

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS-JA TEHNOLOOGIATEADUSKOND  
FÜÜSIKA INSTITUUT

Mikk Vahtrus

**Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide mehaaniliste omaduste uurimine**

Magistritöö (30 EAP)

Juhendajad: Sergei Vlassov, PhD

Madis Paalo, PhD

*Kaitsmisele lubatud* .....

Tartu 2014

<b>LÜHENDID .....</b>	<b>3</b>
<b>1. SISSEJUHATUS .....</b>	<b>4</b>
<b>2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE .....</b>	<b>6</b>
2.1. Ühedimensionaalsed nanostruktuurid .....	6
2.1.1. Hõbe-nanotraadid.....	6
2.1.2. Räni-nanotorud .....	7
2.1.3. Ag-SiO <sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid .....	8
2.2. Ühedimensionaalsete nanostruktuuride mehaanilised omadused .....	10
2.2.1. Materjalide deformatsioon .....	11
2.2.2. Eksperimentaalsed meetodid 1D NS-e mehaaniliste omaduste määramiseks .....	14
2.2.3. 1D NS-e mehaaniliste omaduste modelleerimine .....	19
<b>3. MATERJALID JA MEETODID.....</b>	<b>22</b>
3.1. Uuritud struktuurid.....	22
3.2. Eksperimentides kasutatud seadmed .....	24
3.3. Youngi mooduli määramine.....	26
3.4. Teostatud eksperimentide kirjeldus.....	29
<b>4. TULEMUSED JA ANALÜÜS .....</b>	<b>33</b>
4.1. Konsooltala paindekatsed.....	33
4.2. Väsimuskatsed.....	39
4.3. Youngi mooduli mõõtmise katsed.....	40
<b>5. KOKKUVÕTE .....</b>	<b>44</b>
<b>Mechanical characterization of Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires .....</b>	<b>46</b>
<b>Lisad .....</b>	<b>49</b>
Lisa 1 .....	49
Lisa 2 .....	50
<b>Kirjandusviited.....</b>	<b>51</b>

## LÜHENDID

1D NS	ühedimensionaalsed nanostruktuurid
AFM	aatomjõumikroskoop ( <i>atomic force microscope</i> )
CNT	süsiniknanotorud ( <i>carbon nanotubes</i> )
FEM	lõplike elementide meetod ( <i>finite element method</i> )
ITO	indium-tina-oksiid
MD	molekulaardünaamika
QTF	kvartsresonaator ( <i>quartz tuning fork</i> )
SEM	skaneeriv elektronmikroskoop ( <i>scanning electron microscope</i> )
TEM	läbivalgustav elektronmikroskoop ( <i>transmission electron microscope</i> )
TEOS	tetraetüül ortosilikaat
TCF	elektrit juhtivad ja läbipaistvad kiled ( <i>transparent conductive films</i> )

## 1. SISSEJUHATUS

Nanostruktuursete materjalide uurimine on pakkunud viimastel aastakümnetel teadlastele suurt huvi, sest nanomeetriliste mõõtmetega objektidel ilmnevad materjalide uued ja erakordsed omadused. Erilise huvi all on ühedimensionaalsed nanostruktuurid (1D NS), mis omavad potentsiaalselt väga palju erinevaid rakendusi. Näiteks on uuritud hõbe-nanotraadide kasutamist lainejuhtides [1], kütuseelementides [2] ning elektrit juhtivates ja läbipaistvates kiledes (TCF–*transparent conductive films*) [3].

Tänu heale elektrijuhtivusele ja optilistele omadustele on hõbe-nanotraadid sobivaks alternatiiviks indium-tina-oksiidile (ITO), mida kasutatakse laialdaselt mitmesugustes rakendustes TCF-e materjalina [3]. Lisaks on hõbe-nanotraadid ITO-st mehaaniliselt vastupidavamad, mis on näiteks tähtis painduvate ekraanide puhul. Hõbe-nanotraadi kasutamise puuduseks on see, et nad aja jooksul vananevad. Üks võimalus vananemist pidurdada on katta hõbe-nanotraatidest valmistatud kile kaitsva SiO<sub>2</sub> või TiO<sub>2</sub> kihiga, luues nii heterogeene tuum-kest struktuur [4,5]. Nanotraatide katmiseks saab kasutada lihtsat sool-geel meetodit. Lisaks võiks oletada, et nanotraadi katmine SiO<sub>2</sub> kihiga parandab selle mehaanilisi omadusi.

Heterogeensed tuum-kest nanotraadid on atraktiivsed uurimisobjektid, sest erinevaid materjale omavahel kombineerides on võimalik parendada või luua täiesti uute omadustega struktuure [6–15]. Selliste heterogeensete nanostruktuuride mehaanilisi omadusi on siiani vähe uuritud ja antud valdkonnas on avaldatud vaid üksikud teoreetilised tööd [16,17]. Autorile teadaolevalt pole avaldatud ühtegi publikatsiooni, mis käsitleks tuum-kest nanotraatide mehaaniliste omaduste eksperimentaalset uurimist.

1D NS-e mehaaniliste omaduste uurimiseks kasutatakse peamiselt nelja meetodit: tõmbekatse [18], nanotorke katse [19], resonantsmeetod [20] ja paindekatsed [21]. Nanotraatide mehaaniliste omaduste uurimiseks on konsooltala paindekatsed üks parimaid, sest see simuleerib paljudes erinevates rakendustes toimuvat pidevat nanotraatide painutamist. Kuni viimase ajani on 1D NS-e mehaaniliste omaduste eksperimentaalseks uurimiseks kasutatud peamiselt aatomjõumikroskoopi (AFM–*atomic force microscope*), millel puudub võimalus eksperimendi reaaliajaliseks jälgimiseks. Nimelt kasutatakse AFM-is kujutise moodustamiseks ja manipuleerimiseks sama sondi. Seetõttu eelistatakse nanomanipulatsioonisüsteeme, mis on kohandatud kasutamiseks skaneerivas (SEM–*scanning electron microscope*) või läbivalgustavas elektronmikroskoobis (TEM–*transmission electron microscope*).

Käesoleva magistritöö eesmärgiks oli eksperimentaalselt uurida, kuidas erinevate materjalide kombineerimine üheks tuum-kest heterostruktuuriks mõjutab nende mehaanilisi omadusi. Selleks sünteesiti vastavad struktuurid ning SEM-i jaoks kohandatud nanomanipulatsioonisüsteemi abil viidi läbi konsooltala paindekatsed struktuuride mehaanilise käitumise uurimiseks. Katseandmete analüüsi tulemusena arvutati Youngi mooduli väärtused ja pingete jaotus materjalis, kasutades selleks elastse tala teooriat [22].

Uurimustöö esimeses osas, teises peatükis, antakse kasutatud kirjanduse põhjal ülevaade uuritud materjalidest, mehaaniliste omadustega seotud põhimõistetest ning 1D NS-e mehaaniliste omaduste uurimismeetoditest. Kolmandas peatükis antakse ülevaade tuum-kest struktuuride sünteesimeetodist ja karakteriseerimisest ning kirjeldatakse nanotraatide mehaaniliste omaduste määramiseks kasutatud seadmeid ja Youngi mooduli arvutamiseks rakendatud meetodeid. Neljandas peatükis esitatakse peamised tulemused ja viiakse läbi tulemuste analüüs.

## 2. KIRJANDUSE ÜLEVAADE

### 2.1. Ühedimensionaalsed nanostruktuurid

Tavaliselt klassifitseeritakse nanostruktuursed materjalid 0-, 1-, 2-, 3-dimensionaalseteks, vastavalt sellele, mitu objekti mõõdet on suuremad kui 100 nm. Samas avalduvad materjali uudsed omadused juba siis, kui objektide mõõtmed on alla 1  $\mu\text{m}$ . Sellepärast loetakse nanotehnoloogias nanostruktuurseteks materjalideks struktuure, mille omadused muutuvad märgatavalt nende mõõtmete vähendamisel alla 1  $\mu\text{m}$  [23].

Pindala ja ruumala suhte suurenemine, pinna-aatomite arvu kasv, ainuomane elektronseisundite tihedus, defektide kontsentratsioon ja jaotus ning foononite unikaalne käitumine on vaid mõned põhjused, miks 1D NS-e mehaanilised, keemilised, elektrilised, magnetilised, optilised ja soojuslikud omadused erinevad samadest materjalidest valmistatud makroskoopilises objektide omadustest. Uudsete omaduste ja iseloomulike mõõtmete tõttu omavad 1D NS potentsiaalselt laia kasutust näiteks komposiitmaterjalides [24], väljatransistorides [25], p-n siirdega diodides [26], ultraviolet-detektorites [27], valgusdiodides [28], nanolaserites [29], päikeseelementides [30], keemilistes sensorites [31], biosensorites [32] jne. 1D NS võib vastavalt geomeetria jagada nanotorudeks, nanofiibriteks, nanotraatideks, nanovarrasteks (*nanorods*) jne.

Nanotraadid on 1D NS, mille pikkuse ja diameetri suhe on suurem kui 10. Nanotraatide kujust ja mõõtmetest tulenevalt leiavad nad ka potentsiaalselt laialdast kasutust rakendustes, kus on oluline nanostruktuuride elektrijuhtivus. Näiteks on uuritud üksikute nanotraatide kasutamist väljatransistorides [25] või nanolülitites [33]. Samas on nanotraadid võrreldes makroobjektidega palju elastsemad, mistõttu on neid võimalik suuremal määral deformeerida, ilma et materjali sisse tekiks pragusid või et nanotraat murduks. Seetõttu võiksid nanotraate leida kasutust komposiitmaterjalides [34].

#### 2.1.1. Hõbe-nanotraadid

Tänu iseloomulikele mõõtmetele, suurele eripindalale ning elektrilistele, magnetilistele, optilistele ja keemilistele omadustele võiksid metalsed nanotraadid leida potentsiaalset rakendust näiteks sensorites [35], optilistes rakendustes [1], nanoelektronikas [36], magnetmäludes [37], TCF-s [3] ja kütuseelementides [38]. Üheks huvitavamaks ja laialdasemalt uuritud metalseks nanotraadiks on hõbe-nanotraat.

Kõige enam on uuritud hõbe-nanotraatide võimalikku kasutamist TCF-e materjalina, mis omakorda leiaks kasutust elektroodidena näiteks vedelkristallkuvarites, puutetundlikes ekraanides, päikesepatareides ja painduvates ekraanides. Siiani on levinuimaks TCF-e materjaliks hea elektrijuhtivuse ja optiliste omadustega ITO. ITO-st valmistatud TFC-e puuduseks on pragunemine nende painutamisel, mistõttu ei saa ITO elektroode kasutada näiteks painduvate ekraanide valmistamiseks. Hõbe-nanotraatidest valmistatud TFC oleksid sobivaks alternatiiviks ITO-le, sest hõbedal on metallidest kõige parem elektrijuhtivus. On näidatud, et hõbe-nanotraatidest valmistatud elektrit juhtiv kile laseb läbi kuni 75% talle suunatud valgusest. Sellisel juhul oli kile pindtakistus  $175 \Omega/\text{sq}$ . Lisaks taluvad hõbe-nanotraatidest valmistatud TCF-d elektrijuhtivust kaotamata sadu painutustsükleid [3].

Hõbe-nanotraadid võiks leida kasutust ka optilistes rakendustes. Nähtava ja lähi-infrapuna valguse sidumine hõbe-nanotraatide pinnaplasmonitega võimaldab optilisi välju koondada valguspikkusest väiksema diameetriga nanotraatide sisemusse. Võrreldes hetkel kasutuses olevate optiliste skeemidega, võimaldab selline optiline efekt valmistada kulla- ja hõbe-nanotraatidest palju väiksemaid nanofotoonilisi seadmeid, näiteks lainejuhte [1].

Eelnevale lisaks on uuritud hõbe-nanotraate katalüsaatorina leeliselistes kütuseelementides. Senini on leeliseliste kütuseelementide piiravaks teguriks hapniku redutseerimise kiirus katoodil. Üks võimalus hapniku redutseerimise kiirust tõsta on kasutada hõbe-nanotraate. Kostowskyj *et al.* on näiteks demonstreerinud, et hõbe-nanotraatidest, süsiniknanotorudest (CNT–*carbon nanotubes*) ja polütetrafluoroetüleenist valmistatud katoodi hapniku redutseerimise kiirus suureneb märgatavalt hõbe-nanotraatide kontsentratsiooni kasvamisega [2].

### 2.1.2. Räni-nanotorud

Räni-nanotorud on äratanud suurt huvi, sest räni-nanotorud on biosobivad ja fotoluminesseeruvad. Lisaks on võimalik kasutada nii torude sise- kui ka välispindu ning toru pindasid on lihtne keemiliselt modifitseerida. Räni-nanotorud leiavad potentsiaalset kasutust näiteks biokatalüsaatorites ja bioeraldajates [39], DNA detektorites [40] ning sensorites ja luminescentsseadmetes [41].

Nanotorud on biomeditsiinilistes rakendustes alternatiivseks materjaliks sfäärilistele nanoosakestele, sest nanotorude sisemust saab täita erinevate bioloogiliste ainetega alates väikestest molekulidest kuni suurte proteiinideni. Räni-nanotorude peamised eelised on nende valmistamise lihtsus, võimalus sünteesi läbi viia vesilahuses ning võimalus siduda erinevad

funktsionaalsed rühmad toru pinnale. Funktsionaliseeritud räni-nanotorude üks võimalik rakendus on näiteks lahusest molekulide eraldamine [39].

Viimasel ajal on uuritud nanomaterjalide kasutamist kindlate DNA ahelate detekteerimiseks, sest ahela ühendumisel nanomaterjaliga muutub nanomaterjalilt saadav optiline signaal. Liu *et al.* kombineerisid omavahel räni-nanotorud ja kvantpunktid ning funktsionaliseerisid need DNA üksikahelaga. Selle tulemusena moodustati nanosonde, mille abil saab lihtsasti, kiiresti ja selektiivselt määrata erinevaid DNA ahelaid [40].

Räni-nanotorusid on uuritud optiliste sensorite ja luminescentsdiodide rakendustes, sest räni-nanotorudele on iseloomulik tugev ja stabiilne luminescents nii lahuses kui ka tahkel kujul. Lisades räni-nanotorudele värvaine molekule, on võimalik nanotorude luminescentsomadusi veelgi võimendada. Han *et al.* valmistasid värvainemolekule sisaldavaid räni-nanotorusid ning täheldasid nanotorude uudsete optiliste omaduste ilmingut. Nimelt muutub räni-nanotorude fotoluminescentsi spekter, kui nad viia etanooli lahusesse. Samuti sõltub fotoluminescentsi spekter kasutatud värvaine molekulidest [41].

### **2.1.3. Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid**

Üks võimalus parandada 1D NS-e omadusi on luua kahest erinevast materjalist moodustuv tuum-kest struktuur. Lisaks kaitseb selline heterostruktuur tuumaks olevat nanotraati keskkonnamõjude, näiteks oksüdeerumise ja korrosiooni eest. Mitmed uuringud on näidanud, et tuum-kest nanotraatidel avalduvad unikaalsed keemilised [6], elektrilised [7], optilised [8], magnetilised [9], termilised [10] ja mehaanilised [11] omadused. Tuum-kest nanotraadid võiksid leida rakendust näiteks elektroonikas [12], optikas [13], meditsiinis [14], katalüsaatorites [6] ja sensorites [15]. Hõbe-nanotraatide omaduste tõttu on üheks huvipakkuvamaks tuum-kest nanostruktuuriks Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid [4].

#### **Sünteesimeetodid**

Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide valmistamine viiakse enamasti läbi kahes etapis – esmalt sünteesitakse tuuma moodustav nanotraat ja seejärel kaetakse saadud nanotraat SiO<sub>2</sub> kihiga. Hõbe-nanotraatidest tuuma sünteesimiseks kasutatakse peamiselt võrestikupõhist (*template*) meetodit, polüooli meetodit või hõbedast lähteaine redutseerimist [42].

Võrestikupõhine meetod kasutab võrestikke, mis koosnevad väikestest pooridest või tühimikest. Nanotraatide sünteesimiseks täidetakse alates paari nanomeetrise läbimõõduga poorid hõbedaga. Võrestikena kasutatakse peamiselt anodeeritud alumiiniumit, 1D NS-e,

biomolekule ja ioonsöövitatud polümeere. Materjali sadestamiseks pooridesse kasutatakse enamasti elektrokeemilist- või aursadestamist ning võrestik eemaldatakse näiteks happelahuse abil. Meetodi puudused on võrestiku valmistamise ja eemaldamise keerukus ja saadud nanotraatide madal kvaliteet. Võrestikupõhist meetodit on kasutatud näiteks hõbe- ja kullananoatraatide valmistamiseks, mis hiljem kaeti sool-geel meetodil SiO<sub>2</sub> kihiga [43]. Võrestikupõhist meetodit võib kasutada ka räni-nanotorude valmistamiseks, mida omakorda saab kasutada võrestikena metalsete nanotraatide sünteesimiseks [44].

Polüoolimeetodi korral sünteesitakse esmalt plaatina nanoosakesed, redutseerides neid näiteks 160 °C juures etüleenglükoosi abil platinakloriidi. Redutseerumise tulemusena moodustunud plaatina nanoosakesed on algosakesteks (*seed*) edasisele hõbeda heterogeensele nukleatsioonile ja kasvamisele. Hõbe-nanotraatide kasvatamiseks võib lahuses redutseerida etüleenglükoosi abil hõbenitraati. Ühtlase nanotraadi kasvu saavutamiseks lisatakse lahusesse polüvinüülpirrolidooni. Saadud nanotraadid on kaksikkristalsed (*twinned*) ning disperseeruvad erinevates lahustes ilma pindaktiivsete ainete lisamiseta [4].

Hõbeda lähteaine keemilise redutseerimise meetod, milles kasutatakse katteainena (*capping reagent*) peamiselt tsetüültrimetüülammooniumbromiidi, lahendab peamised võrestikupõhise meetodi puudujäägid. Hõbeda lähteaine keemilisel redutseerimisel on võimalik sünteesida anisotroopseid hõbe-nanotraate, mis lahuses ei agregeeru. Katteainet kasutades saab kontrollida kristallstruktuuri kasvu nukleatsioonil, valmistades nii näiteks 5 kaksikkristalliga pentagonaalseid hõbe-nanotraate [45].

Sünteesitud hõbe-nanotraatide katmiseks SiO<sub>2</sub> kihiga kasutatakse peamiselt sool-geel tehnoloogia põhinevat Stöberi meetodit [4,43,46]. Stöberi meetod ei vaja vahekihi kandmist hõbe-nanotraatidele, vaid võimaldab katta metaliseid nanostruktuure vahetult SiO<sub>2</sub> kihiga. Katmiseks viiakse hõbe-nanotraadid propanooli vesilahusesse, SiO<sub>2</sub> kest moodustub tetraetüül ortosilikaadi (TEOS) hüdrolüüsil ja hilisemal ränioksiid sadestub hõbeda pinnale. Protsessi kiirendamiseks lisatakse ammoniaaki. Tulemuseks on ühtlase SiO<sub>2</sub> kihiga kaetud Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid, mille kestade paksust on võimalik kontrollida reaktsiooni aega ja/või lähteainete lahuse kontsentratsiooni muutes.

## **Omadused ja rakendused**

Hõbe-nanotraatide katmine SiO<sub>2</sub> kihiga kaitseb tuuma väliskeskkonna mõjude eest ja laiendab nii hõbe-nanotraatide rakendusvõimalusi. Lisaks võib Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest struktuuri moodustamine parandada hõbe-nanotraadi optilisi, mehaanilisi ja plasmoonseid omadusi. Ag-

SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid võiksid leida potentsiaalselt kasutust näiteks ühenduskaablitena nanoelektronsetes seadmetes [4], alustena pindvõimendatud Raman spektroskoopia seadmetes [47] ja bioanalüütilistes rakendustes [43].

Peamiselt kasutatakse oksiidse materjaliga kaetud hõbe-nanotraate isoleeritud nanokaablite valmistamiseks, mida on seejärel võimalik rakendada näiteks ühendustena nanoelektronika seadmetes [4]. Võib ka oletada, et oksiidikiht muudab nanotraadid mehaaniliselt vastupidavamaks, mis on tähtis mitmes hõbe-nanotraatide rakenduses. Näiteks on suurenenud mehaaniline tugevus soovitud omadus painduvates ekraanides, kus hõbe-nanotraatidest valmistatud TCE peavad vastu pidama pidevale painutamisele.

