ja (b) murdunud kuld-nanotraadist.

Ekspriimendi tulemused kinnitavad kuld- ja hõbe-nanotraatide sarnast käitumist paindekatsetes. Mõlemad materjalid omasid suurt purunemiskindlust. Isegi kui nanotraadis tekkis pragu, ei levinud pragu läbi struktuuri ning objekt püsis ühes tükis. See võib olla tingitud prao energia hajumisest struktuuri sisestel kaksik-kristalliseerunud piirpindadel [11]. Suurima erinevusena ei esinenud kuld-nanotraatide painutamisel elastsele piirkonnale järgnevat habrast purunemist. Antud kõrvalekalle võib tuleneda erinevustest sünteesimeetodite parameetrites ning kuld-nanotraatide väiksemast diameetrist.

AgSiO₂ tuum-kest nanotraatide mehaanilised omadused

Kõrglahutusega SEM-s viidi läbi konsooltala paindekatsed üheksal paksema (34 ± 6 nm) ning kümnel (10 ± 5 nm) õhema kestaga AgSiO₂ nanotraadil. Aluspinnana kasutati TEM-i võret, kuhu objektid kanti neid sisaldava lahuse tilgutamise abil. Nanotraatide painutamiseks kasutati nanomanipulaatori (MM3A-EM, Kleindiek) külge kinnitatud AFM teraviku.

Paksema kestaga AgSiO₂ nanotraatide paindekatsete käigus avastati, et pärast nanotraadi painutamist ning välise jõu eemaldamist, taastus mõne minuti jooksul objekti esialgne profiil (joonis 21). Edasiste katsetuste käigus selgus, et kuju taastumise aktiveerijaks oli elektronkiir. Algse kuju taastumine peatus ning jätkus uuesti vastavalt elektronkiire välja ja sisselülitamisega. Isegi algse kuju omandanud nanotraadi edasisel korduval painutamisel täheldati igakord kuju taastumist.



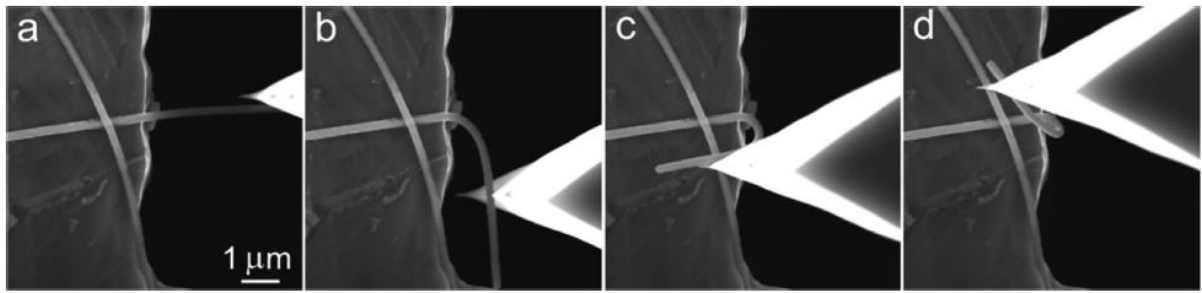
Joonis 21. AgSiO₂ nanotraadi painutamine ja algse kuju aeglane taastumine. [48]

AgSiO₂ nanotraatide kuju taastumine sarnaneb viskoelastsete materjalide käitumisel [49]. Esmalt toimub objekti kiire elastne taastumine, millele järgneb aeglane viskoelastne relakseerumine. Antud käitumist saab lähendada eksponentfunktsioonile:

$$\theta(t) = (1 - \theta_e - \theta_0)\exp[-t/\tau] + \theta_0 \quad (4)$$

kus θ on kogu normaliseeritud nurk, θ_e on elastse taastumise komponent, θ_0 on plastsest deformatsioonist tingitud jääknurk ning τ on karakteristlik relaksatsiooniaeg. Katsete põhjal selgus, et kuni kõverusraadiuseni 0,4 μm^{-1} painutatud nanotraatide algne profiil taastus täielikult. Edasise painutamise korral ei taastunud algne kuju ning nanotraat jäi plastselt deformeerunuks.

SiO₂ kest lisamine suurendas tunduvalt ka nanotraadi vastupidavust mõranemisele. Enamus AgSiO₂ nanotraate oli võimalik painutada rõngasse kõverusraadiusega 2,1 μm^{-1} ilma nähtava prao tekketa (joonis 22), erinevalt SiO₂ kestaga katmata hõbe-nanotraatidest, mis purunesid tihti hapralt. Samas mõnel üksikul juhul purunesid ka AgSiO₂ nanotraadid tänu SiO₂ kesta haprale purunemisele. Hindamaks hõbe-tuumale painutamisel mõjuvat maksimaalset pinget kasutati seost $\sigma = Er\kappa$ [44, 50], kus E on hõbeda Youngi moodul, r on hõbe-tuumade raadius ning κ on maksimaalse painde kõverus. Youngi mooduli väärtuseks võeti makroskoopilise hõbeda vastav väärtus, milleks on 83 GPa. Juhtudel, kui toimus nanotraadi algse kuju täielik taastumine saadi maksimaalseks pingeks hõbe-tuumas 3,3 GPa. Suuremal AgSiO₂ nanotraatide painutamisel ulatusid pinged tuumas kuni 15 GPa ilma nähtava prao tekketa. Samas katmata hõbe-nanotraatides märgati prao teket 8,5 GPa pingel juures.



Joonis 22. „Paksu kestaga“ AgSiO₂ nanotraadi suur purunemiskindlus äärmiselt suure deformatsiooni korral.[48]

Mehaaniliste pingete jaotuse ja elektronkiire poolt indutseeritud kesta viskoosuse hindamiseks loodi LEM-i abil esialgne AgSiO₂ tuum-kest nanotraadi mudel. Antud töö käigus arendati edasi hõbe-tuum mudelit. Esialgse ja edasiarendatud mudelitega saadud tulemusi analüüsitakse LEM simulatsiooni käsitleva peatükis.

Nanotraatide mehaaniliste omaduste simuleerimine

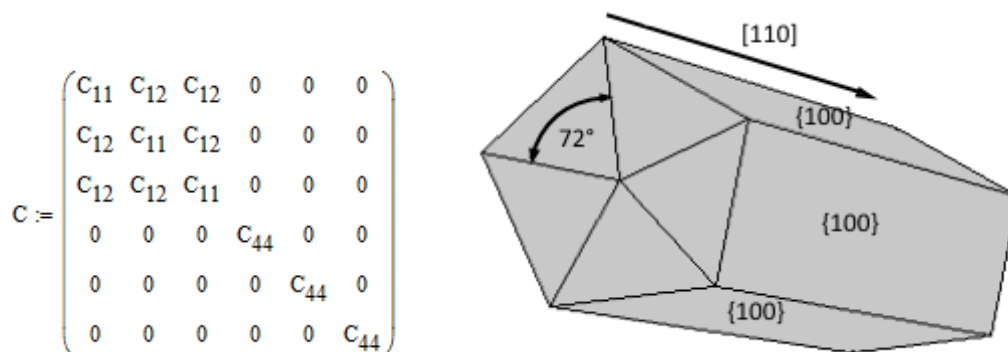
Lisaks uuritavatel nanotraatidel läbiviidud eksperimentaalsetele katsetele teostati ka simulatsioone, et paremini mõista nanotraatide käitumist painde deformatsiooni olukorras ning sisepingete jaotust ja ulatust. Käesolevas töös kasutati nanotraatide paindekatsede tingimuste simuleerimiseks lõplike elementide meetodit (LEM), täpsemalt programmi COMSOL Multiphysics 5.

Anisotroopne mittehomoogeenne hõbe-nanotraadi mudel

Eelnevates uuringutes on kasutatud lihtsustatud hõbe-nanotraadi mudeleid, kus nanotraadi ristlõikeks on võetud ring [12, 47] või isegi realistlikum pentagon [48]. Kuid tähelepanu ei ole pööratud struktuuri sisemisele anisotroopiale ja mittehomoogeensusele, millel oodatakse märgatavad mõjud materjali mehaanilistele omadustele.

Antud töö käigus loodi uudne hõbe-nanotraadi LEM mudel, mis võtab arvesse lisaks pentagonaalsele ristlõikele ka struktuuri koosnemist viiest monokristalliidist ning nende mehaanilist anisotroopiat. Pentagonaalsete nanotraatide sisestruktuuri mõjude arvestamiseks tuli mudel koostada viiest kolmnurksest prismast (joonis 23). Kolmnurk oli võrdhaarne ja 72°-se tipunurgaga. Prismad tuli üksteise suhtes asetada viisil, et moodustuks pentagonaalne varras. Mehaaniliselt anisotroopilise mudeli saavutamiseks määrati igale osale vastav jäikustensor. Kasutades Voigti tähistust, saab jäikustensorit kujutada 6x6 maatriksina, mida

nimetatakse elastsusmaatriks. Kuubilist sümmeetriat omavatel materjalidel, nagu töös kasutatud FCC metallid, elastsusmaatriksis on kõigest kolm sõltumatut koefitsienti (joonis 23). Hõbeda jaoks on need järgmised: $C_{11}=124\text{GPa}$, $C_{12}=93,4\text{ GPa}$, $C_{44}=46,1\text{ GPa}$ [45]. Viies 6×6 pöördmaatriks abil hõbeda elastsusmaatriksi $[110]$ suuna vastavusse prisma teljega, määrati esimesele prismale vastav elastsusmaatriks. Seejärel elastsusmaatriksit 72° võrra ümber vastava $[110]$ suuna neli korda pöörates määrati ka ülejäänud nelja prisma elastsusmaatriksid.



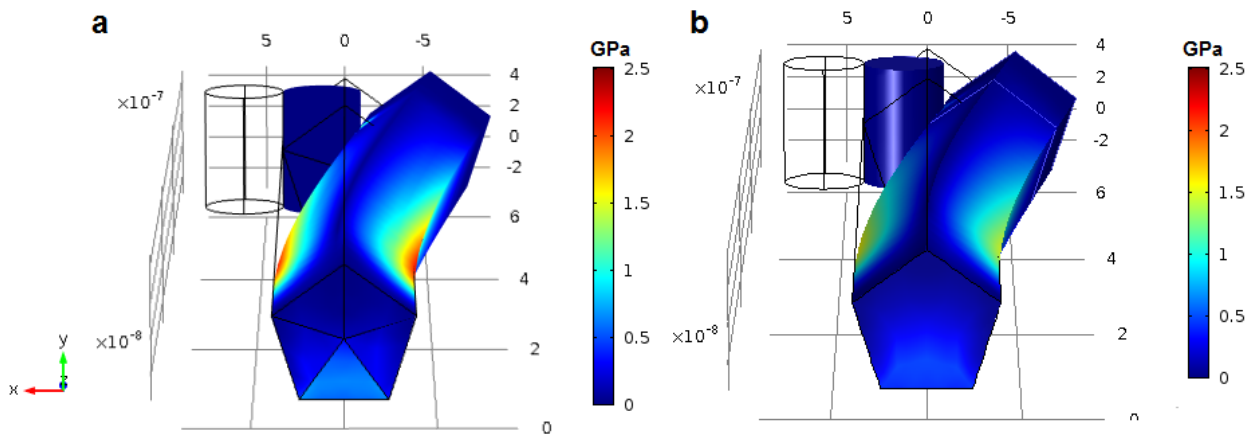
Joonis 23. Kuubilise sümmeetriaga anisotroopse materjali elastsusmaatriks ja loodud mudeli geomeetria.