Viimasel ajal on suurenenud huvi pindvõimendatud Raman spektroskoopia aluste vastu. Tavaliselt kasutatakse Raman spektroskoopia alustena kulla ja hõbeda nanostruktuure. Detekteeritava signaali tugevust võiks võimendada 1D NS-e kasutamine. Hunyadi Murph *et al.* leidsid, et signaali võimendamiseks ja ühtlasi ka nanotraatide kaitsmiseks võib nanotraate näiteks modifitseeritud Stöberi sool-geel meetodit abil katta osaliselt või täielikult SiO<sub>2</sub> kestaga. Selliste aluste mõõtmisel tähendati, et võrreldes täielikult kaetud nanotraatidega on osaliselt SiO<sub>2</sub> kihiga kaetud nanotraatidelt mõõdetud signaal isegi võimsam. Selliseid osaliselt kaetud Ag-SiO<sub>2</sub> nanostruktuure võib kasutada näiteks sensorikas või bioloogias rakkude kujutamiseks ja märgistamiseks [47].

Bioanalüütilistes rakendustes on kasutatud ka hõbe-kulla-kihtstruktuuriga nanotraate. Selliste nanotraatide külge on võimalik kinnitada DNA oligonukleotiide ning seejärel kasutada nanotraate sondina. Probleemiks on hõbe-kulla-kihtstruktuuriga nanotraatide kasutamine erinevates lahustes, sest aja jooksul nanotraadi hõbedast osa oksüdeerub. SiO<sub>2</sub> kihiga katmine võimaldab hõbe-kulla-kihtstruktuure kaitsta väliskeskkonna ja erinevate elektromagnetiliste mõjude eest, vähendamata nanotraatide optilisi omadusi [43].

## 2.2. Ühedimensionaalsete nanostruktuuride mehaanilised omadused

Mitmesugustes rakendustes võivad 1D NS-ele mõjuda mehaanilised pinged. Mõjunud pinged võivad omakorda põhjustada jäädavat deformatsiooni, mistõttu ei pruugi 1D NS-est valmistatud seadmed seejärel enam töötada. Seetõttu on oluline uurida üksikute nanostruktuuride mehaanilisi omadusi.

Mehaaniliste omaduste määramiseks rakendatakse uuritavale objektile jõudu, mis põhjustab selles deformatsiooni ning mis võib lõppeda objekti purunemisega. Deformatsioon võib olla oma iseloomult nii plastne kui ka elastne. Materjalide mehaanilised omadused

sõltuvad objekti keemilisest koostisest, struktuurist, temperatuurist, valmistamistehnoloogiast, järeltöötlustest ja mõjuva koormuse iseloomust. Nanomõõtmeliste materjalide omadusi mõjutavad kõige enam defektid, terad (*grain*) ning nende piirid ja pinna-aatomite osakaal materjalis. Järgnevalt antakse ülevaade materjali deformatsiooniga seotud mõistetest ning 1D NS-e mehaaniliste omaduste määramisest eksperimentaalsete ja teoreetiliste meetodite abil.

### 2.2.1. Materjalide deformatsioon [48,49]

#### Suhteline deformatsioon

Materjali mehaaniliste omaduste määramiseks mõjutatakse uuritavat objekti jõuga, mis põhjustab objekti deformatsiooni. Kuigi enamasti loetakse pideva keskkonna mehaanikas tahked kehad jäigaks, siis jõu rakendamisel deformeeruvad vähesel määral kõik kehad. Deformatsioon põhjustab keha punktide ümberpaigutamise ruumis, mida kirjeldab nihkevektor  $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ . Nihkevektor sõltub punkti alg- ja lõppvektorist  $\mathbf{x}_i$  ja  $\mathbf{x}_f$  ning vaadeldava aja hetkest  $t$ . Nihkevektori abil võime leida kõik punktid deformeeritud kehas, teades nende punktide asukohta deformeerimata kehas:

$$\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \mathbf{x}_i(x_{f1}, x_{f2}, x_{f3}, t_f) - \mathbf{x}_i(x_{i1}, x_{i2}, x_{i3}, t_i). \quad (1)$$

Vaatleme lõpmatult väikest nihet  $d\mathbf{u}$ :

$$d\mathbf{u} = d\mathbf{x}_i \cdot \nabla \mathbf{u} \text{ või } d\mathbf{u} = \nabla \mathbf{u}^T \cdot d\mathbf{x}_i. \quad (2)$$

Eelnevale tuginedes võib ükskõik millise punkti asukohta deformeeritud kehas avaldada järgmiselt:

$$d\mathbf{x}_f = d\mathbf{x}_i + d\mathbf{u} = d\mathbf{x}_i \cdot \left( \underline{\underline{\mathbf{E}}} + \nabla \mathbf{u} \right). \quad (3)$$

Korrutades mõlemad pooled läbi  $d\mathbf{x}_f$ -ga saame:

$$\begin{aligned} d\mathbf{x}_f \cdot d\mathbf{x}_f &= d\mathbf{x}_i \cdot \left( \underline{\underline{\mathbf{E}}} + \nabla \mathbf{u} \right) \cdot \left( \underline{\underline{\mathbf{E}}} + \nabla \mathbf{u}^T \right) \cdot d\mathbf{x}_i = \\ &= d\mathbf{x}_i \cdot \left( \underline{\underline{\mathbf{E}}} + \nabla \mathbf{u} + \nabla \mathbf{u}^T + \nabla \mathbf{u} \cdot \nabla \mathbf{u}^T \right) d\mathbf{x}_i = \\ &= d\mathbf{x}_i \cdot \left( \underline{\underline{\mathbf{E}}} + 2 \underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}} \right) \cdot d\mathbf{x}_i. \end{aligned} \quad (4)$$

Valemis (4) nimetatakse  $\underline{\underline{\boldsymbol{\varepsilon}}}$  suhtelise deformatsiooni tensoriks, mille diagonaalkomponendid kirjeldavad deformeeritud keha pikkuse suhtelist muutust ja mittediagonaalsed nihet.

## Pinge

Nagu eelnevalt mainitud, põhjustab deformatsiooni ja seeläbi keha pikkuse suhtelist muutust kehale rakendatud jõud. Vaatleme keha lõpmatult väikest pindala  $dS$ , mida iseloomustab tasandi normaalvektor  $\mathbf{n}$ . Sellele pinnale mõjuvate jõudude summat võib kirjeldada pingevektoriga  $\mathbf{t}$ . Pinnanormaali  $\mathbf{n}$  ja pingevektorit  $\mathbf{t}$  seob omavahel teist järku tensor  $\underline{\underline{\sigma}}$ , mida nimetatakse pingetensoriks (valem (5)). Tensori diagonaalkomponente nimetatakse normaalpingeteks ning mittediagonaalseid komponente nihkepingeteks. Teades kehale mõjuva pingetensori komponentide väärtuseid, võime leida pinna igale punktile mõjuva jõu.

$$\mathbf{t} = \underline{\underline{\sigma}} \cdot \mathbf{n}. \quad (5)$$

## Elastne deformatsioon

Uurides tõmbekatse käigus tahkete kehade suhtelise deformatsiooni sõltuvust neile rakendatud pingest, avaldub deformatsioonil kolm iseloomuliku piirkonda (joonis 1). Väikeste pingete korral, kui suhteline deformatsioon on võrdeline avaldatud pinge suurusega ning koormise eemaldamisel taastub keha kuju, on tegemist elastse deformatsiooniga. Elastne deformatsioon on enamasti seotud aatomite vaheliste sidemete pikenemisega. Elastse piirkonna lineaarset käitumist kirjeldab Hooki seadus, mis seob omavahel pinge- ja suhtelise deformatsiooni tensorid neljandat järku elastsete koefitsientide tensoriga  $\underline{\underline{C}}$ :

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{C}} \cdot \underline{\underline{\epsilon}}. \quad (6)$$

Kuna pinge- ja suhtelise deformatsiooni tensorid on sümmeetrilised, on 81 komponendist sõltumatud vaid 21. Eeldades, et uuritav keha on isotroopne, jääb alles vaid 2 komponenti, mida nimetatakse Lamé konstantideks:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \lambda \text{tr}(\underline{\underline{\epsilon}}) \mathbf{E} + 2\mu \underline{\underline{\epsilon}}, \quad (7)$$

kus  $\lambda$  ja  $\mu$  on Lamé konstandid ja  $\text{tr}(\underline{\underline{\epsilon}})$  pingetensori jälg. Lamé konstantide abil on võimalik leida erinevaid isotroopset materjali iseloomustavaid elastseid suuruseid – jäikusmoodul ( $G$ ), Poissoni suhe ( $\nu$ ), Youngi moodul ( $E$ ) ja mahtkokkusurutavustegur ( $K$ ):

$$G = \mu, \quad (8)$$

$$\nu = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}, \quad (9)$$

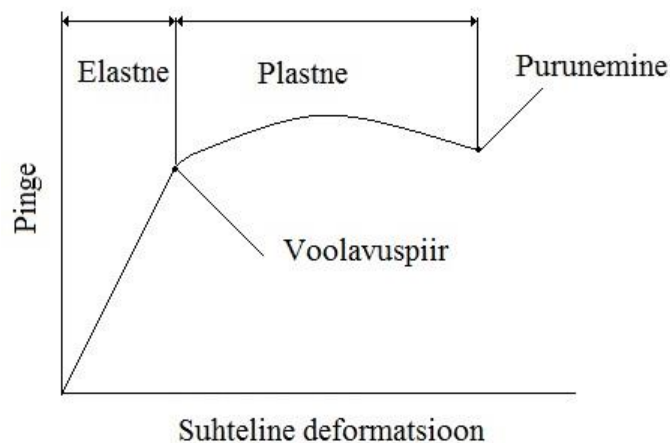
$$E = \frac{\lambda + \mu}{\mu(3\lambda + 2\mu)}. \quad (10)$$

$$K = \lambda + \frac{2}{3}\mu. \quad (11)$$

## Plastne deformatsioon

Suurendades mehaanilist pinget teatud piirväärtuseni, ei taastu koormise eemaldamisel enam keha algne kuju ja toimub materjali jääv deformatsioon. Sellist materjali käitumist nimetatakse plastseks deformatsiooniks. Pinge väärtust, mille korral elastne deformatsioon muutub plastseks, nimetatakse voolavuspiiriks. Kui plastses piirkonnas pinge suureneb (joonis 1), toimub materjali kõvastumine. Vastupidisel juhul on materjal ideaalselt plastne. Edasisel deformatsioonil vajaliku jõu väärtus väheneb, kuigi pinge suureneb. Seda põhjustab keha ahenemine ehk katsekeha teatud piirkonda tekib nn. „kael“, mistõttu keha ristlõige väheneb. Plastne deformatsioon on seotud lineaarsete defektide liikumisega materjalis.

Plastse deformatsiooniga avalduvad mitmesugused materjalide omadused – kõvadus, tugevus ja sitkus. Kõvadus iseloomustab keha vastupanu plastsele deformatsioonile. Materjali suutlikkust taluda rakendatud pingeid, nimetatakse materjali tugevuseks. Sitkus on plastset deformeeritud keha omadus osutada vastupanu murdumisele.



Joonis 1. Suhtelise deformatsiooni sõltuvus rakendatud pingest.

## Purunemine

Kehale mõjuva jõu suurendamisel järgneb plastsele deformatsioonile materjali purunemine. Materjalide purunemine saab alguse prao tekkimisest ning selle levimisest läbi materjali.

Tahkete materjalide puhul võib eristada habrast ja sitket purunemist. Hapra purunemise korral puudub eelnev märgatav deformatsioon ja pragunemine toimub mööda madala energiaga kristallograafilist tasandit. Sitke purunemise korral aga toimub enne pragude tekkimist plastne deformatsioon ja „kaela“ moodustumine.

### **2.2.2. Eksperimentaalsed meetodid 1D NS-e mehaaniliste omaduste määramiseks**

Eksperimentaalsed meetodid 1D NS-e mehaaniliste omaduste mõõtmiseks võib jagada neljaks: tõmbekatse, nanotorke katse (*nanoidentation*), resonantsmeetod ja paindekate [50,51]. Meetodi valik sõltub peamiselt uuritava objekti kujust, materjalist ja mõõtmetest.

### **1D NS-e mehaaniliste omaduste määramisega seotud probleemid [50,51]**

1D NS-e mehaaniliste omaduste mõõtmised on seotud enamasti nelja põhilise probleemiga: uuritava objekti paigutamine ja liigutamine, uuritavale objektile rakendatava jõu mõõtmine, eksperimendi visualiseerimine ja saadud tulemuste interpreteerimine. Loetletud probleemide peamiseks põhjuseks on objektide mõõtmised, mistõttu tuleb 1D NS-e mehaaniliste omaduste uurimiseks välja töötada uusi meetodeid.

Mõõtmiste läbiviimiseks tuleb esmalt asetada nanomõõtmeline objekt aluspinnale või kinnitada mõõteseadme külge. Selleks võib näiteks tilgutada objekte sisaldavat lahust aluspinnale, mille tulemusena jäävad suure tõenäosusega mõned katseobjektid mõõtmiste läbiviimiseks sobivasse asendisse. Levinud on ka nanomanipulaatorite kasutamine, mille abil saab liigutada üksikuid objekte nanomeetrilise täpsusega soovitud kohta ning seejärel kinnitada need elektron- või ionkiirsadestamise abil mõõtesüsteemi külge. Võimalusel võib ka katseobjekte sünteesida mõõtmiste läbiviimiseks mõeldud aluspinnale.

1D NS-e mehaaniliste omaduste mõõtmisteks rakendatav jõud jääb nende mõõtmete tõttu nanonjuutoni suurusjärku. Makroskoopiliste objektide mehaaniliste omaduste uurimiseks kasutatavad seadmed pole võimelised nii väikeseid jõudusid registreerima. Seetõttu tuleb leida alternatiivseid meetodeid nanomõõtmeliste objektidele rakendatava jõu hindamiseks. Selleks võib kasutada näiteks AFM-i teraviku konsooli painde mõõtmist või elektromehaanilistel mikrosüsteemidel põhinevad jõusensoreid.

1D NS-e mehaaniliste omaduste mõõtmiste läbiviimiseks on neid vaja visuaalselt karakteriseerida. Üks levinumaid vahendeid, mis võimaldab nii objektide karakteriseerimist kui ka jõu mõõtmist, on AFM. Samas on AFM-i miinuseks see, et mõlemat ülesannet pole võimalik samaaegselt teostada. Samuti ei võimalda AFM jälgida reaajas toimuvaid

protsesse, mis võib olla äärmiselt vajalik materjali mehaanilise käitumise mõistmiseks. Lisaks eeldavad mõned mõõtemetodid pragude tekke ja arengu ning plastse deformatsiooni jälgimist või nanomanipulaatorite reaalsajalist liigutamist. Seetõttu on soovituslik paigutada mõõteseade SEM-i või TEM-i sisse. Elektronmikroskoopia puuduseks on elektronkiire mõjul uuritava objekti võimalik kahjustamine ja struktuuri muutmine. Samuti ei saa elektronmikroskoopia abil uurida mittejuhtivaid objekte, sest nende pinnale koguneb staatiline laeng.

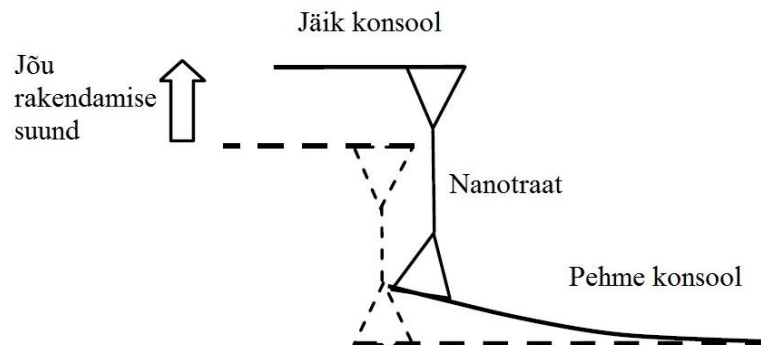
1D NS-e mehaaniliste omaduste määramist ei muuda keeruliseks ainult eksperimentaalsed probleemid. Mõõdetud tulemuste korrektne interpreteerimine võib mõnede meetodite ja struktuuride puhul olla äärmiselt keeruline. Näiteks, kolme punkti paindekatsel läbi viies võib lisaks puhtale painutamisele nanomanipulaatori teravik objekti lokaalselt deformeerida. Aluspinna peal läbi viidud paindekatsel tuleb aga arvestada objekti ja aluspinna vahelist hõõrdejõudu. Nanotorke katseid tehes on näiteks vaja arvestada aluspinna omadusi, AFM-i teraviku kuju ja konsooli jäikusteguri väärtuse hajuvust, objekti kuju, objekti ja teraviku nakkuvust jne. Samuti kasutatakse nanotorke meetodil Youngi mooduli määramiseks analüütilisi valemeid ja mudeleid, mis kõigi eksperimentaalsete objektide puhul ei pruugi anda õigeid tulemusi. Näiteks nanotorude puhul on olemas analüütilised mudelid vaid õhukese seinaga torude jaoks [52].

## **Tõmbekatsed**

Tõmbekatsed on väga levinud meetod makroskoopiliste mõõtmega materjalide elastsete, plastsete ja tugevusomaduste mõõtmiseks. Tõmbekatsed viiakse läbi järgnevalt: objekt kinnitatakse mõlemast otsast tõmbemasina külge ning seejärel katsekeha deformeeritakse, avaldades talle teljesuunalist jõudu. Tõmbekatsed tulemusena saadakse pinge ja suhtelise deformatsiooni omavahelise sõltuvuse kõver, mille lineaarse osa tõusust määratakse Youngi mooduli väärtus. Objekti katki venitamiseks rakendatava maksimaalse jõu kaudu saab määrata materjali tugevuse.

Nanomõõtmeliste katsekehade tõmbekatsed põhimõtteskeem on ära toodud joonisel 2. Esmalt kinnitatakse objekt elektron- või ionikiirsadestamise abil kahe AFM-i konsooli külge, millest üks on nn. „pehme“ ning toimib jõumõõtjana. Objektile rakendatav jõud arvutatakse konsooli paindest ja selle jäikustegurist. Teine konsool on jäik, mistõttu võib seda asendada ka nanomanipulaatori külge kinnitatud teravikuga. Deformatsiooni määramiseks viiakse katse

läbi SEM-is või TEM-is. Tõmbekatset on kasutatud näiteks CNT-e [18], hõbe-nanotraatide [53] ja süsiniknanofiibrite [54] mehaaniliste omaduste määramiseks.



Joonis 2. Tõmbekatse skeem kahe AFM-i konsooliga.

### Nanotorke katse

Nanotorke katse käigus „torgitakse“ uuritavat objekti teravikuga ja materjali mehaanilised omadused määratakse torkimisel rakendatud jõust, torkimise sügavusest ning teraviku omadustest vastavalt valemile (12). Nanotorke katse võib jagada elastseks ja elastseks-plastseks. Nanotorke katse eeliseks on see, et selline meetod ei nõua erilist objekti ettevalmistamist ega mõõtmisele eelnevat manipuleerimist. Samas on saadud andmeid keeruline interpreteerida ning sellepärast kasutatakse nanotorke katset põhiliselt erinevate materjalide kõvaduse määramiseks ja omavaheliseks võrdlemiseks.

$$S = 2\beta \sqrt{\frac{A}{\pi} E_r}, \quad (12)$$

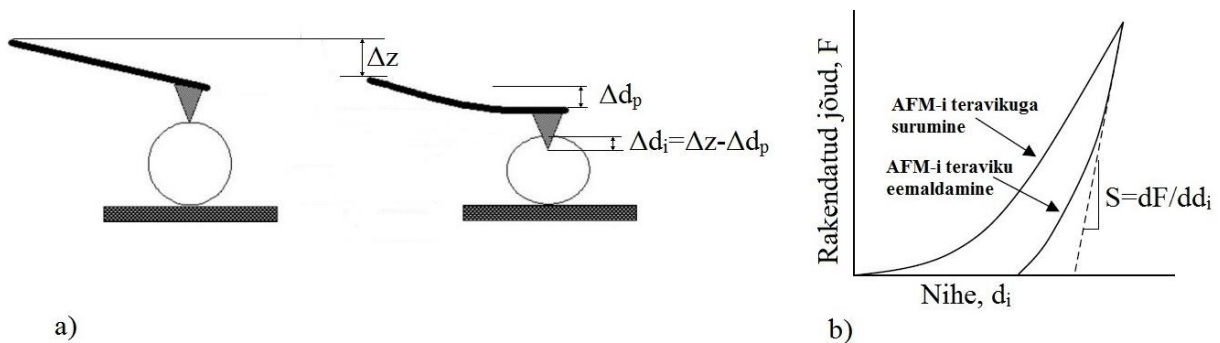
kus

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}. \quad (13)$$

A on torke pindala,  $\beta$  on konstant, E ja  $\nu$  uuritava aine Youngi moodul ning Poissoni suhe,  $E_i$  ja  $\nu_i$  teraviku Youngi moodul ning Poissoni suhe.

Nanotorke katsed viiakse enamasti läbi AFM-is, sest AFM-i teraviku abil (mille raadius on objekti läbimõõduga võrdne või sellest väiksem) on võimalik 1D NS-ela teha torkimisjälgi. AFM-i konsooli painde järgi arvutatakse rakendatud jõud ja teravikku liigutavate piesosensorite abil registreeritakse AFM-i sondi liikumine. Torkesügavus arvutatakse konsooli painde lahutamisel registreeritud AFM-i sondi liikumisest. Kasutatava AFM-i teraviku materjali valik sõltub uuritavast objektist. Nanotorke katset on kasutatud näiteks

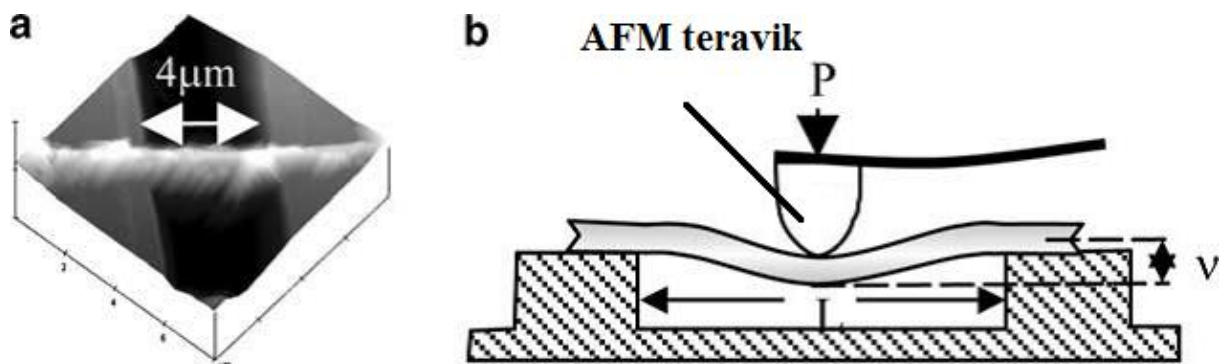
hõbe-nanotraatide [19], polüakrüülnitriil nanofiibrite [55] ja mitmeseinaliste CNT-e [56] mehaaniliste omaduste mõõtmiseks.



Joonis 3. Nanotorke katse põhimõtteskeem (a) ja nanotorke katse käigus mõõdetud jõu sõltuvus torke sügavusest (b).

### Paindekatse

Paindekatsete võib jagada kolme punkti paindekatseks ja ühest otsast fikseeritud tala paindekatseks. Kolme punkti paindekatse eksperimentaalne skeem on toodud joonisel 4b. Kolme punkti paindekatse korral asetatakse 1D NS-e sisaldav lahus eelnevalt struktureeritud aluspinnale. Struktureeritud aluspinnaks võivad olla näiteks paralleelsed süvendid või ruudukujulised augud. Järgnevalt otsitakse üles nanotraadid, mis asetsevad risti üle süvendi ja painutatakse neid AFM-i teravikuga soovitud suunas.



Joonis 4. AFM-i kujutis risti üle kraavi asetsevast nanofiibrist (a). AFM-i teravikuga kolme punkti paindekatse eksperimentaalne skeem (b) [57].

Objektide pinnale fikseerimiseks piisab tavaliselt objekti ja aluspinna omavahelisest nakkuvusest. Piisava nakkevõime puudumisel fikseeritakse objekt aluspinnale elektron- või ioonkiirsadestamise abil. Materjali elastsed omadused arvutatakse rakendatud jõust ning

objekti paindest vastavalt valemile (14). Kolme punkti paindekatses on näiteks kasutatud üheseinaliste nanotorude [58], polüamiidist nanofiibrite [59] ja kulla-nanotraatide [60] mehaaniliste omaduste mõõtmiseks.

$$E = \frac{PL^3}{192vl} \quad (14)$$

Ühest otsast fikseeritud tala paindekatses seisneb ühest otsast aluspinnale fikseeritud objekti vaba otsa painutamises. Põhimõtteliselt võib painutada ka täies ulatuses aluspinnal asuvat objekti, kuid siis tuleb arvesse võtta aluspinna ja objekti omavahelist nakkuvust, mida on raske määrata [21]. Seetõttu on parem mõõta vabalt seisvaid objekte, mis on aluspinnaga kontaktis vaid ühest otsast [61]. Elastsete omaduste arvutamiseks kasutatakse pideva keskkonna mehaanikat, kus suurt tähtsust omab objekti inertsimoment. Ühest otsast fikseeritud tala paindekatses on kasutatud näiteks indium-arseen-nanotraatide [61], räni-süsinik-nanovarraste ja mitmeseinaliste CNT-e [21] mehaaniliste omaduste uurimiseks.

## Resonantsmeetod

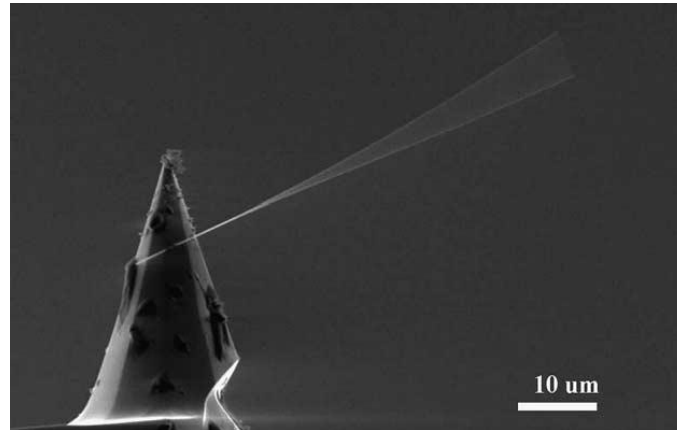
Resonantsmeetod on pealtnäha üks lihtsamaid vahendeid 1D NS-e mehaaniliste omaduste määramiseks. Meetod põhineb esmalt 1D NS-i resonantssagedusel võnkuma panemisel, peale mida on sageduse abil võimalik määrata materjali elastsed omadused. Resonantssagedust ja Youngi moodulit seob järgmine valem:

$$f_1 = \frac{\beta_1^2}{2\pi} \sqrt{\frac{EI}{mL^4}} \quad (15)$$

Mõõtmised viiakse läbi SEM-is või TEM-is, sest meetod eeldab resonantssagedusest põhjustatud võnkumise registreerimist. Meetodi puuduseks on asjaolu, et objekti resonantssagedus on väga kitsas vahemikus ning sellepärast on soovitud sageduse leidmine aeganõudev protsess.

Resonantssageduse tekitamiseks võib kasutada erinevaid meetodeid. Zussman *et al.* [54] kinnitasid näiteks süsiniknanofiibrite paindemooduli määramiseks nanofiibri elektronkiirsadestamise abil AFM-i teraviku külge (joonis 5). AFM-i sond kinnitati aga piesoelektrilise elemendi külge, millele vahelduvat pinget rakendades oli võimalik nanofiibris tekitada mehaaniline resonants. Mitmeseinaliste CNT-e mehaaniliste omaduste uurimiseks aga paigutati nanotorudega kaetud fiiber TEM-i võrele ning resonantsi tekitamiseks rakendati vastaselektroodi ja fiibri vahele vahelduvpinge [20]. Germaanium-nanotraatide elastsete moodulite väärtuste mõõtmiseks kinnitati nanotraadid elektronkiirsadestuse abil samuti TEM-

i võre külge ning resonantsvõnkumine tekitab nanomanipulaatori vahel vahelduvvoolu rakendamise kahe. Selleks liigutatakse üks teravik TEM-i võrega kontakti ja teine nanotraadi lähedale [62].



Joonis 5. SEM-i kujutis AFM-i teraviku külge kinnitatud resonantsagedusel võnkuvast süsiniknanofiibrist [54].

### 2.2.3. 1D NS-e mehaaniliste omaduste modelleerimine

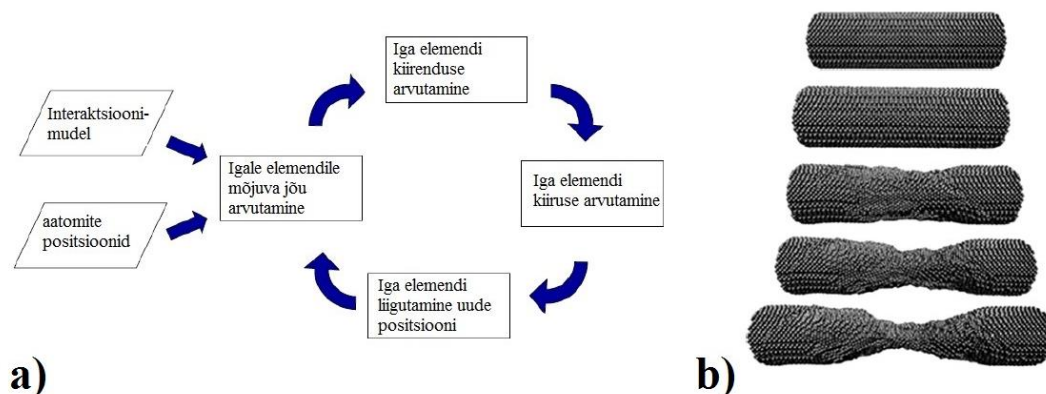
Ajalooliselt alustati 1D NS-e mehaaniliste omaduste uurimist modelleerimise abil, sest eksperimentaalsed meetodid seda siis veel ei võimaldanud. Materjalifüüsikas võib modelleerimise meetodid jaotada kaheks – atomistlikuks ja pideva keskkonna modelleerimise meetodiks. Atomistlik modelleerimise meetod kasutab probleemide lahendamiseks üksikute aatomite omavahelist vastasmõju ja pideva keskkonna modelleerimine klassikalisi pideva keskkonna mehaanika valemiteid. 1D NS-e modelleerimises leiavad kasutust peamiselt kolm meetodit: molekulaardünaamika (MD) meetod, lõplike elementide meetod (FEM–*finite element method*) ja analüütiline meetod.

#### Molekulaardünaamika simulatsioon

Molekulaardünaamika simulatsioon on peamiselt aatomite ja molekulide liikumist kirjeldav arvutisimulatsioon. MD simulatsiooni puhul luuakse mudel reaalsest objektist, kirjeldades sellega kõikide aatomite positsioone ja nende vahel mõjuvaid jõude. Oluline on valida antud süsteemi jaoks õige interaktsioonimudel, mis kirjeldab aatomite ja molekulide vahelisi jõudusid. Interaktsioonimudelid jagunevad aatomitevahelisi interaktsioone ja molekulisiseseid interaktsioone kasutavateks mudeliteks. Interaktsioonimudeli põhjal arvutatakse esmalt igale elemendile mõjuvad jõud, millest leitakse seejärel klassikalistele Newtoni seadustele

tuginedes aatomite ja molekulide kiirendused ja kiirused. Lõpuks arvutatakse iga elemendi uus asukoht. Vastavat arvutuskäiku viiakse läbi senikaua, kuni saavutatakse eelnevalt defineeritud simulatsiooni lõpptingimused (joonis 6a). Oluline on õige integreerimisalgoritmi ja sobiva ajasammu valik, sest isegi väike süstemaatiline viga paljude tsüklite käigus võib viia soovimatu lõpptulemuseni.

Kuna 1D NS sisaldavad väga palju aatomeid (100 nm diameetriga ja 1  $\mu\text{m}$  pikkune nanotraat sisaldab ligikaudu 10 miljardit aatomit), vajab simulatsiooni läbiviimine suurt arvutusjõudlust (näiteks klasterarvutit). Samas võimaldab MD simulatsioon teostada hulgaliselt arvutuslikke eksperimente ning uurida nähtusi, mis avalduvad väga väikese ajavahemiku jooksul. Molekulaardünaamika simulatsioone on kasutatud näiteks nikkel-nanotraatide käitumise modelleerimiseks tõmbekatse käigus (joonis 6b) [63] ning „siksak“ (*zigzag*) üheseinaliste CNT-e [64] ja polüetüleenist nanofiibrite [65] mehaaniliste omaduste uurimiseks.



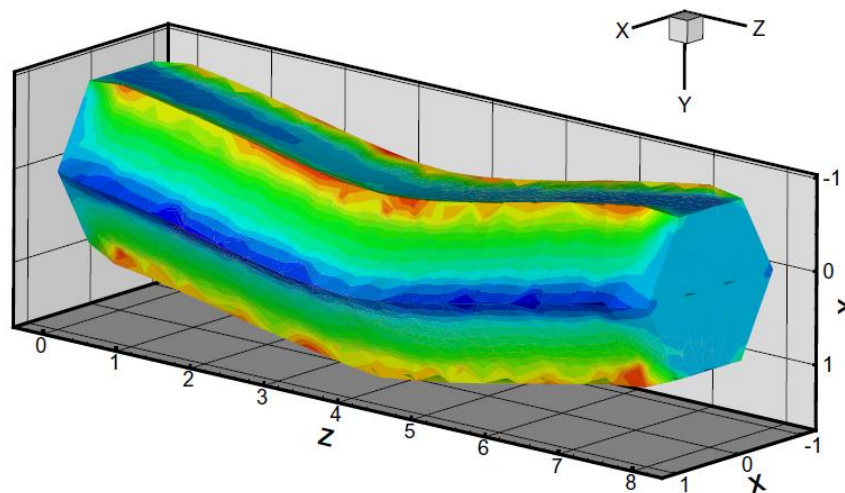
Joonis 6. MD simulatsiooni põhimõtteskeem (a) ja MD simulatsiooniga modelleeritud nikkel-nanotraadi tõmbekatse (b) [63].

### Lõplike elementide meetod

FEM on numbriline arvutusmeetod diferentsiaalvõrrandite ääritingimuste lahendamiseks. Meetod kasutab variatsioonarvutust, vähendamaks veafunktsiooni ja saavutamaks stabiilset lahendit. FEM jaotab kogu süsteemi väikesemateks, lõplikeks elementideks ja lahendab diferentsiaalvõrrandid iga elemendi jaoks. Numbriline lahend leitakse kõikide elementide summeerimisel. FEM-i kasutamisel määratakse esmalt lahendatava probleemi dimensioon, võrrandid ja ääritingimused. Seejärel jaotatakse piirkond lõplikeks elementideks, mis on omavahel seotud võre sõlmepunktide kaudu. Iga võre sõlmepunkt seotakse vabadusastmete arvuga, materjali omadustega ja diferentsiaalvõrranditega. Kõikide elementide summeerimisel

saadakse kogu süsteemi kirjeldav võrrandite süsteem, mis lahendatakse numbriliselt. Lõpuks arvutatakse otsitud füüsikalised suurused iga elemendi jaoks, kasutades leitud võrrandite süsteemi.

FEM-i eelisteks on võimalus kirjeldada keerulisi süsteeme ning võtta arvesse erinevaid materjali omadusi ja lokaalseid defekte. Ühtlasi on lõpptulemusi lihtne esitleda. FEM-i on kasutatud näiteks mitmeseinaliste CNT-e [66] ja alumiiniumnitraat-nanotraatide (joonis 7) [67] mehaaniliste omaduste arvutamiseks.



Joonis 7. FEM simulatsioon alumiiniumnitraat-nanotraadi kolme punkti paindekatses [67].

### **Analüütilised meetodid**

Analüütiline modelleerimine rakendab nanoobjektidele lihtsustatud mudeleid ning kasutab materjalide omaduste uurimiseks pideva keskkonna mehaanika valemeid. Pinged, suhteline deformatsioon ja nendega seotud energiad ning elastsed moodulid arvutatakse tuntud mudelite põhjal, nagu näiteks Timoshenko elastse tala teooria või dislokatsioonide ja disklinatsioonide liikumist kirjeldav mudel. Analüütilise modelleerimise kasutamisel alustatakse probleemi püstitamisest, mille käigus luuakse reaalsest objektist lihtsustatud mudeli ning valitakse probleemi kirjeldavad mudelid ja võrrandid. Mudeli valik ja lihtsustused on seotud süsteemi kohta tehtud eeldustega. Järgnevalt võetakse arvesse ääretingimused ning arvutakse esmased mehaaniliste omaduste väärtused. Seejärel võib probleemi keerulisemaks muuta, luues objektist realistlikumaid mudeleid ning kaasates süsteemi iseärasusi. Analüütilise modelleerimises eeliseks on võimalus lihtsasti määrata paljuaatomilise süsteemi mehaanilisi omadusi. Analüütilist modelleerimist on kasutatud näiteks hõbe-nanotraatide [68] ja CNT-e [69] mehaaniliste omaduste uurimiseks.

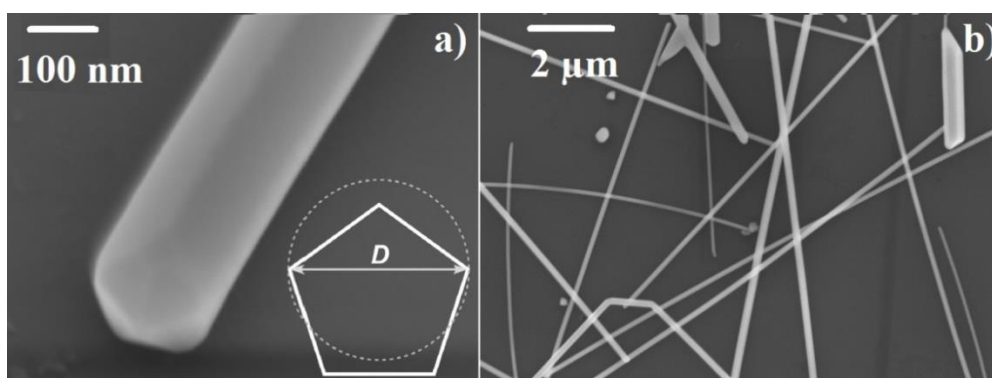
### 3. MATERJALID JA MEETODID

Järgnevas peatükis antakse ülevaade uuritud struktuuridest, eksperimentaalseadmetest ja kasutatud Youngi mooduli määramise meetoditest. Esmalt kirjeldatakse hõbe-nanotraatide, Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide ja SiO<sub>2</sub> kestade sünteesimeetodid ja karakteriseerimist. 1D NS-e karakteriseerimiseks ja mehaaniliste omaduste mõõtmiseks kasutati kõrg- (Helios Nanolab 600, *FEI*) ja tavalahutusega (Vega-II SBU, *TESCAN*) SEM-i, millede sisse oli kohandatud nanomanipulatsioonisüsteemid. Lisaks kasutati SiO<sub>2</sub> kestade mehaaniliste omaduste uurimiseks AFM-i (Dimension Edge, *Veeco*). SEM-s teostati konsooltala paindekatsed ning AFM-is viidi läbi kolme punkti painde ja nanotorke katsed.

#### 3.1. Uuritud struktuurid

##### Hõbe-nanotraadid

Hõbe-nanotraadid, mille diameeter varieerub paarikümnest kuni paarisaja nanomeetrini (keskmine diameeter ~120 nm) ja pikkus mõnest kuni paarikümne mikromeetrini, osteti *Blue Nano Inc.* (joonis 8). Hõbe-nanotraatide morfoloogiat uuriti SEM-i abil. Kõrglahutusega SEM-i kujutiselt on näha, et pentagonaalse ristlõikega nanotraadid on enamasti sirged ja ühtlase geomeetriaga.