Konsooltala paindekatses simulatsioonid

COMSOL Multiphysics's läbiviidud konsooltala paindekatses võrreldi pentagonaalse isotroopse ja viiendat järku kaksik-kristalliseerunud anisotroopse hõbenanotraadi mudeli käitumist. Väliselt kujult on mudelid identsed, pikkusega 500 nm ja läbimõõduga 77,3 nm. Nanotraadid olid kinnitatud alumisel küljetahul oleva 100 nm pikkuse osa kaudu, et simuleerida paremini reaalselt eksperimenti. Nanotraadi vaba otsa painutamiseks kasutati amorfset SiO_2 silindrit, mille kontakt nanotraadiga asus 5 nm kaugusel vabast otsast. Silindrile määrati 48,8 nm nihe, mis oli risti nanotraadi teljega.

Simulatsiooni tulemusi kujutati von Misesi pingete abil. Von Misesi pinget aitab määrata, kas mingis punktis mõjuvad pinged ületavad materjali voolavuspiiri. Paindekatses simulatsiooni tulemustes oli näha selget erinevust kahe mudeli pingeaotuses (joonis 24). Anisotroopse mittehomogeense mudeli korral ulatusid nanotraadi servale mõjuvad tõmbepinged ligi 2,5 GPa, isotroopse mudeli korral ulatusid need veidi üle 2 GPa. Oodatult olid mõlema mudeli suurimad pinged kontsentreerunud nanotraadi fikseeritud ja vaba osa

piirpinnale. Integreerides objektides olevad elastse deformatsiooni energia üle kogu struktuuri, andis anisotroopne mudel ligikaudu 15% suurema väärtuse kui isotroopne mudel. Seega on viiendat järku kaksik-kristalliseerunud sisestruktuur nanotraati jäigemaks muutnud [12]. Ilmnenud märgatav erinevus näitab struktuuri anisotroopsuse ja mitte-homogeensuse arvestamise olulisust nanotraatide mehaaniliste parameetrite arvutamiseks loodud mudelis.



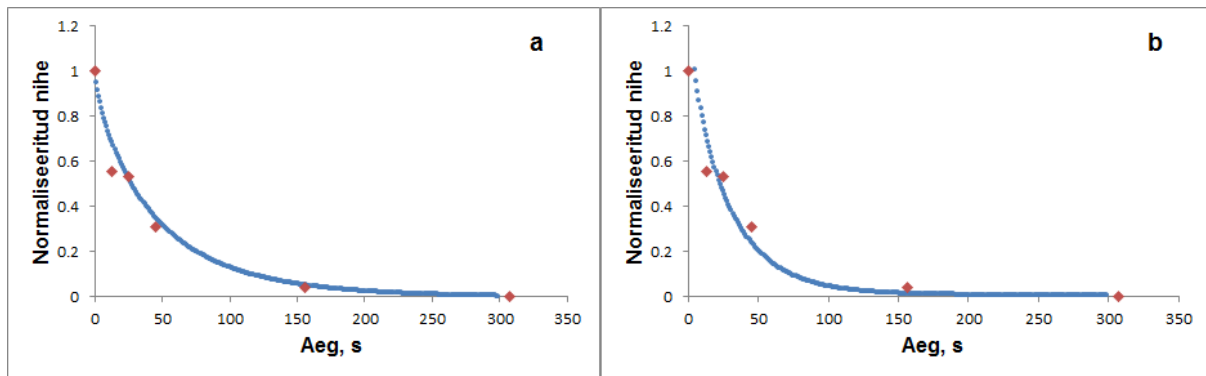
Joonis 24. (a) anisotroopse ja (b) isotroopse struktuuriga hõbe-nanotraadi mudeli paindekatses tingimustes pingeaotused. Skaala väärtused GPa-tes.

Anisotroopse mittehomoogeense tuumaga AgSiO_2 tuum-kest nanotraadi mudel

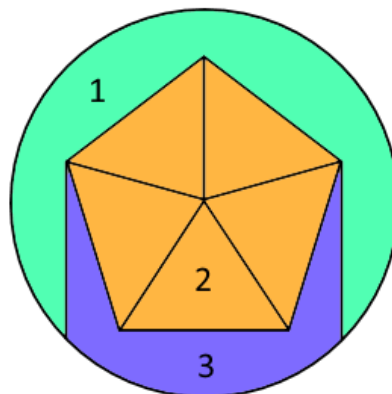
AgSiO_2 nanotraatide eksperimentidele loodi meie töörühma poolt lisaks ka LEM mudel. Eesmärgiks oli hinnata mehaaniliste pingete jaotust nanotraadis ja elektronikiire poolt indutseeritud kesta viskoosust painde deformatsiooni tingimustes. Anisotroopse mittehomoogeense hõbe-nanotraadi mudeli loomine võimaldas täiustada algset AgSiO_2 tuum-kest nanotraadi mudelit.