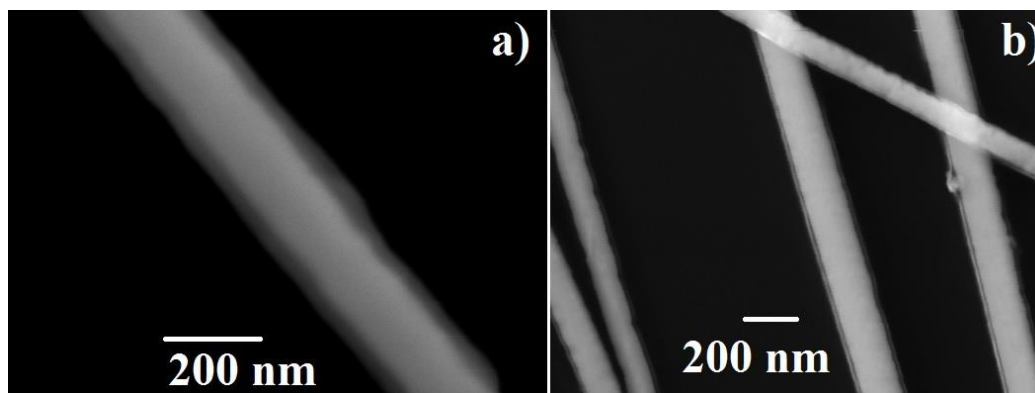
Joonis 8. SEM kujutis üksikust pentagonaalse ristlõikega hõbe-nanotraadist (a) [70] ja erineva diameetriga sirgetest ja ühtlastest hõbe-nanotraatidest (b).

##### Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid

Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide valmistamiseks kaeti hõbe-nanotraadid levinud sool-geel meetodit abil SiO<sub>2</sub> kestaga [4]. 20 mL 2-propanooli ja 4 mL deioniseeritud vee lahusesse lisati

umbes  $2,44 \times 10^{-3}$  g hõbe-nanotraate. Järgnevalt lisati lahusele 0,4 mL 30% ammoniaagi lahust ja 0,01 kuni 0,2 mooli TEOS-t, samal ajal lahust magnetsegajaga segades. TEOS-e kogust varieeriti vastavalt sellele, kui paksu  $\text{SiO}_2$  kestaga sooviti hõbe-nanotraadid katta. TEOS-t lisati 2-3 osas 15-minutiliste vahedega. Reaktsioonil lasti kulgeda 90 minutit ning seejärel kasutati tsentrifuugimist tuum-kest struktuuride eraldamiseks. Saadud Ag- $\text{SiO}_2$  tuum-kest nanotraadid olid vees, alkoholis ja atsetoonis disperseeruvad ning  $\text{SiO}_2$  kestad olid ühtlase paksusega.

$\text{SiO}_2$  kesta moodustumine hõbe-nanotraatidele toimub TEOS-e hüdroolüüsil ja sellele järgneval räni kondensatsioonil hõbe-nanotraatide pinnale. Hüdroolüüs võib toimuda heterogeensel nukleatsioonil, mille käigus kattub tuum ühtlase räni kihiga, või homogeensel nukleatsioonil, mille tagajärjel tekivad ränisfäärid. Vastava nukleatsiooniprotsessi liigi määrab nanotraatide ja TEOS-e suhe. Kesta paksust saab kontrollida, muutes reaktsiooni aega ja/või lähteainete lahuse kontsentratsiooni. Antud töös sünteesiti kahe erineva kesta paksusega tuum-kest struktuure –  $40 \pm 10$  ja  $10 \pm 5$  nm kesta paksusega Ag- $\text{SiO}_2$  tuum-kest nanotraate (joonis 9). Kesta paksuse määramiseks kasutati kõrglahutusega SEM-i kujutist, kus hõbe-nanotraadist tuum on heleda tooniga ning seda ümbritsev  $\text{SiO}_2$  kest tumedama tooniga.

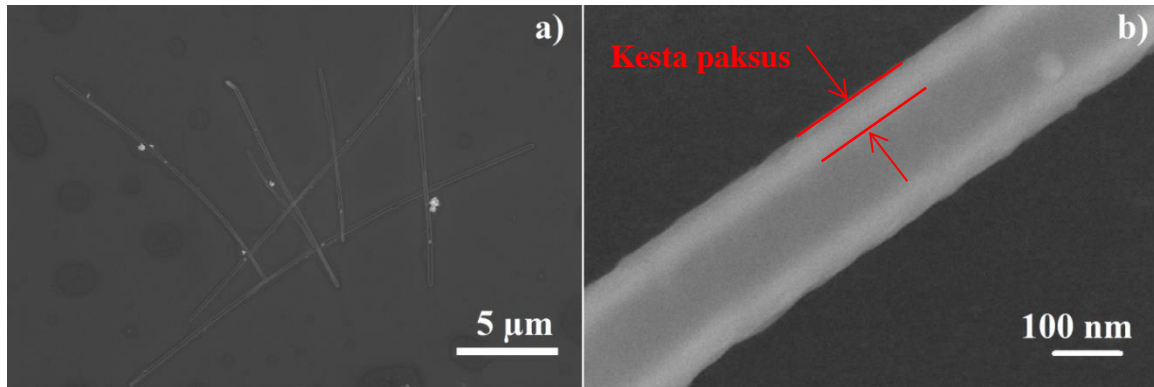


Joonis 9. SEM-i kujutised paksema (a) ja õhema (b)  $\text{SiO}_2$  kesta paksusega Ag- $\text{SiO}_2$  nanotraatidest.

### **$\text{SiO}_2$ kestad**

$\text{SiO}_2$  kestade valmistamiseks söövitati lämmastikhappega tuum-kest struktuuride sisemusest hõbe-nanotraadid.  $\text{HNO}_3$  ei reageeri  $\text{SiO}_2$ -ga, kuid reageerib kergesti hõbedaga, moodustades hõbenitraadi soolaseid. Etanooli lahuses Ag- $\text{SiO}_2$  tuum-kest nanotraatidele lisati lämmastikhape 50% vesilahust ning saadud lahusel lasti seista 3 tundi. Hõbenitraadi eemaldamiseks pesti  $\text{SiO}_2$  kestasid korduvalt deioniseeritud veega. Kõrglahutusega SEM-i

kujutiselt on näha, et nn. „heleda tooniga“ hõbedast tuumad on välja söövitatud (joonis 10). Lisaks on kontrastse kõrglahutusega SEM-i kujutiste abil võimalik määrata SiO<sub>2</sub> kestade paksust (joonis 10b). Üle kahe nädala happes hoitud kestade puhul ei täheldatud mingeid erinevusi kestade struktuuris.



Joonis 10. SEM-i kujutised SiO<sub>2</sub> kestadest.

### 3.2. Eksperimentides kasutatud seadmed

Käesolevas töös uuriti 1D NS-e mehaanilisi omadusi nanomanipulatsioonisüsteemidega varustatud SEM-idega ja AFM-iga. Kõrglahutusega SEM-i ja tavalahutusega SEM-i jaoks oli kohandatud erinevad nanopositioneeriseadmed. Alapunktis 2.2.2. välja toodud põhjustel kasutati antud magistritöös 1D NS-e mehaaniliste omaduste uurimiseks peamiselt SEM-i, AFM-is tehtud manipuleerimiskatseid kasutati võrdluseks.

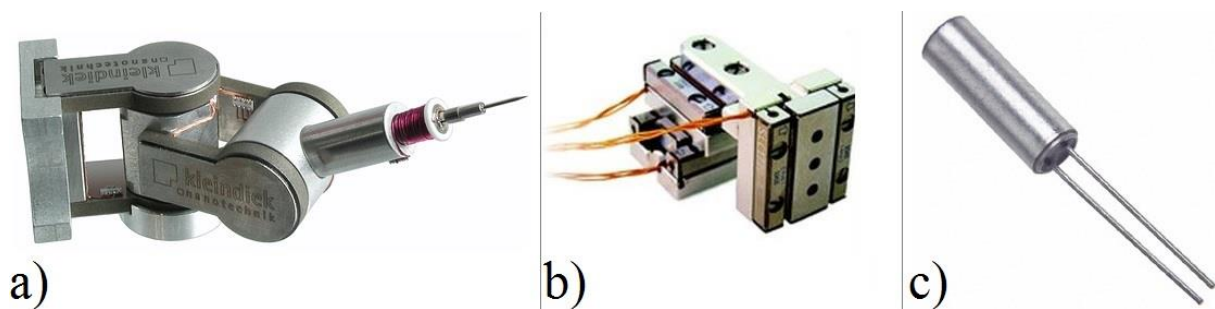
#### Kõrglahutusega SEM

Kõrglahutusega SEM (Helios Nanolab 600, FEI) võimaldas läbi viia vaid kvalitatiivseid katseid, sest puudus jõu mõõtmise võimalus. Samas võimaldas kõrglahutusega SEM teostada täpseid paindekatseid ning määrata täpsemalt objektide mõõtmeid, mida kasutati tavalahutusega SEM-i ja AFM-i eksperimentides. Kokkuvõtteks, kõrglahutusega SEM-i kasutades viidi läbi esmased katsed, mille käigus uuriti 1D NS-e käitumist painutamisel.

Kõrglahutusega mikroskoobis kasutati objektide manipuleerimiseks kommertsiaalset nanopositioneeri (MM3A-EM, Kleindiek, joonis 11a), mis töötab polaarkoordinaadistikus. Nanopositioneer koosneb kahest silindrikujulisest osast. Esimese osa külge on võimalik kinnitada sondihoidja, teise osaga kinnitub nanopositioneer kõrglahutusega SEM-i kambri ukse külge. Mõlemad osad sisaldavad piesoelemente. Liigutused ümber esimese silindri telje

võimaldavad nanopositsioneeril liikuda z tasandis. Hoidja kinnituse pikenemine ning nanopositsioneeri pöörlemine ümber oma telje võimaldavad liigutusi x-y tasandis.

Nanopositsioneeri külge kinnitub sondihoidja, mida kasutatakse AFM-i sondi (ATEC-CONT, *Nanosensor*) hoidmiseks, moodustades nanomanipulatsioonisüsteemi. Sondihoidja on ümber ehitatud AFM-i sondi hoidmiseks, lisaks on valmistatud eraldi AFM-i sondi vahetussüsteem. AFM-i sondi kasutatakse manipuleerimiseks, sest AFM-i teravik on piisavalt jäik ning terav, võimaldades liigutada ja painutada üksikuid nanoobjekte. Lisaks on kasutatud AFM-i sondi eeliseks see, et teravik on konsooli normaali suhtes  $15^\circ$  nurga all, mis võimaldab näha teraviku nn. „pealt vaadates“. Alternatiiviks AFM-i sondile on elektrokeemiliselt söövitatud volframist teravik. Võrreldes AFM-i teravikuga on volframist teraviku miinuseks suurem plastsus ja pehmus. Lisaks nõuab korratava kujuga teraviku valmistamine söövitusprotsessi optimeerimist.



Joonis 11. Kleindiek nanopositsioneer (a), SmarAct nanopositsioneer (b) ja QTF (c).

### Tavalahutusega SEM

Tavalahutusega SEM-i (Vega-II SBU, *TESCAN*) kasutati jõumõõtmiste teostamiseks, sest mikroskoopi viidud nanopositsioneeri külge oli võimalik lisada allpool kirjeldatud isevalmistatud jõusensor. Isevalmistatud jõusensori lisamine oli võimalik, sest madalama vaakumi tingimused pakuvad suuremat vabadust ning rohkem võimalusi katsetada ja kasutada kohapeal valmistatud seadmeid. Tavalahutusega SEM-is kasutati x-, y- ja z-telje suunas liikuvat nanopositsioneeri (SLC-1720-S, *SmarAct*, joonis 11b).

Jõusensor valmistati kommertsiaalsest kvartsresonaatorist (QTF–*quartz tuning fork*, 32,768 kHz, *ELFA*, joonis 11c), mille ühe haru külge oli liimitud AFM-i konsool. Jõu mõõtmiseks pandi QTF pingele abil resonantssagedusel võnkuma ning samal ajal mõõdeti mehaanilisest võnkumisest tekkinud elektrisignaali vahendusel võnkeamplituudi. QTF-i võnkeamplituud on sensorile mõjuva jõu suhtes äärmiselt tundlik, mistõttu on võimalik

võnkeamplituudi muutuse abil määrata nanonjuutoni suuruseid jõudusid. QTF-i signaali võimendamiseks kasutati signaali võimendit (SR830, *Stanford Research Systems*) ja võnkumise signaal salvestati analoog-digitaalmuunduri (NI PCI-6036E, *National Instruments*) abil. QTF võib töötada normaali või puutuja töörežiimis, sõltuvalt sellest, kuidas AFM-i konsool on QTF-i haru külge liimitud. Antud töös kasutati puutuja režiimi, mille korral teravik võngub paralleelselt aluspinnaga ning nanotraatide normaali suunas.

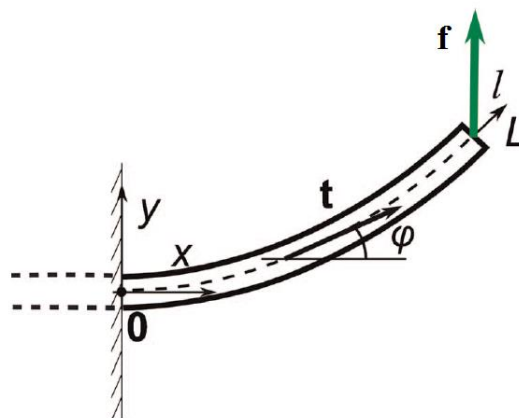
## AFM

Jõu mõõtmistega nanomanipulatsioonikatsete läbiviimiseks on AFM-i (Dimension Edge, *Veeco*) standardvarustuses jõu spektroskoopia moodul. AFM-i kasutades viidi läbi SiO<sub>2</sub> kestadel kolme punkti paindekatsed ja nanotorke katsed. Mõlemal katsel registreeriti AFM-i konsooli paine ja konsooli z-suunaline liikumine. Paine määramiseks kasutatakse AFM-i konsooli tipult peegeldunud laserkiirt, peegeldunud laserkiire registreerimiseks kasutatakse fotodetektorit. Konsooli z-suunaline liikumine on seotud selle liigutamiseks kasutatava piesolemendile rakendatud pingega. Objektile rakendatud jõud arvutatakse AFM-i konsooli paindest ja parameetritest.

### 3.3. Youngi mooduli määramine

#### Youngi mooduli väärtuse määramine konsooltala paindekatses

Youngi mooduli väärtuse arvutamiseks konsooltala paindekatses kasutatakse elastse tala teooriat [22]. Eeldame, et meil on ühest otsast fikseeritud objekt pikkusega  $L$  ning teisele otsale mõjub jõud  $f$ , mis on suunatud risti objekti algse suunaga (joonis 12).



Joonis 12. Ühest otsast fikseeritud ja teisest otsast jõuga  $f$  mõjutatud tala skeem.

Sellise probleemi lahendamiseks kasutatakse painutatud elastse tala tasakaalu võrrandit:

$$EI \frac{d^2\theta}{dl^2} + f \cos\theta = 0. \quad (16)$$

Valemis (16) tähistab  $E$  Youngi moodulit,  $I$  inertsimomenti,  $l$  objekti telgjoont ning  $\theta$  nurka painutatud objekti puutuja ja algse profiili vahel. Kuna tala on ühest otsast fikseeritud ja teises tala otsas jõumoment puudub, on ääritingimused järgmised:

$$\varphi|_{l=0} = 0, \quad (17)$$

$$\frac{d\varphi}{dl}|_{l=L} = 0. \quad (18)$$

Objekti profiili saab kirjeldada elliptiliste integraalide abil või arvutada numbriliselt puutuja nurgast  $\varphi(l)$  valemi (16) abil. Objekti pikkust  $l$  nullpunktist hetkel huvipakkuva kohani võib avaldada funktsioonina puutuja hetkenurgast:

$$l = \sqrt{\frac{IE}{2F_{load}}} \int_0^\varphi \frac{d\varphi}{\sqrt{\sin\varphi_0 - \sin\varphi}}, \quad (19)$$

kus  $\varphi_0 = \varphi|_{l=L}$  on puutuja nurk objekti vabas otsas, mida on võimalik leida valemi (19) abil, teades kogu pikkuse  $L$  väärtust:

$$L = \sqrt{\frac{IE}{2F_{load}}} \int_0^{\varphi_0} \frac{d\varphi}{\sqrt{\sin\varphi_0 - \sin\varphi}}. \quad (20)$$

Kasutades elastse tala teooriat on konsooltala paindekatses võimalik arvutada ka paindepingeid. Mehaaniline paindepinge painutatud konsooltalas avaldub valemi (21) abil, kus  $r$  on konsooltala diameeter ja  $\kappa$  painutatud konsooltala kõverus.

$$\sigma = E r \kappa \quad (21)$$

### Youngi mooduli väärtuse määramine kolme punkti paindekatses

Elastse tala teooriat kasutatakse tavaliselt ka Youngi mooduli väärtuse määramiseks kolme punkti paindekatses [71]. Jõud ja isotroopsest materjalist tala elastses piirkonnas painutamine on seotud järgmise valmiga:

$$F = \frac{192EI}{L^3} \delta \left(1 + \frac{A}{24I} \delta^2\right), \quad (22)$$

kus  $\delta$  on tala keskpunkti paine,  $A$  tala ristlõike pindala,  $L$  tala pikkus ja  $I$  tala inertsimoment. Käesolevas töös uuritud välisraadiusega  $R_S$  ja siseradiusega  $R_C$  silindrilise kesta inertsimoment avaldub järgmiselt:

$$I = \frac{\pi}{4} (R_S^4 - R_C^4). \quad (23)$$

Väikesel tala paindel elastses piirkonnas lihtsustub Youngi mooduli valem järgmisele kujule:

$$E = k_{BT} \frac{L^3}{192I}, \quad (24),$$

kus  $k_{BT}$  on tala jäikus, mille arvutamiseks kasutatakse eksperimendist leitud jõu ja AFM-i konsooli liikumise sõltuvust. AFM-i konsooli eelneva tundlikkuse mõõtmise abil on võimalik eraldada teineteisest AFM-i konsooli ja tala paine.

### Youngi mooduli väärtuse määramine nanotorke katsest

Nanotorke katsest saadud tulemuste analüüsimine on kolme punkti paindekatses keerulisem. Näiteks, paksu kestaga objekti puhul analüütiline lahend puudub, sest nanotorke katsel konkureerivad kaks protsessi – kesta deformeerumine ning teraviku poolt objekti kesta torkeaugu tekitamine. Neid kahte protsessi pole võimalik AFM-iga registreeritud jõukõveralt eraldi määrata. Seetõttu kasutati antud töös Youngi mooduli määramiseks FEM mudeleid, mis võtavad arvesse kõiki geomeetrisi parameetreid. Mudeli loomiseks rakendati FEM-i tahkete kehade mehaanika (*Solid Mechanics*) moodulit, kus sfäärilise räniteravikuga torgati aluspinnal asuvat paksu seinaga kesta.

Samas eksisteerib mudel õhukese kestaga objektide jaoks [52]. Antud mudeli kohaselt toimub torkimisel kesta membraanisarnane kokkusurumine, mistõttu ei pea arvestama torkeaugu tekke ja teraviku geomeetriat. Õhukese kesta lähenduse korral avaldub jõu ja AFM-i konsooli liikumise vaheline sõltuvus järgnevalt:

$$F \cong CE \frac{t^{5/2}}{R_S^{3/2}} \delta, \quad (25),$$

kus  $t$  on kesta paksus ja  $C$  koefitsient, mis sõltub ääritingimustest. Antud probleemi puhul on  $C$  tüüpiliseks väärtuseks 1,2. Vastav lähendus annab rahuldava täpsusega tulemusi kesta paksuse ja raadiuse suhte vahemikus 0,002–0,1.

Õhukese kesta mudeli vastandiks on Hertzi mudel [72], mis arvestab vaid teraviku torget kesta pinnas ning ignoreerib kesta membraanisarnast deformatsiooni. Hertzi mudeli korral on jõu ja AFM-i konsooli liikumise vaheline suhe:

$$F \cong \frac{4}{3} E_r \frac{t^{5/2}}{R_S^{3/2}} \delta, \quad (26),$$

kus taandatud Youngi moodul  $E_r$  on uuritava objekti Youngi mooduliga seotud valemi (13) kaudu. On ilmselge, et mõlemad mudelid alahindavad Youngi mooduli väärtusi, kuna nanotorkimise katse käigus jääb nähtav jälj kesta pinnale ning samas toimub torkimisel kesta üldine deformatsioon.