Algses mudelis oli hõbe-tuum modelleeritud isotroopse pentagonaalse ristlõikega talana, nagu kujutatud joonisel 24b. Hõbe-tuum kattev SiO_2 kest jaotati kaheks osaks, ülemine viskooseks (joonis 26(1)) ja alumine elastseks (joonis 26(3)). Kuna ülemine on avatud elektronikiirgusele ja alumine on tuuma poolt varjestatud. Alumisele elastsele SiO_2 osale määrati Youngi mooduliks 25 GPa, mis mõõdeti SiO_2 nanotorudel läbiviidud AFM nanosälgustus eksperimentidega [29]. Mudeli pikkus, hõbe-tuum ja SiO_2 kestade raadiused võeti reaalselt katseobjektidelt. Seejärel nanotraadi mudel kinnitati jäigalt ühest otsast ning painutati teisest otsast mõjuva punktjõu kaudu, mille eemaldamisele järgnes viskoelastne relaksatsioon. Antud töös asendati AgSiO_2 nanotraadi mudeli tuum edasiarendatud hõbe-nanotraadi mudeliga (joonis 26(2)), saamaks täpsemaid tulemusi. Täiustatud anisotroopne hõbe-nanotraadi mudel kaeti eelmainitud kahest osast koosneva SiO_2 kestaga.

Simulatsiooni tulemusena saadi viskoelastne relaksatsioonikõver. Kesta viskoosuse η muutmist kasutati AgSiO_2 nanotraatide eksperimentaalsete ja simulatsiooni relaksatsioonikõverate sobitamiseks. Algse mudeli ja eksperimentaalsete kõverate sobitamise tulemusel saadud η väärtused oli vahemikus $2 \cdot 10^{11}$ kuni $2 \cdot 10^{12}$ Pa·s, andes keskmiseks väärtuseks $7 \cdot 10^{11}$ Pa·s. Anisotroopse hõbe-tuumaga mudeliga saadud kesta viskoosuse η väärtused olid peaaegu kaks korda suuremad, ulatusid $4 \cdot 10^{11}$ Pa·s kuni $3 \cdot 10^{12}$ Pa·s. Joonisel 25 on näha anisotroopse ja isotroopse tuumaga mudeli relaksatsioonikõvera sobivust reaalse katse andmetega. Antud juhul oli anisotroopse mittehomoogeense mudeli kesta viskoosus kaks korda suurem. Nii suur erinevus illustreerib tuuma parameetrite mõju mudeli käitumisele. Aksepteeritud definitsiooni [51] põhjal on saadud η väärtused väga lähedal tahkiste klaasistumisele. Seega saab järeldada, et elektronkiir on võimeline põhjustama klaasistumist välisjõu all olevas SiO_2 kestas.



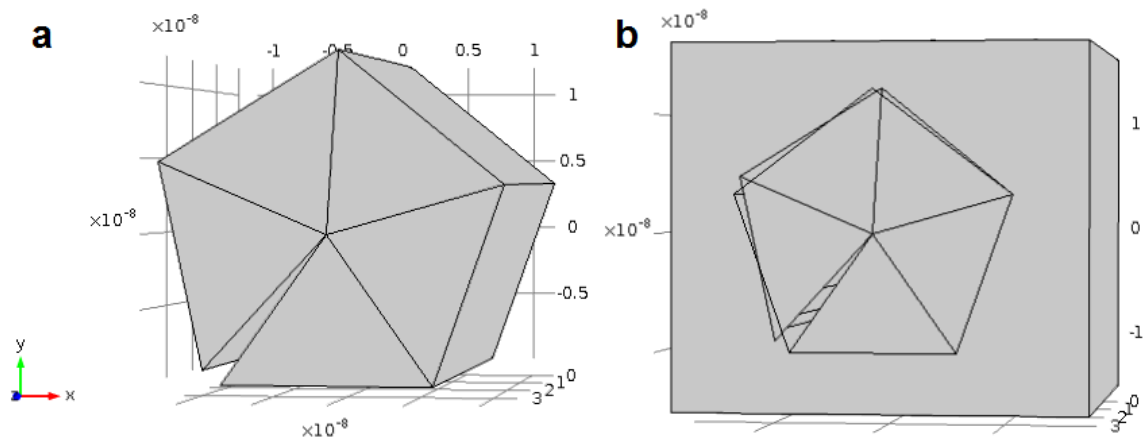
Joonis 25. (a) Anisotroopse tuumaga mudeli relaksatsioonikõver. (b) Isotroopse tuumaga mudeli relaksatsioonikõver. Katsepunktid on kujutatud punaste täppidega.



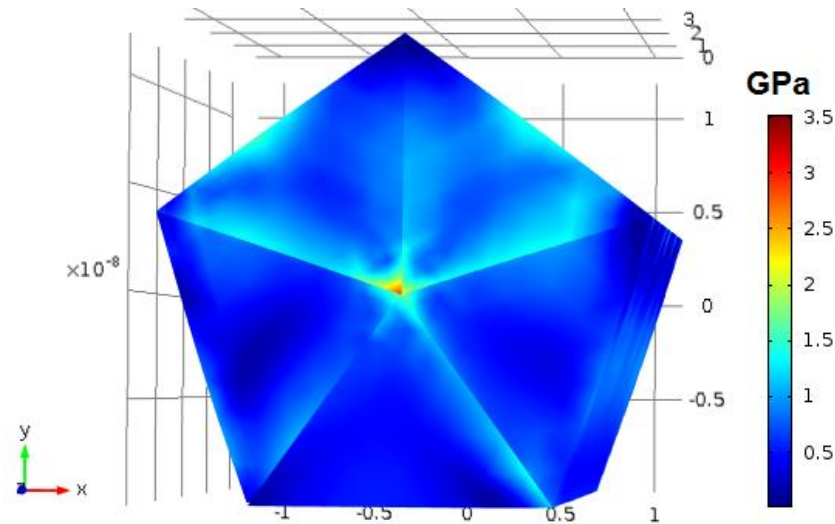
Joonis 26. AgSiO_2 tuum-kest nanotraadi mudel. (1) viskoosne SiO_2 kest, (2) anisotroopne mittehomoogeenne hõbe tuum, (3) tuuma poolt varjatud SiO_2 kest.