### 3.4. Teostatud eksperimentide kirjeldus

#### Konsooltala paindekatse

Konsooltala paindekatse põhineb eelnevalt struktureeritud aluspinnale asetatud katseobjekti painutamisel (joonis 13). Katseobjekt asub aluspinnal nii, et see on ühest otsast fikseeritud ning objekti teine osa ripub vabalt struktuuri kohal. Struktureeritud aluspindadena kasutati TEM-i võresid (1500 mesh copper grids, *Agar Scientific*) või AFM-i kalibreerimisvõresid (TGXYZ03, *Mikromasch*). TEM-i võrel asub umbes 1500 ruudukujulist läbivat ava, mille mõõtmed on  $10,5 \times 10,5 \mu\text{m}$  ning avadevaheline kaugus  $6 \mu\text{m}$  (lisa 1a ja -b). AFM-i kalibreerimisvõre koosneb rāni aluspinnale moodustatud erineva suuruse ja kujuga struktuuridest. Katsed viidi läbi ruudu- ja ringikujulistel struktuuridel, mille samm on  $10 \mu\text{m}$  ning sügavus või kõrgus  $500 \text{ nm}$  (lisa 1c ja -d). TEM-i võred ja AFM-i kalibreerimisvõred kinnitati SEM-i proovihoidjale kahepoolse juhtiva süsinikteibi abil.



Joonis 13. Konsooltala paindekatse põhimõtteskeem.

TEM-i võre eeliseks on odavus ning see, et läbivate avade kasutamisel on väiksem võimalus nanomanipulaatori teravikku deformeerida või murda. AFM-i kalibreerimisvõresid on võimalik aga keemiliselt puhastada ja korduvalt kasutada. Eksperimentides kasutatud hõbe- ja Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid asusid mõlemad etanoolilahuses, SiO<sub>2</sub> kestad aga söövitamiseks kasutatud lämmastikhappe lahuses. Lahuste kontsentratsioon valiti selliselt, et peale lahuse kuivamist asusid aluspinna struktuuridel üksikud suvaliselt orienteeritud

nanotraadid. Konsooltala paindekatse läbiviimiseks kanti süstla abil tilk katseobjekte sisaldanud lahust aluspinnale.

Katseobjektid ja manipuleerimissüsteem paigutati kõrglahutusega SEM-i ning seejärel valiti välja sobiva pikkuse ja ühtlase kujuga katseobjektid, mis rippusid ühe otsaga vabalt avade või struktuuride kohal ning teise otsaga toetusid aluspinnale. Nakkuvus katseobjekti ja aluspinna vahel oli piisav selleks, et hoida katseobjekte paindekatse ajal fikseerituna aluspinnal. Esmalt võeti uuritud struktuurist suurema lahutusega kujutis, mille abil oli võimalik määrata katseobjekti mõõtmed. Järgnevalt viidi manipulaatori teravik kontakti katseobjektiga ning alustati painutamist, samal ajal objekti erineva paindenurga korral SEM-i kujutisi salvestades. Painutamist jätkati katseobjekti murdumiseni või seni, kuni nanomanipulaatori teravik aluspinda puudutas. Konsooltala paindekatsete läbiviimisel kasutati kõrglahutusega SEM-is elektronkiirel kiirendavat pinget 10 kV ning voolu 0,34 nA.

### **Väsimuskatse**

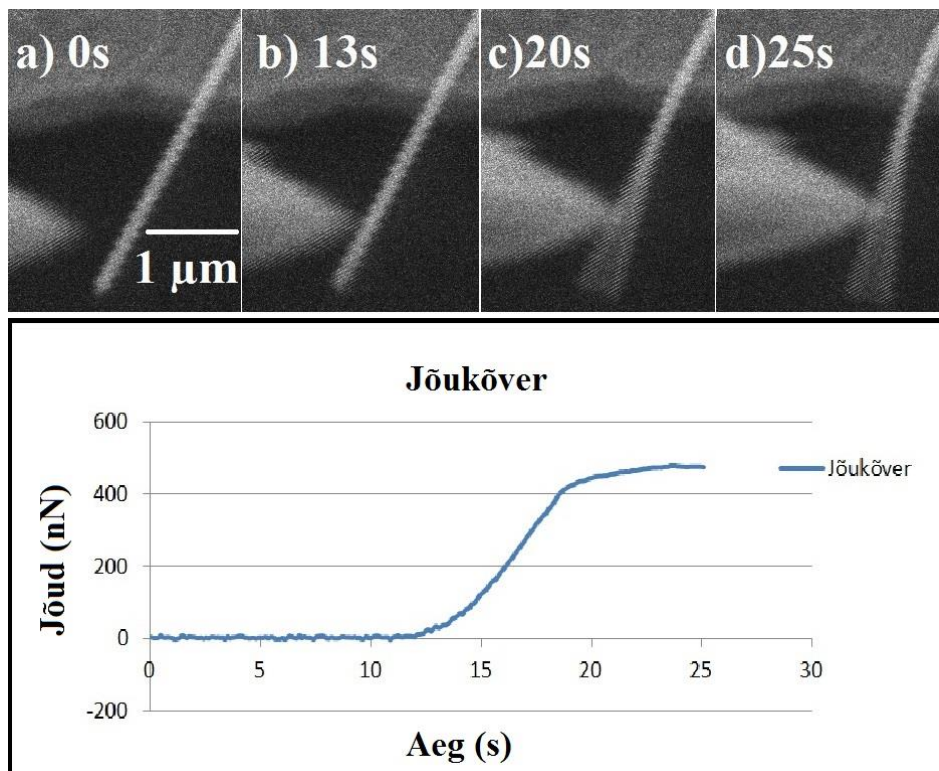
Väsimuskatse viidi läbi paralleelselt kõrglahutusega SEM-is teostatud konsooltala paindekatsetega. Selleks kasutati kõrglahutusega SEM-i nanopositsioneer vibratsioonirežiim, mille abil on võimalik panna nanopositsioneer panna kindla sageduse ja amplituudiga. Valitud amplituud oli suhteline, reaalse amplituudi määramiseks kasutati kõrglahutusega SEM-i aeglaselt skaneeritud kujutist (joonis 22c). Nanomanipulaatori teravik viidi sobiva katseobjektiga õrnalt kontakti ning lülitati tööle nanopositsioneer vibratsioonirežiim. Võnkeamplituudi suurendati võimalikult voolumispiiri lähedale, nii et ei toimuks nanotraadi plastset deformatsiooni.

### **Youngi mooduli määramise katse**

Youngi mooduli mõõtmiseks kasutatud eksperimentaalsete seadmete ülevaade on toodud alapunktis 3.2. ja teoreetiline arvutuskäik alapunktis 3.3. Tavalahutusega SEM-is läbi viidud katseteks valmistati katseobjektid ette sarnaselt paindekatsetele. AFM-i katseobjektide kirjeldus on eraldi välja toodud antud alapeatüki SiO<sub>2</sub> kestasid käsitlevas lõigus.

Jõusensori resonantssageduse määramiseks kasutati faasilukku (MadPIL, *Mad City Labs Inc.*), QTF-i võnkuma panemiseks kasutati pingeid vahemikus 20–40 mV, mis vastab kuni 100 nm teraviku võnkeamplituudile. Painutamisel kasutati x-telje suunalist liikumist, seega sobivateks objektideks olid vaid nanomanipulaatori teravikuga risti paiknenud katseobjektid.

Youngi mooduli määramise katsete käigus registreeriti vaid jõusensori amplituudi muutus ning jõu arvutamiseks tuli iga sensor eraldi kalibreerida. Selleks kasutati eelnevalt määratud jäikusteguriga AFM-i konsooli. Käesolevas töös kalibreerimiseks kasutatud AFM-i konsooli jäikustegur oli 0,056 N/m. Kalibreerimise käigus painutati jõusensori abil AFM-i konsooli ning registreeriti paindele vastav amplituud. Konsooli jäikusteguri abil arvutati amplituudi ja jõu vaheline seos. Saadud seost kasutades oli võimalik arvutada katse käigus registreeritud amplituudist katseobjektile avaldatud jõu väärtused. Joonisel 14 on näiteks toodud hõbe-nanotraadi konsooltala paindekatse ning painutamisele vastav jõukõver.



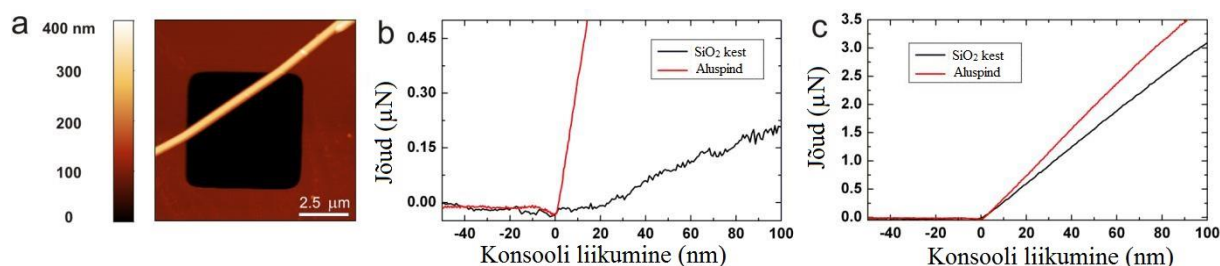
Joonis 14. Hõbe-nanotraadi painutamise katse tavalahutusega SEM-is ja painutamisele vastav jõukõver.

Paralleelselt jõusensori signaali registreerimisega salvestati tavalahutusega SEM-i kujutistest video. Youngi mooduli arvutamiseks valiti kindel painutamise ajahetk ning katseobjekti profiil sobitati numbriliselt arvatud paindes oleva elastse tala kõverjoonega. Sobitamisel kasutati katseobjekti diameetrit ja inertsimomenti ning kindlal ajahetkel katseobjektile mõjunud jõudu. Katseobjektide diameetri määramiseks salvestati tavalahutusega SEM-i kujutised nende asukohast aluspinnal ning hiljem mõõdeti diameetrid samadest objektidest võetud kõrglahutusega SEM-i kujutiselt.

SiO<sub>2</sub> kestad Youngi moodulite mõõtmiseks kolme punkti painde ja nanotorke meetodite abil paigutati AFM-i kalibreerimisvõre ränialusele. Sobivate katseobjektide leidmiseks kasutati AFM-i sisseehitatud optilist mikroskoopi. Enne kolme punkti paindekatset võeti puutekontaktset režiimi kasutades väikse lahutusega (tavaliselt 10x10 µm) AFM-i kujutis üle AFM-i kalibreerimisvõre struktuuri üksikult rippunud SiO<sub>2</sub> kestad. Lisaks võeti veel 3x3 µm ja 1x1 µm suurused AFM-i kujutised, et tagada katse käigus teraviku täpne positsioneerimine. Mõlema meetodi jaoks kasutati AFM-i jõuspektroskoopiat, mille tulemuste analüüsimise käigus arvutati alapunktis 3.3. toodud valemite põhjal Youngi moodulid.

Kolme punkti paindekatse korral painutati aluspinna struktuuri kohal rippunud SiO<sub>2</sub> kestad korduvalt keskkohast ning registreeriti vastavad jõu ja AFM-i konsooli liikumise sõltuvused. Saadud sõltuvused olid osaliselt lineaarsed ning jõu rakendamisel ja eemaldamisel moodustunud jooned langesid kokku, mis annab tunnistust kestad elastsest käitumisest. Konsooli tundlikkuse määramiseks viidi AFM-i teravik vastu ränni aluspinda ning saadud tulemustest arvutati SiO<sub>2</sub> kesta paine. Youngi mooduli arvutamiseks kasutati jõu ja kesta painde sõltuvuse lineaarset osa.

Nanotorke katse korral võeti sarnaselt kolme punkti paindekatsele 3x3 µm ja 1x1 µm AFM-i kujutis torkealast enne ja pärast katset. Nanotorke katsete korral kasutati kesta osa, mis asus AFM-i kalibreerimisvõre struktuuride peal. Iga kesta mõõtmisel sooritati vähemalt kolm nanotorke katset umbes 1 µm vahega, samal ajal registreeriti jõu ja AFM-i konsooli liikumise sõltuvus. Sarnaselt kolme punkti paindekatsele, kasutati Youngi mooduli määramiseks vaid sõltuvuse eesmist, lineaarset osa.



Joonis 15. AFM-i kujutis SiO<sub>2</sub> kestad, mis paikneb üle aluspinna struktuuri (a). Jõu ja AFM-i konsooli liikumise sõltuvus kolme punkti paindekatse (b) ja nanotorke katse (c) puhul.

Nanotorke katsetest saadud andmeid analüüsiti FEM simulatsioonide abil. Vajalikud geomeetrilised parameetrid katseobjektidest ja eksperimendis kasutatud AFM-i teravikest mõõdeti kõrglahutusega SEM-i kujutistelt. Lisaks kasutati Youngi mooduli väärtuste arvutamiseks alapunktis 3.3. toodud õhukese kesta ja Hertzi mudeli valemeid.

## 4. TULEMUSED JA ANALÜÜS

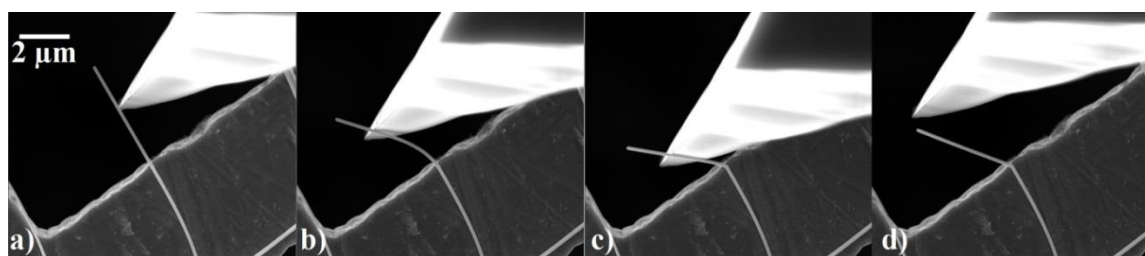
Järgnevalt esitatakse hõbe-nanotraatide, SiO<sub>2</sub> kestade ja Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatidega teostatud eksperimentide tulemused. Kõigi kolme katseobjekti peal teostati konsooltala paindekatsed ja mõõdeti Youngi mooduli väärtused. Lisaks viidi läbi Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide ja hõbe-nanotraatide väsimuskatsed. Vastavalt alapunktis 3.2. kirjeldatule, teostati painde- ja väsimuskatsed kõrglahutusega SEM-is ning Youngi mooduli määramiseks vajalikud katsed tavalahutusega SEM-iga. Võrdluskatsed SiO<sub>2</sub> kestade Youngi mooduli määramiseks teostati AFM-iga.

### 4.1. Konsooltala paindekatsed

#### Hõbe-nanotraadid

*Blue Nano Inc.* poolt valmistatud hõbe-nanotraatide elastseid omadusi on uuritud ka varem [70], mistõttu teostati vaid üks paindekatsede seeria, mis kinnitaks eelnevalt täheldatud nanotraatide käitumist. Lisakatsed olid vajalikud ka selleks, et uurida kõiki struktuure võimalikult sarnastel tingimustel. Nimelt eelnevas töös painutati hõbe-nanotraate AFM-i kalibreerimisvõrel, mille aukude sammuks oli vaid 3 µm. TEM-i võred võimaldavad vabalt rippuvaid katseobjekte palju pikemalt painutada.

Konsooltala paindekatsede viidi läbi 8 hõbe-nanotraadil diameetritega vahemikus 87–213 nm. Tüüpiline hõbe-nanotraadi käitumine painutamisel on toodud joonisel 16. Esmalt toimub hõbe-nanotraadi elastne paindumine (joonis 16a ja -b) kuni deformatsioon saavutab voolamispiiri. Edasi võib hõbe-nanotraat deformeeruda plastselt (joonisel 16c) või murduda. Plastse deformatsiooni korral käitub katseobjekt teatud piirini elastset, st teraviku eemaldamisel taastub teatud määral hõbe-nanotraadi algne kuju (lisa 2-2), kuid täieliku taastumist enam ei toimu. Hõbe-nanotraadi murdumine toimub enamasti hapralt, samas jääb murtud nanotraadi osa ülejäänud objekti külge rippuma (lisa 2-1).

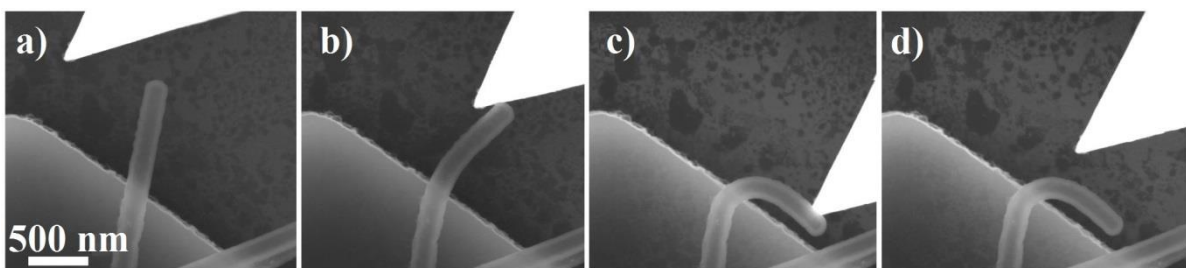


Joonis 16. Tüüpiline hõbe-nanotraadi käitumine konsooltala paindekatsede käigus.

Plastne käitumine voolamispiiri ületamisel on iseloomulik hõbedast valmistatud makroobjektidele. Samas täheldati hõbe-nanotraatidega läbi viidud tõmbekatsetel [53] ja kolme punkti paindekatsel [73] nende superelastset käitumist, millele järgnes ootamatult habras murdumine. Selline mehaaniliste omaduste kaesus võib olla seotud hõbe-nanotraadi pentagonaalse struktuuriga, mis põhjustab katseobjektis sisemisi elastseid pingeid. Sisemiste pingetega seotud elastne energia võib omakorda kaasa aidata plastsetele protsessidele. Teisest küljest võib kaksikkristalli piir (*twin boundary*) defektide liikuvust vähendada.

### SiO<sub>2</sub> kestad

Alapunktis 3.1. valmistatud SiO<sub>2</sub> kestade konsooltala paindekatsel läbiviimiseks kasutati AFM-i kalibreerimisvõresid, sest 50% HNO<sub>3</sub> lahus söövitab TEM-i võre täielikult. Katse viidi läbi 19 SiO<sub>2</sub> kestal, keskmine kesta paksus oli 44±6 nm. Tüüpiline kesta paindekatsel on toodud joonisel 17, mille käigus avastati, et SiO<sub>2</sub> kestad käituvad konsooltala paindekatsel käigus viskoelastselt. Kiirel paindel avaldusid SiO<sub>2</sub> kestel elastsed omadused ja kestad taastasid peale painutamist algse kuju. Aeglase painde käigus aga deformeerusid SiO<sub>2</sub> kestad plastselt, taludes samal ajal väga suuri deformatsioone, ilma et toimunuks murdumine (lisa 2-3). Paidekatsete jooksul suudeti murda ainult üks kest. Lisaks täheldati kahel korral painutamise käigus kesta kokkukukkumist (lisa 2-3d). Oluline on märkida, et paljud kestad käitusid nn. „pehmelt“, st olid aluspinna struktuuride kohal rippudes läbi paindunud ning kas osaliselt või täielikult struktuuride põhjas kinni.



Joonis 17. Tüüpiline SiO<sub>2</sub> kesta käitumine konsooltala paindekatsel.

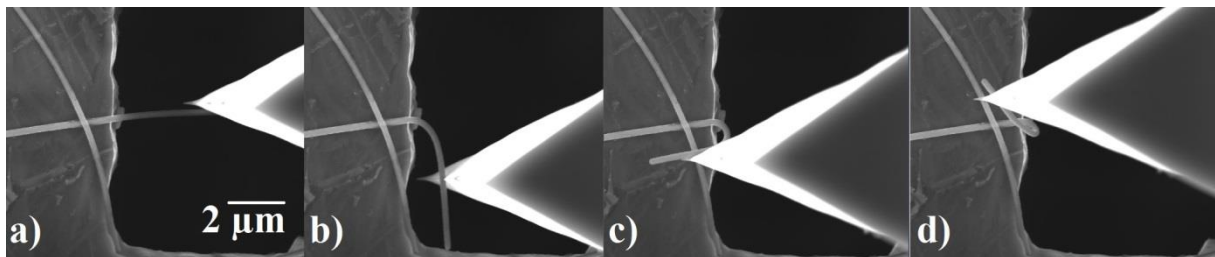
SiO<sub>2</sub> kestad käitusid konsooltala paindekatsel käigus viskoelastselt, kuigi oksiidsele materjalile on painutamise käigus omane elastne käitumine, millele järgneb ootamatult habras murdumine. Painutatud asendis kestade viskoelastne käitumine võib olla seotud elektronkiire poolt põhjustatud pingete relaktsiooniga. Pingete relaktsioon toimub tänu elektronkiire põhjustatud defektide tekkimisele ja suurenenud liikuvusele. Sarnast efekti on täheldatud

nanosuuruste ränistruktuuride uurimisel TEM-iga [74]. Elektronkiire põhjustatud SiO<sub>2</sub> kestade viskoelastust kinnitavad ka AFM-is tehtud nanotorke katsed, mille katseobjektide analüüsimisel kõrglahutusega SEM-iga võis kujutistelt näha hapralt purunenud SiO<sub>2</sub> kestadid.

### Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid

Sarnaselt hõbe-nanotraatidele, teostati Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide konsooltala paindekatsed TEM-i võrele. Katsed viidi läbi kahe erineva kesta paksusega (34±6 ja 10±5 nm) tuum-kest struktuuridel. Kokku painutati 9 paksema ning 10 õhema kestaga Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraati.

Paksema kestaga Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid demonstreerisid paindekatses käigus tunduvalt suuremat mehaanilist tugevust ja sitkust kui hõbe-nanotraadid (joonis 18). Isegi väga suure deformatsiooni korral täheldati vaid paari tuum-kest struktuuri murdumist. Mitmel korral oli võimalik tuum-kest nanotraati painutada üle 180 kraadi, ilma et struktuuri oleks tekkinud praod või oleks toimunud murdumine (joonis 18d). Kõrglahutusega SEM-i kujutiselt võib näha, et sellisel juhul murdus SiO<sub>2</sub> kest hapralt ning hõbedast tuum deformeerus tugevalt (lisa 2-4d).

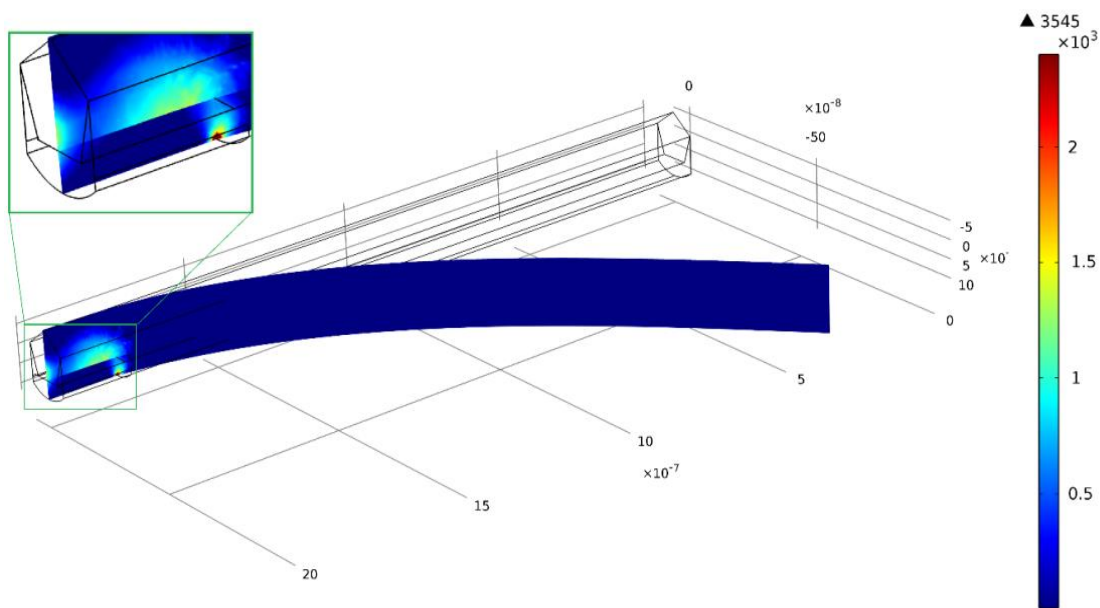


Joonis 18. Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi painutamine üle 180 kraadi.

Paindumisel mõjuvate paindepingete paremaks mõistmiseks simuleeriti FEM-i abil hõbe-nanotraadi ja Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi konsooltala paindekatsed. Katseobjektide mõõtmeteks valiti SEM-is läbi viidud eksperimentide keskmised väärtused: nanotraadi pikkuseks 4 μm, tuuma diameetriks 139 nm ja kesta paksuseks 34 nm. Kesta Youngi mooduliks võeti nanotorke katses leitud keskmine Youngi mooduli väärtus (25 GPa). Simulatsioonis modelleeriti hõbe-nanotraadid pentagonaalse ja SiO<sub>2</sub> kestad ringikujulise ristlõikega.

Simulatsioonist selgub, et katmata hõbe-nanotraadi painutamise korral on enamik materjali purunemist põhjustavatest pingetest kontsentreeritud piirkonda, mis asub hõbe-

nanotraadi aluspinnale nakkunud ja vabalt rippuva osa piiril (joonis 19). Paindepinged ületavad hõbeda teoreetilist tugevust ning seetõttu kõige tõenäolisemalt toimub selles piirkonnas nanotraadi murdumine. Hõbe-nanotraadi katmisel SiO<sub>2</sub> kihiga kontsentreeruvad paindepinged kesta ja vähenevad tuumas. Simulatsiooni lihtsustamiseks modelleeriti kesta alumist osa, mis elektronkiire eest varjestatult jääb elastseks.

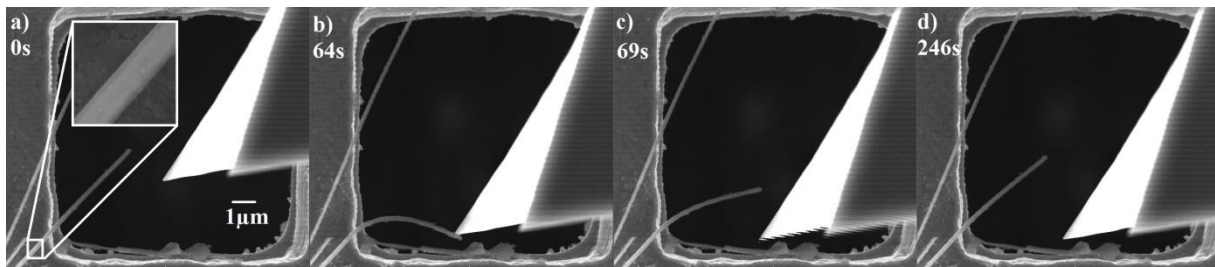


Joonis 19. FEM simulatsioon konsooltala paindekatsel tekkivatest paindepingetest.

FEM simulatsioonide põhjal võib oletada, et Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide suurenenud mehaaniline tugevus tuleneb asjaolust, et SiO<sub>2</sub> kesta käitub pehmenemise kihina. See tähendab, et võimaliku materjali purunemist põhjustavad paindepinged, mis tekivad hõbe-nanotraadi fikseeritud ja vabalt rippuva osade piirpinnal, on kontsentreeritud nüüd SiO<sub>2</sub> kesta. Lisaks võib SiO<sub>2</sub> kesta vähendada defektide tekkimist tuuma ja kesta piirpinnal.

Konsooltala paindekatsete käigus täheldati veelgi tähelepanuväärsemat nähtust – pärast märkimisväärset painutamist toimus tuum-kest nanotraatide järk-järguline algse kuju taastumine. Kuju taastumise kiirus on teraviku eemaldamise hetkel maksimaalne ning hiljem aeglustub (joonis 20). Sellist kuju taastumise efekti täheldati Ag-SiO<sub>2</sub> nanotraatide puhul vaid siis, kui SEM-i elektronkiir oli sisse lülitatud. Elektronkiire väljalülitamisel taastumine seiskub ning jätkub alles elektronkiire uuesti sisselülitamisel. Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide kuju peaaegu täielikuks taastumiseks paindest kulub paar minutit ja pikema aja möödudes võib täheldada struktuuri kuju täielikku taastumist. Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi taastumise kiirust ei mõjuta SEM-i kujutise skaneerimise kiirus, kuid elektronkiire voolu suurendamine

lühendab taastumiseks kulunud aega. Selline kuju taastumise efekt pole materjali ühekordne omadus. Katsed näitasid, et korduvalt painutatud tuum-kest nanotraadid taastasid oma painutuseelse kuju. Täheledata ka, et selline taastumiseefekt sõltub painutamise kiirusest. Kiirel painutamisel (mõni sekund) ja kohesel vabastamisel käitub tuum-kest nanostruktuur elastselt, taastades oma kuju kuni 30° painde korral. Järk-järgult (umbes 1 minut) sama nurgani painutades ning siis vabastades käitub nanotraat plastselt ning taastab alles teatud aja möödudes elektronkiire mõjul oma algse kuju.



Joonis 20. Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi painutamine ja kuju taastumine.

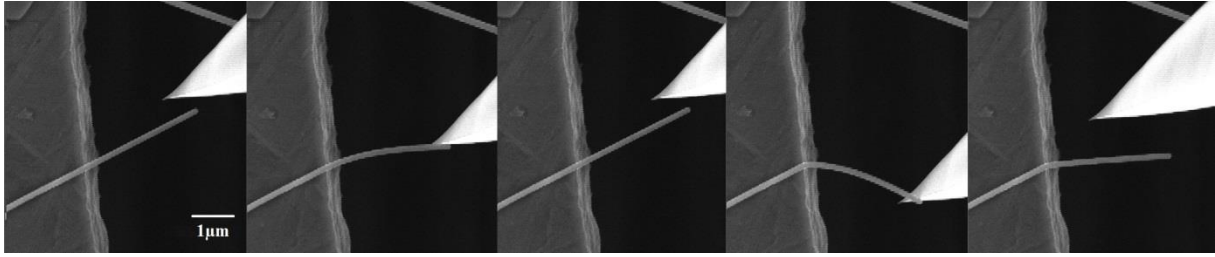
Tabelis 1 on toodud 9 paksema kestaga Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi peal teostatud konsooltala paindekatsede tulemused. Painutamise kirjeldamiseks kasutati painutatud Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi kõverust. Mõnda tuum-kest nanotraati painutati mitu korda erineva kõveruseni. Täielik kuju taastumine toimus painutamisel kuni 0,40 μm<sup>-1</sup> kõveruseni. Valemi (22) abil arvutati ka mehaanilised paindepinged hõbe-nanotraadi tuumas, kasutades selleks hõbeda Youngi mooduli väärtust (83 GPa [75]). Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid taastasid oma kuju isegi juhul, kui paindepinge tuumas oli kuni 3,3 GPa.

Võttes arvesse hõbe-nanotraatide ja SiO<sub>2</sub> läbi viidud konsooltala paindekatsed, võib Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraate kujutada kui 1D heterostruktuure, mis koosnevad elastsest tuumast ja viskoelastsest kestast. Sellise struktuuri käitumise painutamise käigus määrab tuuma suurenenud elastsus ja elektronkiire põhjustatud viskoelastse kesta vastasmõju. Juhul, kui deformatsioon ei ületa hõbe-nanotraadi voolavuspiiri, taastab viskoelastselt painutatud kest oma algse kuju. Esialgse kuju taastamiseks kasutatakse elastselt deformeeritud tuumas salvestatud energiat. Olukorra muudab keerulisemaks asjaolu, et kesta alumine osa on elektronkiire eest varjestatud ja sellepärast peaks kesta alumine osa jääma elastseks. Esitatud hüpoteesi kinnitab murtud Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kesta kujutis (lisa 2-4d), millel võib näha hapralt murdunud kesta. Habras murdumine pole aga iseloomulik viskoelastsetele materjalidele ja võib olla põhjustatud prao tekkimisest kesta varjestatud osas.

Tabel 1. Kokkuvõtlik tabel 9 paksema kestaga Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi paindekattsetest ja kuju taastumisest.

Katseobjekti nr	Katseobjekti raadius (nm)	Kesta paksus (nm)	Maksimaalne kõverus ( $\mu\text{m}^{-1}$ )	Maksimaalne paindepinge tuumas (GPa)	Algse kuju taastumine (%)
1	132	29	0,77	8,42	63
2	105	36	0,29	2,51	100
3	119	39	0,88	8,77	83
	119		1,12	11,07	78
4	98	28	0,23	1,88	87
5	100	31	0,25	2,10	100
	100		0,40	3,30	100
	100		0,81	6,76	90
	100		0,85	7,10	88
6	90	28	0,25	1,87	100
	90		0,37	2,77	89
	90		0,31	2,36	84
	90		0,66	4,93	92
7	112	34	0,33	3,05	82
	112		0,71	6,65	72
	112		0,80	7,45	61
8	79	36	0,54	3,54	87
	79		0,78	5,12	83
9	97	45	0,55	4,39	90
	97		0,48	3,85	92

Õhukese kestaga Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide konsooltala paindekatsel kuju taastumise efekti ja suurenenud mehaanilist tugevust ei täheldatud. Õhukese kestaga tuum-kest nanotraatide käitumine paindekatses käigus oli sarnane katmata hõbe-nanotraatidega – tuum-kest struktuurid käitusid elastselt kuni deformeerusid plastselt või murdusid (joonis 21).

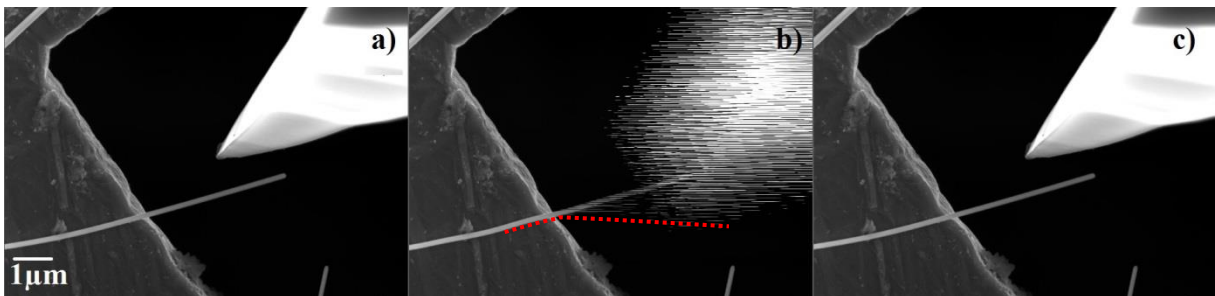


Joonis 21. Õhukese Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide käitumine konsooltala paindekatsel.

## 4.2. Väsimuskatsed

### Hõbe-nanotraadid

Väsimuskatse teostati hõbe-nanotraadil, mille diameeter oli 141 nm. Manipulaatori teravik paigutati 2,4 μm kaugusele nanotraadi eeldatavast kinnituspunktist aluspinnale. Painutamise sageduseks valiti nanopositsioneeris maksimaalne võnkumissagedus 1 kHz. Kõrglahutusega SEM-i kujutiste analüüsimisel saadi võnkeamplituudiks 3,16 μm. Väsimuskatse kestis 8 minutit ja selle aja jooksul teostati umbes pool miljonit painutustsüklit. Katse käigus ei tekkinud katseobjektis pragusid ega toimunud plastset deformatsiooni (joonis 22), millest võib järeldada, et hõbe-nanotraadid on elastses režiimis korduvalt painutamisele vastupidavad.

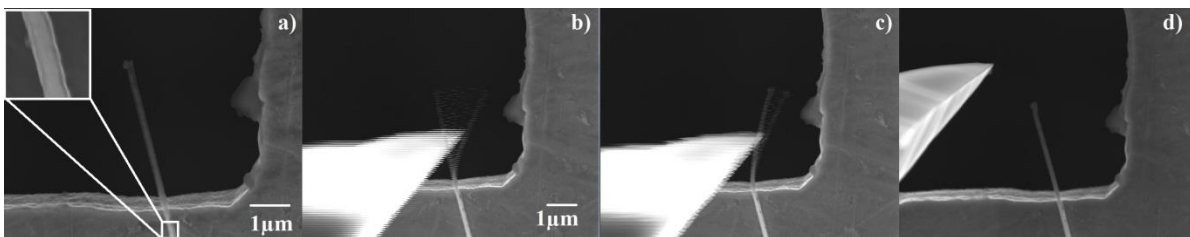


Joonis 22. Hõbe-nanotraat enne (a) ja peale (c) 8 minutist väsimuskatset. Väsimuskatse amplituudi määramiseks aeglaselt võetud kujutis (b).

### Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid

Eelnevalt demonstreeriti, et Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid käituvad kiirel paindel elastselt, mistõttu on võimalik nendega läbi viia väsimuskatseid. Katsed teostati kuuel erineval tuum-kest nanotraadil diameetritega 165–317 nm ning keskmise kesta paksusega 40±5 nm. Sarnaselt hõbe-nanotraatidele valiti võnkumissageduseks 1 kHz. Iga katse kestis 17 minutit,

mille jooksul teostati üle ühe miljoni painutamise. Võnkeamplituudid mõõdeti katse alguses kõrglahutusega SEM-i kujutiste abil ning amplituudi väärtused olid vahemikus 1,1–2,3  $\mu\text{m}$ . Joonis 23 demonstreerib enamikele katsetele iseloomuliku tendentsi, kus väsimuskatse käigus toimus Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi plastne deformatsioon. Seetõttu muutus katse käigus nanotraadi võnkeamplituud (joonis 23b ja -c). Vaid ühe katse käigus ei täheldatud nähtavat amplituudi muutust. Keskmiselt muutus 17 minutise väsimuskatse kestel Ag-SiO<sub>2</sub> võnkeamplituud 32%. Väsimuskatse lõppedes aga taastus tuum-kest struktuuri algne kuju mõne minuti jooksul (joonis 23d). Sarnaselt hõbe-nanotraatidele, ei täheldatud Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatides pragude tekkimist ega struktuuride murdumist.



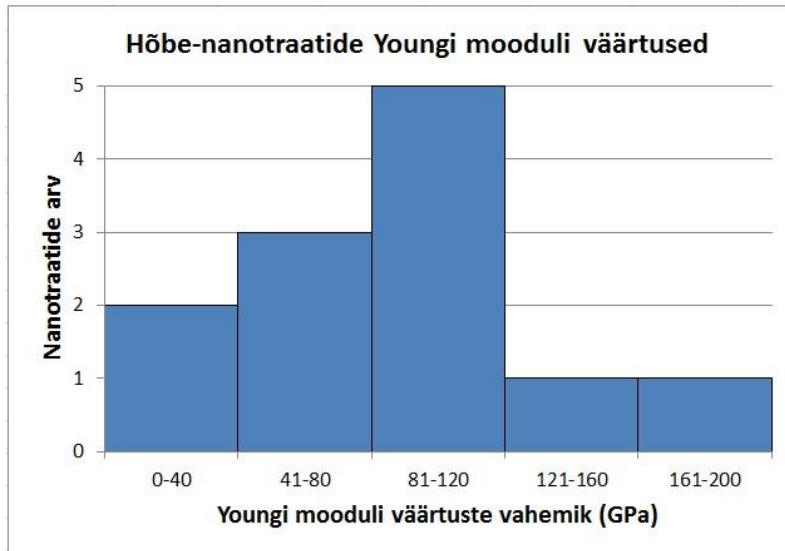
Joonis 23. Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi algne profiil (a), võnkeamplituud katse alguses (b), 8 minutit katse algusest (c) ja algse profiili taastumine (d).

### 4.3. Youngi mooduli mõõtmise katsed

#### Hõbe-nanotraadid

Youngi mooduli mõõtmise katse viidi läbi 13 hõbe-nanotraadil. Katses kasutatud nanotraatide diameetrid olid vahemikus 103–183 nm. Keskmiseks Youngi mooduli väärtuseks saadi 91±40 GPa, saadud tulemuste jaotus on toodud joonisel 24.