Pingestatud sisestruktuuriga mudel

Lisaks loodi ka mudel simuleerimaks reaalses pentagonaalsetes struktuurides esinevaid sisepingeid. Antud mudeli loomiseks tuli arvestada asjaolu, et pentagonaalse struktuuri moodustavad FCC kristalliidid liituvad $\{111\}$ tasandite kaudu ning kahe $\{111\}$ tasandi vaheline nurk on ligikaudu $70,5^\circ$. Seega mudeli edasiseks täiustamiseks oli vajalik prismade ristlõike tipunurka vähendada $70,5^\circ$ -ni. Samuti tuli täpsema mudeli jaoks määrata uued elastsusmaatriksid, mis olid üksteise suhtes pööratud $\{111\}$ tasandite vahelise nurga võrra. Antud muudatuste tõttu tekkis struktuuri nurkpuudujäägist põhjustatud lõhe (joonis 25). Reaalses pentagonaalsetes nanotraatides puuduv lõhe suleti nanotraadimudeli paigutamisega pentagonaalsesse vormi (joonis 25). Reaalsete pentagonaalsete nanotraatide kinnine struktuur tingib nendes elastse deformatsiooni ja pinge olemasolu. Tulemusena saadi pingestatud kinnine pentagonaalne hõbe-nanotraadi mudel.



Joonis 27. Hõbe-nanotraadi mudeli lõhe (a) ja selle sulgemiseks kasutatud vormi (b).



Joonis 28. Kinnise struktuuriga hõbe-nanotraadi mudeli sisepingete jaotus.

Mudeli pingajaotuselt on näha pingekontsentratsiooni kaksik-kristalliseerunud piirpindade juures (joonis 26). See oli oodatav tulemus, kuna reaalses struktuuris on kaksik-kristalliseerunud piirpindade läheduses suur tarindusdefektide kontsentratsioon, mis on üks pinge relaksatsiooni mehhanisme [21]. Suurimad pingeväärtused asuvad struktuuri südamikus, kus pinged ulatuvad 2,8 GPa, mis võivad olla piisavad piirkonna amorfseks muutmiseks [52].

6. KOKKUVÕTE

Käesolev töö pühendus hõbe-nanotraatide mehaaniliste omaduste karakteriseerimisele. Antud teemal publitseeritud uuringutes on nende mehaaniliste omaduste määramiseks kasutatud nanosälgustust, tõmbe- ja kolme punkti paindekatset, mille tulemusest ei saa otsest teavet reaalses rakenduses nanotraadile mõjuva puhas painde deformatsiooni kohta. Lisaks on tulemuste arvutamisel tihti kasutatud lihtsustatud isotroopset mudelit, kuid hõbe-nanotraadi struktuuri anisotroopialt ja mittehomogeensusest eeldatakse märgatavat mõju tema mehaanilisele käitumisele.

Puhas painde tingimuste arvestamiseks kasutati meie töörühma poolt välja töötatud konsooltala paindekatse meetodikat. Katse tingimuste simuleerimiseks rakendati antud töö raames loodud uudseid hõbe-nanotraadi LEM-i mudeleid, mis võtavad arvesse nanotraadi iseärase viiendat järku kaksik-kristalliseerunud sisestruktuuri anisotroopiat ja mittehomogeensust. Võrdluseks viidi läbi katseid ka kuld-nanotraatidel, mis omavad samasugust pentagonaalset struktuuri. Samuti uuriti SiO₂ kesta mõju hõbe-nanotraatide mehaanilistele omadustele.

Konsooltala paindekatse käigus käitusid hõbe- ja kuld-nanotraadid vägagi sarnaselt. Paindekatse alguses deformeerusid nanotraadid küllaltki suures ulatuses elastselt, millele järgnes plastne deformatsioon. Kuld- ja hõbe-nanotraadid demonstreerisid painutamise jooksul ulatusliku plastset deformatsiooni ning väga suurt mõranemiskindlust. Struktuuri praotekitamiseks oli vajalik nanotraadi painutamine üle 130°-se nurga. Samuti täheldati pentagonaalsete nanotraatide järsku üleminekut elastselt plastsele deformatsioonile, mis leidis aset keskmiselt 155°-se paindenurga all. Nimetatud nähtust seletav deformatsiooni mehhanism on hetkel veel ebaselge. AgSiO₂ nanotraatide katsete käigus selgus, et SiO₂ kestad suurendasid nanotraadi mõranemiskindlust. Lisaks omasid SiO₂ kestaga kaetud hõbe-nanotraadi komposiitstruktuurid pööratavat elektronkiire poolt aktiveeritud viskoelastset käitumist.