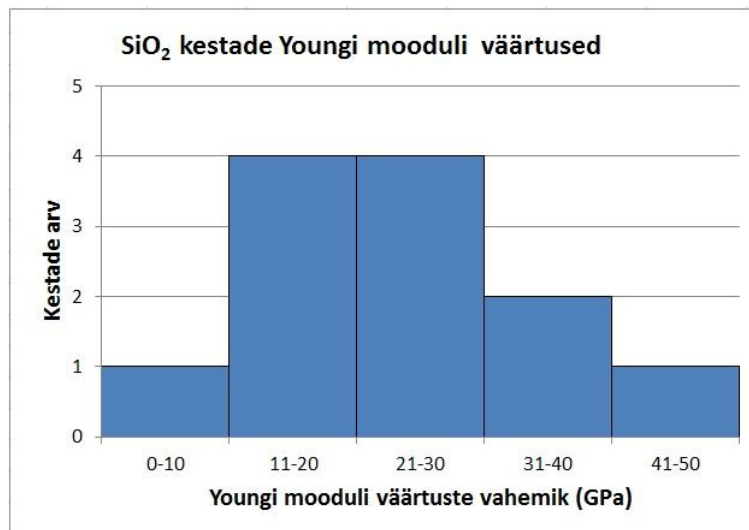
Saadud keskmine Youngi mooduli väärtus on veidi suurem kui makrotasemel hõbedal (83 GPa [75]) ning ligilähedane eelnevalt sama meetodit kasutades leitud sarnase diameetriga nanotraatidele [70]. Konsooltala paindekatsel eeldatakse, et materjal on isotroopne, kuid pentagonaalse hõbe-nanotraadi anisotroopse struktuuri tõttu tuleks saadud suurust tegelikult nimetada paindemooduliks.



Joonis 24. Hõbe-nanotraadi Youngi mooduli väärtuste jaotus.

### SiO<sub>2</sub> kestad

Youngi mooduli arvutamiseks teostati konsooltala paindekatsed koos jõu mõõtmisega 12 SiO<sub>2</sub> kestal. Kesta välisdiameeter oli vahemikus 151–227 nm ja seinapaksus 53±7 nm. Saadud tulemuste jaotus on toodud joonisel 25, keskmiseks Youngi mooduli väärtuseks saadi 25,4±11,1 GPa.



Joonis 25. SiO<sub>2</sub> kestad Youngi mooduli väärtuste jaotus.

Kolme punkti paindekatsed teostati viiel SiO<sub>2</sub> kestal välisdiameetriga vahemikus 172–230 nm ja keskmise seinapaksusega 43±8 nm. Kasutades alapunktis 3.3. toodud valemit (24), saadi keskmiseks Youngi mooduli väärtuseks 41,3±5,8 GPa. Nanotorke katsed viidi läbi

samadel SiO<sub>2</sub> kestadel, mida kasutati kolme punkti paindekatses. FEM-i simulatsioonide tulemusena leiti SiO<sub>2</sub> kestade keskmiseks Youngi mooduli väärtuseks 20,1±7,5 GPa. Valemite (25) ja (26) abil arvutati kestade keskmiseks Youngi mooduli väärtusteks 7,9±2,7 ja 4,6±1,6 GPa. Kõigi SiO<sub>2</sub> kestadega tehtud katsete tulemused on ära toodud tabelis 2.

Erinevaid meetodeid kasutades leitud Youngi mooduli väärtused on küllaltki lähedased SiO<sub>2</sub> nanotraatide väärtusele (46,5 GPa, [76]), mille Youngi mooduli määramiseks kasutati resonantsmeetodit. Samas on saadud tulemused peaaegu kaks korda väiksemad, kui SiO<sub>2</sub> nanotraatide (76,6 GPa, [77]) ja nanotorude (73,3 GPa, [78]) vastavad kolme punkti paindekatsel mõõdetud tulemused. Youngi moodulite väärtuste erinevuse põhjuseks võib olla näiteks SiO<sub>2</sub> nanotorude ja nanotraatide mõõtmetest tulenev mõju. Lisaks tuleb arvestada mõõtmiseks kasutatud meetodite eripärasid. Konsooltala paindekatsel korral määratakse objekti paine SEM-i kujutiselt, mis väikeste painete korral võib põhjustada suuremat viga ja Youngi mooduli väärtuse alahindamist. Nagu alapunktis 3.3. mainiti, ei ole võimalik olemasolevaid nanotorke mudeleid paksude SiO<sub>2</sub> kestade puhul kasutada. Samuti on nanotorke katse kohalike defektide suhtes tundlik ja rakendatav vaid väga homogeensete materjalide puhul. Kolme punkti paindekatsel korral on võimalik täpselt määrata väikseid paineid ja jõudusid ning saadud tulemusi pole keeruline lihtsaid analüütilisi valemeid kasutades analüüsida. Seetõttu sobib kolme punkti paindekatsel kõige paremini piiratud elastsusega paksude kestadega nanotorude Youngi mooduli määramiseks.

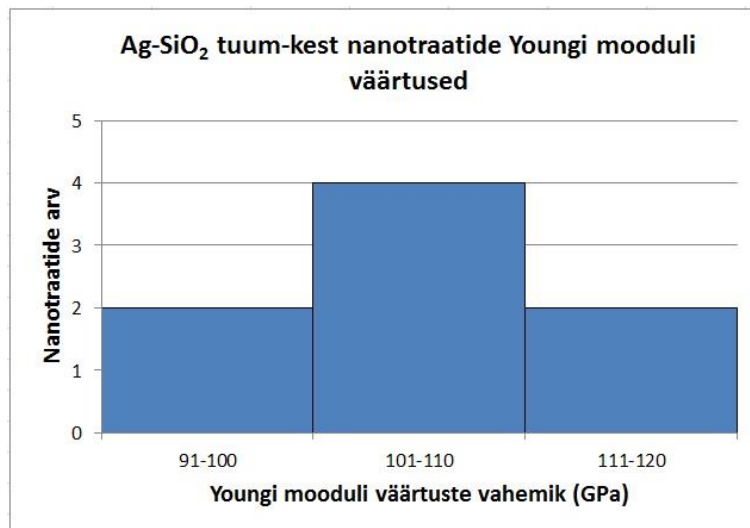
Tabel 2. Kolme punkti paindekatsel ja nanotorke katsetest leitud SiO<sub>2</sub> kestade Youngi mooduli väärtused.

Objekti nr.	Välis- diameeter (nm)	Kesta paksus (nm)	Youngi moodulid (GPa)			
			Kolme punkti paindekatsel	Nanotorge (õhuke kest)	Nanotorge (Hertzi mudel)	Nanotorge (FEM)
1	182	35	42,3	6,1	5,4	22,0
2	172	36	37,0	11,6	5,9	29,0
3	174	42	41,8	10,0	5,9	21,5
4	230	53	36,5	6,3	2,6	16,8
5	182	50	48,5	5,6	3,0	11,3
Keskmine	188	43±8	41,3±5,8	7,9±2,7	4,6±1,6	20,1±7,5

## Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid

Youngi mooduli mõõtmiseks viidi läbi konsooltala paindekatsed 8 Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadil. Mõõdetud Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide diameetrid olid vahemikus 165–276 nm ning keskmiseks kesta paksuseks mõõdeti 48±12 nm. Keskmiseks Youngi mooduliks saadi 106±7 GPa, väärtuste jaotus on toodud joonisel 26.

Leitud Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide Youngi mooduli väärtused on hinnangulised, sest arvutamiseks kasutatud numbrilisel sobitamisel tuleb kindlaks määrata tuuma või kesta Youngi mooduli väärtus. Käesolevas töös fikseeriti hõbe-nanotraadi Youngi mooduli väärtus, kuna antud ainet on rohkem uuritud. Seetõttu võib kindlamini väita, et hõbe-nanotraadi korral on Youngi mooduli väärtus lähedane hõbeda omale.



Joonis 26. Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide Youngi mooduli väärtuste jaotus.

## 5. KOKKUVÕTE

Viimasel ajal on suurenenud huvi uudsete 1D tuum-kest nanostruktuuride vastu, sest kahe materjali kombineerimisel avalduvad parendatud või uued materjali omadused. Lisaks võib sellise heterogeense struktuuri loomise eemärgiks olla tuummaterjali kaitsmine väliskeskkonna mõjude eest. Teadmised selliste struktuuride mehaaniliste omaduste kohta on olulised nii fundamentaalsest kui ka rakenduslikust seisukohast. Samas on 1D tuum-kest nanostruktuuride mehaanilisi omadusi vähe uuritud.

Antud uurimistöo eesmärgiks oli konsooltala paindekatses kasutades uurida Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide mehaanilisi omadusi. Selleks sünteesiti esmalt Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid ning seejärel viidi läbi katsed kahe erineva nanomanipulatsioonisüsteemiga, mis olid kohandatud erinevate SEM-ide jaoks. Mehaaniliste omaduste uurimiseks kasutati konsooltala paindekatses, väsimuskatses ja jõu mõõtmisega konsooltala paindekatses. Viimase katse abil oli võimalik määrata Youngi mooduli väärtused. Täiendava informatsiooni saamiseks uuriti ka hõbe-nanotraatide ja SiO<sub>2</sub> kestade mehaanilisi omadusi. SiO<sub>2</sub> kestade Youngi mooduli määramiseks teostati lisaks kolme punkti paindekatsed ja nanotorke katsed AFM-is.

Konsooltala paindekatses käigus deformeerusid hõbe-nanotraadid enamasti elastselt, millele järgnes plastne deformatsioon või habras murdumine. Selline kahene käitumine võib tuleneda hõbe-nanotraatide pentagonaalsest struktuurist. SiO<sub>2</sub> kestad käitusid SEM-is läbiviidud paindekatses käigus viskoelastselt, mille põhjuseks võib olla painutatud asendis kestade elektronkiire poolt põhjustatud paindepingete relaktsioon. Võrreldes hõbe-nanotraatidega, olid Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid painutamisele mehaaniliselt vastupidavamad. Tuum-kest nanotraate oli korduvalt võimalik painutada üle 180 kraadi, ilma et hõbe-nanotraadist tuum murduks. FEM-i simulatsioonidele tuginedes võib oletada, et Ag-SiO<sub>2</sub> nanotraadi vastupidavus lähtub SiO<sub>2</sub> kesta pehmendavast mõjust piirkonnas, kus muidu tekivad hõbe-nanotraadis murdumist põhjustavad mehaanilised pinged.

Kõige tähelepanuväärsemaks tulemuseks oli Ag-SiO<sub>2</sub> nanotraatide algse kuju taastumine elektronkiire mõjul. Kuju taastumine peatub elektronkiire väljalülitamisel ning efekt säilib ka nanotraadi korduval painutamisel. Algse nanotraadi kuju peaaegu täielikuks taastumiseks kulub vaid paar minutit. Sellist efekti ei täheldatud hõbe-nanotraatidel ega SiO<sub>2</sub> kestadel. Hõbe-nanotraatide ja SiO<sub>2</sub> kestade peal läbi viidud katsetele tuginedes, võib Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraate kujutada elastsest tuumast ja viskoelastsest kestast koosnevate 1D-te heterostruktuuridena. Kuju taastumise efekt on sellisel juhul seletatav viskoelastselt

painutatud kesta algse kuju taastumisega, kasutades selleks elastselt deformeeritud tuumas salvestatud energiat.

Väsimuskatse läbiviimisel teostati hõbe-nanotraatidel ja Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest struktuuridel üle ühe miljoni painutustsükli. Väsimuskatse käigus ei täheldatud kummagi struktuuri painutamisel pragude tekkimist ja katseobjektide murdumist. See tõestab, et hõbe-nanotraadid ja Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadid sobivad mikro- ja nanomehhaanilistes süsteemides kasutamiseks.

SEM-is läbi viidud mõõtmiste tulemusena määrati keskmised Youngi mooduli väärtused hõbe-nanotraatidele ( $91 \pm 40$  GPa), SiO<sub>2</sub> kestadele ( $25,4 \pm 11,1$  GPa) ja Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatidele ( $113 \pm 21$  GPa). AFM-is teostatud kolme punkti paindekatsest ja nanotorke katsetest määrati SiO<sub>2</sub> kestade keskmiseks Youngi mooduliks  $41,3 \pm 5,8$  ja  $20,1 \pm 7,5$ . Ühtlasi leiti, et töös uuritud SiO<sub>2</sub> kestade mehaaniliste omaduste määramiseks sobib kõige paremini kolme punkti paindekatse AFM-is.

Käesoleva tööga näidati, et kahe erineva materjali kombineerimine ühiseks tuum-kest heterostruktuuriks võib parendada ja ka tekitada materjalides täiesti uudseid omadusi.

## Mechanical characterization of Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires

Core-shell nanowires have attracted much attention due to the fact that combining two different materials in a single composite core-shell heterostructure can lead to improved or even completely novel properties. Knowledge about the mechanical properties of these heterostructures is important both from fundamental and applicational point of view. At the same time mechanical properties of 1D core-shell nanostructures have been poorly studied.

The aim of this work was to study mechanical properties of Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires using cantilevered beam bending technique. First, Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires were synthesized and then precise nanomanipulation experiments were conducted with two different nanomanipulation systems. Pure cantilevered beam bending test, fatigue test and cantilevered beam bending with force registration were all carried out. To get a deeper insight into properties of Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires, similar test were separately conducted for silver nanowires and SiO<sub>2</sub> shells. In addition, AFM based nanoindentation and three point bending tests were also carried out on SiO<sub>2</sub> shells.

During pure cantilevered beam bending tests silver nanowires behaved elastically until they deformed plastically or fractured in brittle manner. Such duality may arise from pentagonal structure of silver nanowires. SiO<sub>2</sub> shells behaved viscoelastically under electron beam radiation, which can be explained by electron beam induced structural relaxation in bent shell. Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires demonstrated significantly enhanced mechanical durability in comparison to silver nanowires. It was possible to bend Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires over 180° without visible fracture. According to finite element method simulations enhanced mechanical durability can be explained by shell ability to dampen mechanical stresses in the core in the vicinity of the contact with a stiff substrate.

Most interesting result was the restoration of initial profile of bent Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowire within minutes. Restoration effect ceases when electron beam was switched off and the effect was absorbed for nanowires that were bent multiple times. Such effect was absent for both silver nanowires and SiO<sub>2</sub> shells. Based on experiments made for silver nanowires and SiO<sub>2</sub> shells, Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires can be viewed as complex 1D heterostructure with elastic core and viscoelastic shell. Shape restoration effect of such heterostructure can be explained as restoration of initial shape of the viscoelastically bent shell using energy stored in elastic core.

Over one million bending cycles were carried out on both silver nanowires and Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires. For both structures no visible crack formation or breaking was

observed. Using cantilevered beam bending technique with force registration, Young modulus values for silver nanowires, SiO<sub>2</sub> shells and Ag-SiO<sub>2</sub> core-shell nanowires were 91±40, 25.4±11.1 and 113±21 GPa, respectively. AFM based three point bending and nanoindentation experiments resulted in Young modulus values of 41.3±5.8 and 20.1±7.5 GPa for SiO<sub>2</sub> shells.

In conclusion, current work clearly demonstrates that combination of two different materials in composite core-shell heterostructure can lead to material with advanced properties.

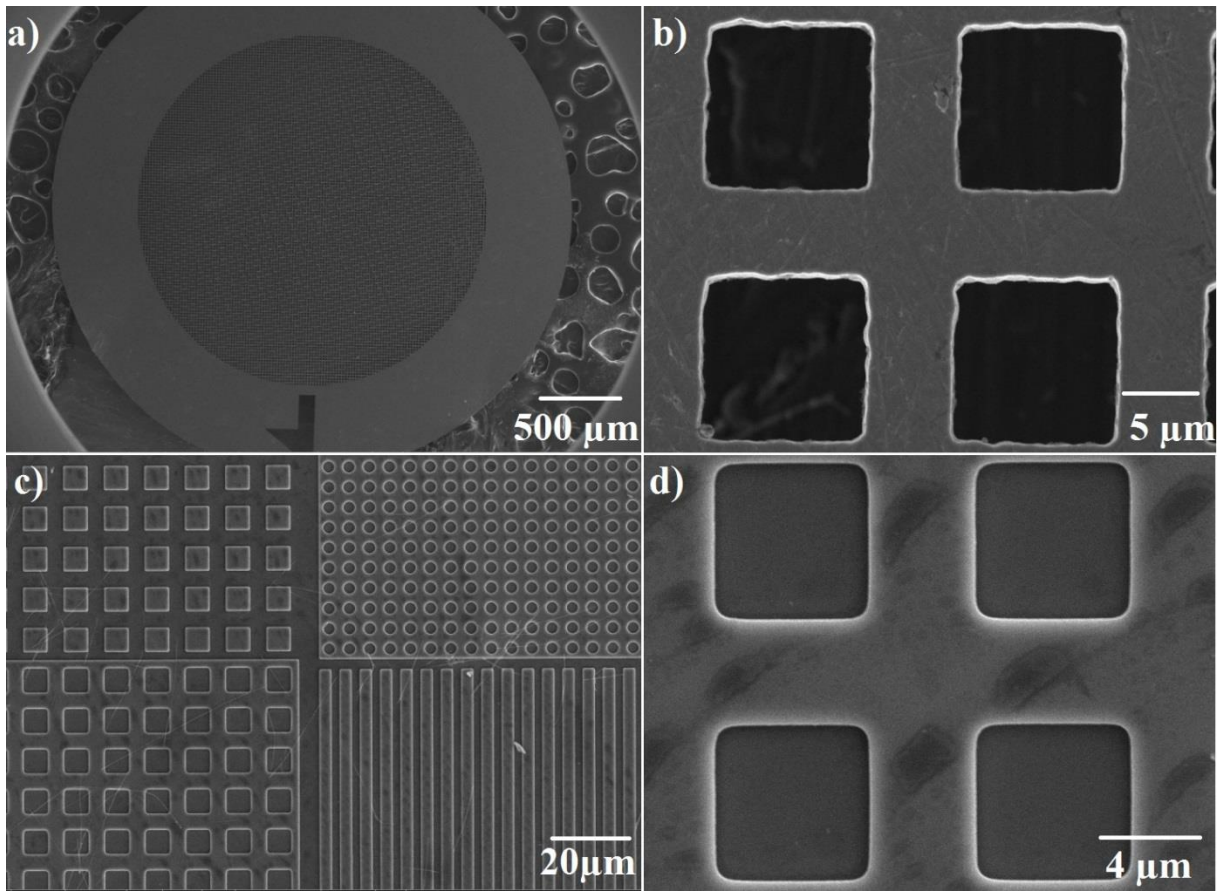
## **Tänuavaldused**

Siinkohal tänab töö autor oma juhendajaid, Sergei Vlassovit ja Madis Paalot, ning oma töörühmakaaslasi, Boris Polyakovi, Leonid Doroginit, Mikk Antsovit ja Magnus Metsa abi eest eksperimentide läbiviimisel ja tulemuste analüüsimisel ning oma kogemuste ja teadmiste jagamise eest antud valdkonnas. Lisaks tahaks tänada kogu nanostruktuuride füüsika labori kollektiivi, kes aitasid oma nõuga töö käigus tekkinuid probleeme lahendada.

Uurimustöö teostati järgmiste projektide abil: EU ERDF „Tippkeskus 2011 – mesosüsteemide teooria ja rakendus“, TK114; ESF Nr. 2013/0015/1DP/1.1.1.2.0/13/APIA/VIAA/010, ETF grandid 8420 ja 9007; ERDF “TRIBOFILM” 3.2.1101.12-0028, “IRGLASS” 3.2.1101.12-0027 ja “NanoCom” 3.2.1101.12-0010.