Paindekatse olukorra simuleerimisel täheldati loodud anisotroopse ja isotroopse hõbe-nanotraadi mudeli märgatavat erinevust. Viiest anisotroopsest osast koosnev mudel näitas sama deformatsiooni ulatuse juures tunduvalt suuremaid struktuuri siseseid pingeid. Elastse deformatsiooni koguenergia oli ligikaudu 15% suurem, kui isotroopse mudelil. Lisaks loodi mudel viiendat järku kaksik-kristalliseerunud FCC struktuurist tingitud sisepingete simuleerimiseks. Struktuuri sisepinged olid suurimad keskosas ning kaksik-kristalliseerunud piirpindade läheduses. Samuti täiustati AgSiO₂ mudelit anisotroopse hõbe-tuumaga. AgSiO₂

nanotraatide viskoelastse relaksatsiooni simuleerimisel saadi anisotroopse mudeliga ligikaudu kaks korda suurem SiO_2 kesta viskoosuse väärtus kui isotroopse mudeli korral.

Töö jooksul loodud uudne anisotroopne hõbe-nanotraadi mudeli demonstreeris selget pentagonaalsete nanotraatide sisestruktuuri iseärasustega arvestamise vajalikkust.

Autori panus

Lõputöös esitatud eksperimendid ja uurimistulemused teostati meeskonnatööna. Sellele asjaolule vaatamata osales autor kõikides teostatud uurimistöö osades ning autori panust tuleb hinnata vägagi kõrgelt. Täpsemalt osales autor järgnevate tööülesannete täitmisel:

- Autor valmistas ja karakteriseeris jõusensoreid, mida kasutati nanotraatide mehaaniliste omaduste määramiseks.
- Autor prepareeris katseproove ning viis läbi mitmeid keerukaid aspekte omavaid laboratoorseid katseid üksikute nanotraatide karakteriseerimiseks skaneerivas elektronmikroskoobis.
- Autor omandas iseseisvalt teoreetilisi teadmisi ja rakendusliku võimekuse lõplike elementide meetodi kasutamiseks ühedimensionaalsete nanostruktuursete materjalide kirjeldamiseks.
- Autor uuris iseseisvalt kirjandusest võimalusi nanotraatide käitumist reaalsemalt kirjeldada ning selle alusel täiustas varasemalt kasutuses olevaid nanotraate kirjeldavaid mudeleid.
- Autor lõi iseseisvalt lõplike elementide meetodil baseeruvaid pentagonaalsete nanotraatide mudeleid, millele alusel viis autor läbi keerukaid arvutusi ja simulatsioone.

Autor rakendas teoreetilisi teadmisi tahkisefüüsikast ning nutikat lähenemist lõplike elementide meetodi rakendamisele keeruka pentagonaalse anisotroopse ning mitte-homogeense hõbeda-nanotraadi nurk-puudujäägi poolt tekitatud sisepingete visualiseerimisel ja karakteriseerimisel.

7. SUMMARY IN ENGLISH

Deformation mechanisms of five-fold twinned nanowires

Magnus Mets

Ag nanowires (NWs) are attractive materials both from applied and fundamental points of view. Due to the excellent electrical and heat conductivity, ease of synthesis and highly ordered crystalline structure, Ag NWs have a number of promising applications in nanotechnology. From the other hand, Ag NWs, as some other FCC metals like Au and Cu, are known to form nanocrystals with fivefold (pentagonal) symmetry conditioned by twin boundaries dividing five regular crystalline domains. Peculiar internal structure can lead to different properties in comparison to materials with regular crystalline structure.

The present work is dedicated to the investigation of the mechanical properties of pentagonal Ag NWs, which are crucial in a number of applications, where Ag NWs are subjected to repeatable bending loads like e.g. transparent flexible electrodes, nanowaveguides or nanoswitches. In available experimental works, mechanical properties of Ag NWs were measured by nanoindentation, tensile and 3-point bending tests. None of those tests directly correlate with deformation conditions in real applications, where mostly pure bending takes places. Moreover, in most of the experimental works on mechanical characterization of Ag NWs inner pentagonal structure is neglected for simplicity reasons and NWs are considered only in terms of a uniform prismatic beam, sometimes even with the assumption of a circular cross-section. Main goal of the present study was to investigate the behaviour of Ag NWs in pure bending conditions, which are closer to real applications. Ag NWs were treated in terms of a cantilever beam with pentagonal cross-section and five-fold twinned inner structure. To achieve the main goal, the thesis included the following activities:

- Mechanical properties and the overall behaviour of individual Ag NWs were studied in the cantilevered beam bending configuration (pure bending) inside a scanning electron microscope using home-made nanomanipulation and force measuring set-up.
- The influence of the oxide coating on the mechanical behaviour of Ag NWs under bending deformations was studied.
- Advanced finite element method (FEM) models of the pentagonal NW were developed, which took into account the structural peculiarities including

anisotropy, inhomogeneity and inner strains. Models were correlated with experimental results for extracting the numerical data of the mechanical properties of Ag NWs in the performed experiments.

As a result, it was found from experiments, that Ag NWs can handle significant deformations in purely elastic regime (up to 50 degrees), which were followed by an abrupt knuckling or even a brittle-like fracture with crack formation. Knuckling angle was very similar for all NWs indicating that it is not caused by random defects, but tightly related to inner structure. At the same time it was found for fractured NWs that crack was terminated at the midpoint of the NW and further bending resulted only in plastic deformation and did not lead to the complete breaking of the structure. Same experiments were conducted on pentagonal Au NWs for comparison which yielded in similar results. Such behaviour was explained by the dissipation of the energy of the crack in the midpoint of the NWs related to the pentagonal structure. Young's modulus of the Ag NWs in bending test was found to be close to the bulk value, while breaking strength was approximately 2 orders of magnitude higher (close to theoretical strength). The adding of the SiO₂ shell to the Ag NWs resulted in greatly enhanced fracture resistance. Moreover, SiO₂-coated Ag NWs possessed reversible electron beam activated viscoelastic behaviour of the composite Ag-SiO₂ nanostructure.

FEM models allowed to visualize the distribution and magnitudes of the mechanical stresses generated inside the pentagonal NWs. In particular, it was shown, that the inner stresses in the midpoint of the pentagonal NW conditioned by the five-fold symmetry even in the absence of external load can reach theoretical plastic yield of silver and may lead to the amorphisation of the middle part. By simulating bending experiment conditions, it was shown that the targeted value depends greatly on the model. Depending on the particular property, results obtained with advanced models differed from few to a several hundred percent and gave more realistic values in comparison with those obtained with basic models based on the uniform homogeneous beam. In conclusion, the results of the study clearly demonstrated that the properties and the behaviour of pentagonal NWs in pure bending conditions can differ significantly from those with the regular crystallinity. Moreover, it was shown, that properties of the NW can be greatly affected by coating it with another material. Advanced models demonstrated high importance of consideration of correct inner structure when performing numerical simulations and have great applied significance in future research.

Tänuavaldused

Soovin tänada oma juhendajaid, Sergei Vlassovit ja Mikk Antsovit, ning oma tööühmakaaslasi, Boris Polyakovi, Leonid Doroginit, Mikk Vahtrust, Sven Orast ja Rünno Lõhmust. Uurimustöö teostati järgmiste projektide ja asutuste abil: EU ERDF „Tippkeskus 2011 – mesosüsteemide teooria ja rakendus“, TK114; Eesti Nanotehnoloogia Arenduskeskust; ETF grandid 9007; ERDF “TRIBOFILM” 3.2.1101.12-0028; “IRGLASS” 3.2.1101.12-0027; “NanoCom” 3.2.1101.12-0010; Struktuuritundlikud interaktsioonimehhanismid funktsionaalsetes materjalides nanoskaalas (IUT2-25); COST Action MP1303; Eesti Teadusfond (grant JD162).

8. KASUTATUD KIRJANDUS

- [1] Q. Qin, "Recoverable plasticity in penta-twinned metallic nanowires governed by dislocation nucleation and retraction", *Nat Comm.*
- [2] Y. Zhu, "Size effects on elasticity, yielding, and fracture of silver nanowires: *In Situ* experiments", *Phys. Rev. B* 85, 045443 (2012).
- [3] J.-Y. Lee, "Solution-Processed Metal Nanowire Mesh Transparent Electrodes", *Nano Lett.* 8, 689–692 (2008).
- [4] O.Y. Loh, "Nanoelectromechanical contact switches", *Nat. Nanotechnol.* 7, 283–295 (2012).
- [5] M. Li, "Bottom-up assembly of large-area nanowire resonator arrays", *Nat. Nanotechnol.* 3, 88–92 (2008).
- [6] W. Wang, "Light Propagation in Curved Silver Nanowire Plasmonic Waveguides", *Nano Lett.* 11, 1603 (2011).
- [7] Y. Zhu, "Size effects on elasticity, yielding, and fracture of silver nanowires: *In Situ* experiments", *Phys. Rev. B* 85, 045443 (2012).
- [8] G. Y. Jing, "Surface effects on elastic properties of silver nanowires: Contact atomic-force microscopy", *Phys. Rev. B* 73, 235409 (2006).
- [9] M. Lucas, "Plastic deformation of pentagonal silver nanowires: Comparison between AFM nanoindentation and atomistic simulations", *Phys. Rev. B* 77, 245420 (2008).
- [10] J. Reyes–Gasga, "On the structure of nanorods and nanowires with pentagonal cross-section", *J. Cryst. Growth* 286, 162–172 (2006).
- [11] V. G. Gryaznov, "Pentagonal Symmetry and Disclinations in Small Particles", *Cryst. Res. Technol.* 34, 1091–1119 (1999).
- [12] B. Wu, "Microstructure-Hardened Silver Nanowires", *Nano Lett.* 6, 468–472 (2006).
- [13] Z. L. Wang, "Mechanical and electrostatic properties of carbon nanotubes and nanowires", *Mater. Sci. Eng. C* 16 3–10 (2001).
- [14] M. S. Dresselhaus, "Nanowires", in *Springer Handbook of Nanotechnology*, B. Bhushan, ed. (Springer, Berlin, 2010), pp. 119-168.
- [15] Y. Xia, "One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications", *Adv. Mater.* 15, 353–389 (2003).
- [16] S. K. Lee, "Gallium nitride nanowires with a metal initiated metal-organic chemical vapor deposition (MOCVD) approach", *Phys. Status Solidi B* 241, 2775–2778 (2004).
- [17] Prof. Dr. Helmut Föll, "Lecture notes on Defects in Crystals," http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/kap_7/backbone/r7_1_1.html.
- [18] H. Hofmeister, "Fivefold Twinned Nanoparticles", in *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology* vol 3 pp 431-452, H. S. Nalwa, (American Scientific Publishers 2004).
- [19] Weisstein, Eric W. "Pentagonal Dipyramid." From MathWorld--A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/PentagonalDipyramid.html>.
- [20] Weisstein, Eric W. "Elongated Pentagonal Dipyramid." From MathWorld--A Wolfram Web Resource. <http://mathworld.wolfram.com/ElongatedPentagonalDipyramid.html>.
- [21] H. Chen, "Transmission-Electron-Microscopy Study on Fivefold Twinned Silver Nanorods", *J. Phys. Chem. B* 108, 12038–12043 (2004).
- [22] L. M. Dorogin, *Structural and tribological properties of zero- and one-dimensional nanocrystals*, PhD Thesis, University of Tartu (Tartu University Press, Tartu, 2012).
- [23] A. Mayoral, "Nanoparticle stability from the nano to the meso interval", *Nanoscale* 2, 335-342 (2010).
- [24] K. Kim, "COPPER NANOWIRES GROWN BY NEW PROCESS CREATE LONG-LASTING DISPLAYS", *Illinois News Bureau*, 28 April 2008, <http://www.news.illinois.edu/news/08/0428nanowires.html>.

-
- [25] M. Humar, "Mechanical properties of titania-derived nanoribbons", *Nanotechnology* 17, 3869 (2006).
- [26] E. W. Wong, "Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes," *Science* 277, 1971–1975 (1997).
- [27] R. Erdelyi, "In-situ mechanical characterization of wurtzite InAs nanowires," *Solid State Commun.* 152, 1829–1833 (2012).
- [28] M. Lucas, "Plastic deformation of pentagonal silver nanowires: Comparison between AFM nanoindentation and atomistic simulations", *Phys. Rev. B* 77, 245420 (2008).
- [29] B. Polyakov, "Mechanical properties of sol-gel derived SiO₂ nanotubes" *Beilstein J. Nanotechnol.* 5, 1808-1814 (2014).
- [30] J. F. Waters, "Shell buckling of individual multiwalled carbon nanotubes using nanoindentation", *Appl. Phys. Lett.* 87, 103109 (2005).
- [31] J. Yvonnet, "Finite element model of ionic nanowires with size-dependent mechanical properties determined by *ab initio* calculations," *Comput. Methods Appl. Mech. Engrg.* 200, 614–625 (2011).
- [32] A. Asthana, "*In situ* observation of size-scale effects on the mechanical properties of ZnO nanowires," *Nanotechnology* 22, 265712 (2011).
- [33] C. Leclere, "In situ bending of an Au nanowire monitored by micro Laue diffraction", *J. Appl. Cryst.* 48, 291-296 (2015).
- [34] P. Joshi, "Evaluation of elastic properties of multi walled carbon nanotube reinforced composite," *Comp. Mater. Sci.* 81, 332–338 (2014).
- [35] H. F. Zhan, "Theoretical and numerical investigation of bending properties of Cu nanowires", *Comp. Mater. Sci.* 55, 73-80 (2012).
- [36] A. M. Leach, "Deformation of Top-Down and Bottom-Up Silver Nanowires", *Adv. Funct. Mater.* 17, 43–53 (2007).
- [37] D.-M. Tang, "Mechanical Properties of Si Nanowires as Revealed by in Situ Transmission Electron Microscopy and Molecular Dynamics Simulations," *Nano Lett.* 12, 1898-1904 (2012).
- [38] Y.-H. Wen, "Orientation-dependent mechanical properties of Au nanowires under uniaxial loading", *Comp. Mater. Sci.* 48, 513-519 (2010).
- [39] S. Vlassov, "Elasticity and yield strength of pentagonal silver nanowires: In situ bending tests", *Mater. Chem. Phys.* 143, 1026-1031 (2014).
- [40] *Blue Nano*, Silver Nano TDS Rev. June 25, 2012.
- [41] Y. Yin, "Silver nanowires can be directly coated with amorphous silica to generate well-controlled coaxial nanocables of silver/silica", *Nano Lett.* 2 (4), 427–430 (2002).
- [42] S.C. Fain, "Measuring average tip-sample forces in intermittent-contact (tapping) force microscopy in air", *Appl. Phys. Lett.* 76, 930–932 (2000).
- [43] C. Su, "Direct measurement of tapping force with a cantilever deflection force sensor", *Ultramicroscopy* 100, 233–239(2004).
- [44] L. M. Dorigin, "Real-time manipulation of ZnO nanowires on a flat surface employed for tribological measurements: Experimental methods and modeling", *Phys. Status Solidi B* 250, 305–317 (2013).
- [45] D.R. Smith, "Low-Temperature Properties of Silver", *J. Res. Nat. Inst. Stand. Technol.* 100, 119–171 (1995).
- [46] B. Wu, "Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires", *Nature Mater.* 4, 525-529 (2005).
- [47] S. Cuenot, "Surface tension effect on the mechanical properties of nanomaterials measured by atomic force microscopy", *Phys. Rev. B* 69, 165410 (2004).

-
- [48] S. Vlassov, “Shape Restoration Effect in Ag-SiO₂ Core–Shell Nanowires”, *Nano Lett.* 14, 5201-5205 (2014).
- [49] A. K Van der Vegt, *From Polymers to Plastics* (VSSD, Delft, 2002)
- [50] D. A. Smith, “Flexible Germanium Nanowires: Ideal Strength, Room Temperature Plasticity, and Bendable Semiconductor Fabric”, *ACS Nano* 4, 2356-2362 (2010).
- [51] N. E. Cusack, *The Physics of Structurally Disordered Matter* (Adam Hilger, Bristol, 1987).
- [52] A.I. Mikhailin, *Sov. Phys. Solid State* 28, 337-338 (1986).

Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina, Magnus Mets,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose „Viendat järku kaksik-kristalliseerunud nanotraatide deformatsiooni mehaanika“ mille juhendaja on Sergei Vlassov ja Mikk Antsov,
 - 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.

Tartus, **27.05.2015**