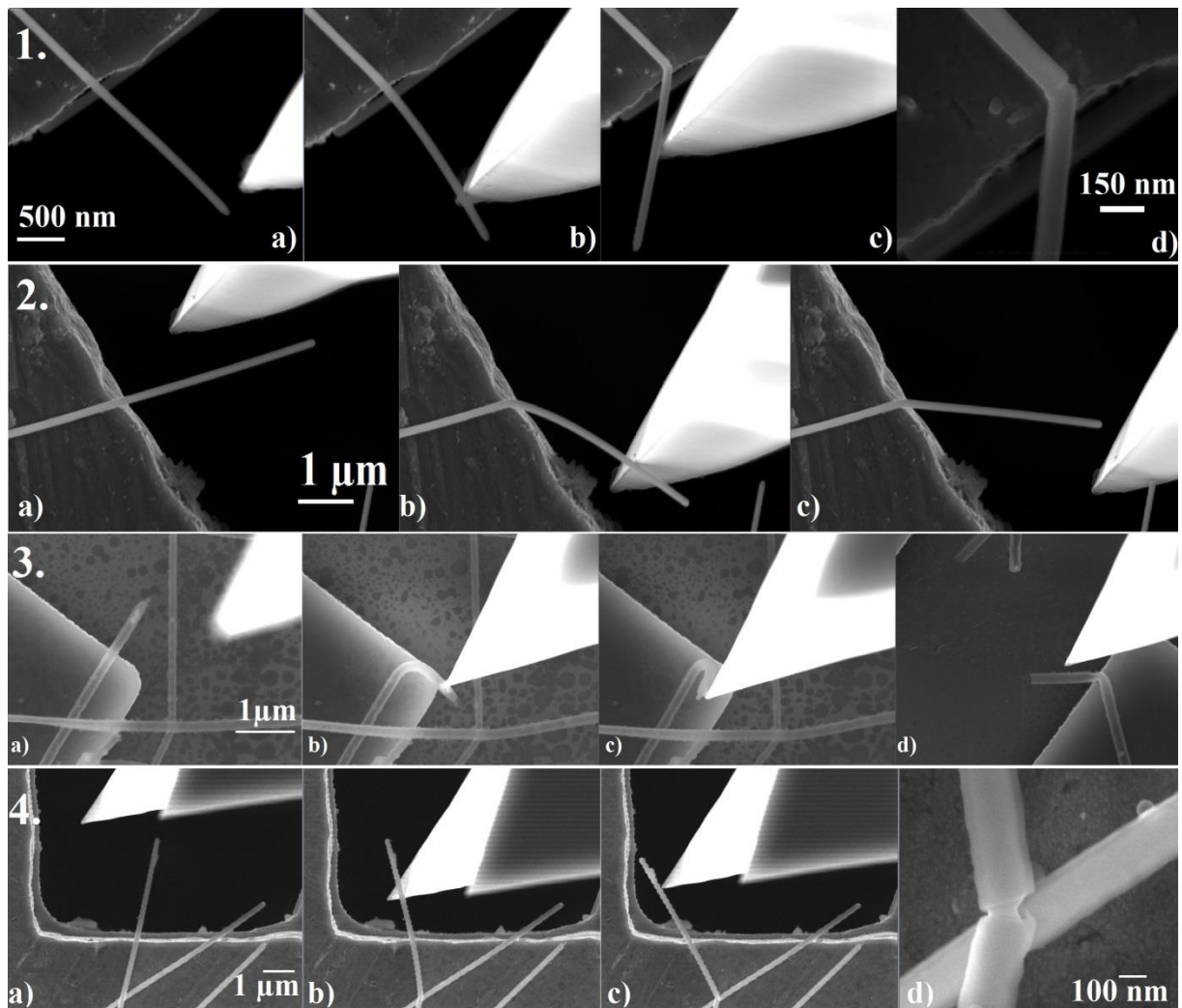
# Lisad

## Lisa 1



Joonis 27. Katsetes kasutatud aluspinnad: TEM-i võre (a, b) ja AFM-i kalibreerimivõre (c, d).

## Lisa 2



Joonis 28. 1) Hõbe-nanotraadi murdumine paindekatse käigus. 2) Hõbe-nanotraadi elastne-plastne käitumine. 3) SiO<sub>2</sub> kesta painutamine peaaegu 180 kraadini (a–c) ja kesta kokkukukkumine (d). 4) Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraadi murdumine paindekatse käigus.

## Kirjandusviited

1. B. Wild, L. Cao, Y. Sun, B. P. Khanal, E. R. Zubarev, S. K. Gray, N. F. Scherer, M. Pelton, "Propagation lengths and group velocities of plasmons in chemically synthesized gold and silver nanowires," *ACS Nano* 6(1), 472–482 (2012).
2. M. A. Kostowskyj, R. J. Gilliam, D. W. Kirk, S. J. Thorpe, "Silver nanowire catalysts for alkaline fuel cells," *Int. J. Hydrogen Energ.* 33, 5773–5778 (2008).
3. C.-H. Liu, X. Yu, "Silver nanowire-based transparent, flexible, and conductive thin film," *Nanoscale Res. Lett.* 6(75), 1–8 (2011).
4. Y. Yin, Y. Lu, Y. Sun, Y. Xia, "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).
5. P. Ramasamy, D.-M. Seo, S.-H. Kim, J. Kim, "Effects of TiO<sub>2</sub> shells on optical and thermal properties of silver nanowires," *J. Mater. Chem.* 22, 11651–11657 (2012).
6. S. F. Chin, S. C. Pang, F. E. I. Dom, "Sol-gel synthesis of silver/titanium dioxide (Ag/TiO<sub>2</sub>) core-shell nanowires for photocatalytic applications," *Mater. Lett.* 65, 2673–2675 (2011).
7. J. Xiang, W. Lu, Y. Hu, Y. Wu, H. Yan, C. M. Lieber, "Ge/Si nanowire heterostructures as high-performance field-effect transistors," *Nature* 441, 489–493 (2006).
8. J. Novák, Z. Križanová, I. Vávra, P. Eliáš, S. Hasenöhrl, A. Laurencíková, I. Novotný, J. Kovác, P. Šutta, M. Mikulics, "Structural and optical properties of individual GaP-ZnO core-shell nanowires," *Vacuum* 98, 106–110 (2013).
9. H. W. Kim, H. G. Na, D. S. Kwak, Y. J. Kwon, T. V. Khai, C. Lee, J. H. Jung, "Fabrication and magnetic properties of In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/NiMnGa core-shell nanowires," *Thin Solid Films* 546, 219–225 (2013).
10. J. Kang, J. W. Roh, W. Shim, J. Ham, J.-S. Noh, W. Lee, "Reduction of lattice thermal conductivity in single Bi-Te core/shell nanowires with rough interface," *Adv. Mater.* 23(30), 3414–3419 (2011).
11. I. N. Mastorakos, H. M. Zbib, D. F. Bahr, J. Parsons, M. Faisal, "Pseudoelastic behavior of Cu–Ni composite nanowires," *Appl. Phys. Lett.* 94, 043104 (2009).
12. Y. Feng, X. Ji, J. Duan, J. Zhu, J. Jiang, H. Ding, G. Meng, R. Ding, J. Liu, A. Hu, X. Huang, "Synthesis of ZnO-TiO<sub>2</sub> core-shell long nanowire arrays and their application on

- dye-sensitized solar cells," *J. Solid State Chem.* 190, 303–308 (2012).
13. T. D. Dao, C. T. T. Dang, G. Han, C. V. Hoang, W. Yi, V. Narayanamurti, T. Nagao, "Chemically synthesized nanowire TiO<sub>2</sub>/ZnO core-shell p-n junction array for high sensitivity ultraviolet photodetector," *Appl. Phys. Lett.* 103, 193119 (2013).
  14. I. T. Jeon, M. K. Cho, J. W. Cho, B. H. An, J. H. Wu, R. Kringel, D. S. Choi, Y. K. Kim, "Ni-Au core-shell nanowires: synthesis, microstructures, biofunctionalization, and the toxicological effects on pancreatic cancer cells," *J. Mater. Chem.* 21, 12089–12095 (2011).
  15. I.-S. Hwanga, S.-J. Kim, J.-K. Choi, J. Choi, H. Ji, G.-T. Kim, G. Cao, J.-H. Lee, "Synthesis and gas sensing characteristics of highly crystalline ZnO-SnO<sub>2</sub> core-shell nanowires," *Sensors and Actuators B* 148, 595–600 (2010).
  16. X. W. Liu, J. Hu, B. C. Pan, "The composition-dependent mechanical properties of Si/Ge core-shell nanowires," *Physica E* 40, 3042–3048 (2008).
  17. K. E. Aifantis, A. L. Kolesnikova, A. E. Romanov, "Nucleation of misfit dislocations and plastic deformation in core/shell nanowires," *Philos. Mag.* 87(30), 4731–4757 (2007).
  18. M. F. Yu, M. J. Dyer, G. D. Skidmore, H. W. Rohrs, X. K. Lu, K. D. Ausman, J. R. V. Ehr, R. S. Ruoff, "Three-dimensional manipulation of carbon nanotubes under a scanning electron microscope," *Nanotechnology* 10, 244–252 (1999).
  19. X. Li, H. Gao, C. J. Murphy, K. K. Casewell, "Nanoindentation of silver nanowires," *Nano Lett* 3(11), 1495–1498 (2003).
  20. P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, W. A. de Heer, "Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes," *Science* 283, 1513–1516 (1999).
  21. E. W. Wong, P. E. Sheehan, C. M. Lieber, "Nanobeam mechanics: elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes," *Science* 277, 1971–1975 (1997).
  22. S. Timoshenko, J. N. Goodier, *Theory of Elasticity* (McGraw-Hill Book Company, New York, 1951).
  23. V.V. Pokropivny, V.V. Skorokhod, "Classification of nanostructures by dimensionality and concept of surface forms engineering in nanomaterial science," *Mater. Sci. Eng. C* 27, 990–993 (2007).
  24. J. Zhu, H. Peng, F. Rodriguez-Macias, J. L. Margrave, N. Khabashesku, A. M. Imam, K. Lozano, E. V. Barrera, "Reinforcing epoxy polymer composites through covalent

- integration of functionalized nanotubes," *Adv. Funct. Mater.* 14, 643–648 (2004).
25. W.-K. Hong, D.-K. Hwang, I.-K. Park, G. Jo, S. Song, S.-J. Park, T. Lee, B.-J. Kim, E. A. Stach, "Realization of highly reproducible ZnO nanowire field effect transistors with n-channel depletion and enhancement modes," *Appl. Phys. Lett.* 90, 243103 (2007).
  26. O. Hayden, R. Agarwal, C. M. Lieber, "Nanoscale avalanche photodiodes for highly sensitive and spatially resolved photon detection," *Nat. Mater.* 5, 352–356 (2006).
  27. J. Wang, M. S. Gudiksen, X. Duan, Y. Cui, C. M. Lieber, "Highly polarized photoluminescence and photodetection from single indium phosphide nanowires," *Science* 293, 1455–1457 (2001).
  28. F. Qian, S. Gradecak, Y. Li, C.-Y. Wen, C. M. Lieber, "Core/multishell nanowire heterostructures as multicolor, high-efficiency light-emitting diodes," *Nano Lett.* 5(11), 2287–2291 (2005).
  29. J. C. Johnson, H. Yan, R. D. Schaller, L. H. Haber, R. J. Saykally, P. Yang, "Single nanowire lasers," *J. Phys. Chem. B* 105(46), 11387–11390 (2001).
  30. B. Tian, X. Zheng, T. J. Kempa, Y. Fang, N. Yu, G. Yu, J. Huang, C. M. Lieber, "Coaxial silicon nanowires as solar cells and nanoelectronic power sources," *Nature* 499, 885–889 (2007).
  31. C. Li, D. Zhang, X. Liu, S. Han, T. Tang, J. Han, C. Zhou, "In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires as chemical sensors," *Appl. Phys. Lett.* 82(10), 1613–1615 (2003).
  32. P.-H. Yeh, Z. Li, Z. L. Wang, "Schottky-gated probe-free ZnO nanowire biosensor," *Adv. Mater.* 21(48), 4975–4978 (2009).
  33. X. L. Feng, M. H. Matheny, C. A. Zorman, M. Mehregany, M. L. Roukes, "Low voltage nanoelectromechanical switches based on silicon carbide nanowires," *Nano Lett.* 10, 2891–2896 (2010).
  34. D.-H. Wang, D. Xu, Q. Wang, Y.-J. Hao, G.-Q. Jin, X.-Y. Guo, K. N. Tu, "Periodically twinned SiC nanowires," *Nanotechnology* 19, 215602 (2008).
  35. X. Zhang, D. Li, L. Bourgeois, H. Wang, P. A. Webley, "Direct electrodeposition of porous gold nanowire arrays for biosensing applications," *Chemphyschem* 10, 436–441 (2008).
  36. Y. Zhou, S. Sreekala, P. M. Ajayan, S. K. Nayak, "Resistance of copper nanowires and comparison with carbon nanotube bundles for interconnect applications using first

- principles calculations," *J. Phys. Condens. Matter* 20, 095209 (2008).
37. H. J. Hwang, C. H. Kim, Y. H. Jang, S. H. Bhang, H. B. Moon, J. H. Cho, "Effect of annealing on the magnetic properties of Ni nanowires prepared by using an anodized aluminum oxide template," *J. Korean Phys. Soc.* 58(3), 654–658 (2011).
  38. S. Du, "Pt-based nanowires as electrocatalysts in proton exchange fuel cells," *Int. J. Low-Carbon Tech.* 7(1), 44–54 (2012).
  39. D. T. Mitchell, S. B. Lee, L. Trofin, N. Li, T. K. Nevanen, H. Söderlund, C. R. Martin, "Smart nanotubes for bioseparations and biocatalysis," *J. Am. Chem. Soc.* 124, 11864–11865 (2002).
  40. Y.-H. Liu, Y.-Y. Tsai, H.-J. Chien, C.-Y. Chen, Y.-F. Huang, J.-S. Chen, Y.-C. Wu, C.-C. Chen, "Quantum-dot-embedded silica nanotubes as nanoprobe for simple and sensitive DNA detection," *Nanotechnology* 22, 155102 (2011).
  41. W. S. Han, Y. Kang, S. J. Lee, H. Lee, Y. Do, Y.-A. Lee, J. H. Jung, "Fabrication of color-tunable luminescent silica nanotubes loaded with functional dyes using a sol-gel cocondensation method," *J. Phys. Chem. B* 109(44), 20661–20664 (2005).
  42. D. A. Dinh, K. N. Hui, K. S. Hui, P. Kumar, J. Singh, "Silver nanowires: A promising transparent conducting electrode material for optoelectronic and electronic applications," *Rew. Adv. Sci. Eng.* 2, 1–22 (2013).
  43. J. A. Sioss, R. L. Stoermer, M. Y. Sha, C. D. Keating, "Silica-coated, Au/Ag striped nanowires for bioanalysis," *Langmuir* 23, 11334–11341 (2007).
  44. N. I. Kovtyukhova, T. E. Mallouk, T. S. Mayer, "Template surface sol-gel synthesis of SiO<sub>2</sub> nanotubes and SiO<sub>2</sub>-insulated metal nanowires," *Adv. Mater.* 15(10), 780–785 (2003).
  45. S. H. Zhang, Z.-Y. Jiang, Z.-X. Xie, X. Xu, R.-B. Huang, L.-S. Zheng, "Growth of silver nanowires from solutions: A cyclic penta-twinned-crystal growth," *J. Phys. Chem. B* 109, 9416–9421 (2005).
  46. W. Stöber, A. Fink, "Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range," *J. Colloid Interf. Sci.* 1968, 62–69 (1968).
  47. S. E. Hunyadi Murph, C. J. Murphy, "Patchy silica-coated silver nanowires as SERS substrates," *J. Nanopart. Res.* 15, 1607–16021 (2013).
  48. J. Pelleg, *Mechanical properties of materials* (Springer, New York, 2013).

49. A. N. Cleland, *Foundations of nanomechanics* (Springer, Berlin, 2003).
50. Y. Zhu, C. Ke, H. D. Espinosa, "Experimental techniques for the mechanical characterization of one-dimensional nanostructures," *Exp. Mech.* 47, 7–24 (2007).
51. E. P. S. Tan, C. T. Lim, "Mechanical characterization of nanofibers—A review," *Compos. Sci. Technol.* 66, 1102–1111 (2006).
52. P. J. Pablo, I. A. T. Schaap, F. C. MacKintosh, C. F. Schmidt, "Deformation and collapse of microtubules on the nanometer scale," *Phys. Rev. Lett* 91, 098101 (2003).
53. Y. Zhu, Q. Qin, F. Xu, F. Fan, Y. Ding, T. Zhang, B. J. Wiley, Z. L. Wang, "Size effects on elasticity, yielding, and fracture of silver nanowires: *In situ* experiments," *Phys. Rev. B* 85, 045443 (2012).
54. E. Zussman, X. Chen, W. Ding, L. Calabri, D. A. Dikin, J. P. Quintana, R. S. Ruoff, "Mechanical and structural characterization of PAN-derived carbon nanofibers," *Carbon* 43, 2175–2185 (2005).
55. F. Ko, Y. Gogotsi, A. Ali, N. Naguib, H. H. Ye, G. Yang, C. Li, P. Willis, "Electrospinning of continuous carbon nanotube-filled nanofiber yarns," *Adv. Mater.* 15(14), 1161–1165 (2003).
56. J. F. Waters, P. R. Guduru, M. Jouzi, J. M. Xu, T. Hanlon, S. Suresh, "Shell buckling of individual multiwalled carbon nanotubes using nanoindentation," *Appl. Phys. Lett.* 87, 103109 (2005).
57. E. P. S. Tan, C. T. Lim, "Physical properties of a single polymeric nanofiber," *Appl. Phys. Lett.* 84(9), 1603–1605 (2004).
58. J.-P. Salvetat, G. Andrew, D. Briggs, J.-M. Bonard, R. R. Bacsa, A. J. Kulik, T. Stöckli, N. A. Burnham, L. Forró, "Elastic and shear moduli of single-walled carbon nanotube ropes," *Phys. Rev. Lett.* 82(5), 944–947 (1999).
59. K. Y. Hwang, S.-D. Kim, Y.-W. Kim, W.-R. Yu, "Mechanical characterization of nanofibers using a nanomanipulator and atomic force microscope cantilever in a scanning electron microscope," *Polym. Test.* 29, 375–380 (2010).
60. B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Boland, "Mechanical properties of ultrahigh-strength gold nanowires," *Nat. Mat.* 4(7), 525–529 (2006).
61. R. Erdelyi, M. H. Madsen, G. Safran, Z. Hajnal, I. E. Lukacs, G. Fülöp, S. Csonka, J. Nygard, J. Volk, "In-situ mechanical characterization of wurtzite InAs nanowires," *Solid*

- State Commun. 152, 1829–1833 (2012).
62. D. A. Smith, V. C. Holmberg, D. C. Lee, B. A. Korgel , "Young's modulus and size-dependent mechanical quality factor of nanoelectromechanical germanium nanowire resonants," J. Phys. Chem. C 112, 10725–10729 (2008).
  63. W.-D. Wang, C.-L. Yi, K.-Q. Fan, "Molecular dynamics study on temperature and strain rate dependences of mechanical tensile properties of ultrathin nickel nanowires," Trans. Nonferrous Met. Soc. China 23, 3353–3361 (2013).
  64. K. Talukdar, A. K. Mitra, "Comparative MD simulation study on the mechanical properties of a zigzag single-walled carbon nanotube in the presence of Stone-Thrower-Wales defects," Compos. Struct. 92, 1701–1705 (2010).
  65. S. Buell, K. J. van Vliet, G. C. Rutledge, "Mechanical properties of glassy polyethylene nanofibers via molecular dynamics simulations," Macromolecules 42, 4887–4895 (2009).
  66. P. Joshi, S. H. Upadhyay, "Evaluation of elastic properties of multi walled carbon nanotube reinforced composite," Comp. Mater. Sci. 81, 332–338 (2014).
  67. J. Yvonnet, A. Mitrushchenkov, G. Chambaud, Q.-C. He, "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).
  68. L. Y. Jiang, Z. Yan, "Timoshenko beam model for static bending of nanowires with surface effects," Physica E 42, 2274–2279 (2010).
  69. Y. J. Lui, X. L. Chen, "Continuum models of carbon nanotube-based composites using the boundary element method," Boundr. Element. 1(2), 316–335 (2003).
  70. S. Vlassov, B. Polyakov, L. Dorogin, M. Antsov, M. Mets, M. Umalas, R. Saar, R. Lõhmus, I. Kink , "Elastic and yield strength of pentagonal silver nanowires: In situ bending tests," Mater. Chem. Phys. 143, 1026–1031 (2014).
  71. A. Heidelberg, L. T. Ngo, B. Wu, M. A. Phillips, S. Sharma, T. I. Kamins, J. E. Sader, J. J. Boland, "A Generalized description of the elastic properties of nanowires," Nano Lett. 6 (6), 1101–1106 (2006).
  72. H. R. Hertz, "Ueber die beruehrung elastischer koerper (On contact between elastic bodies)," kogumikus *Gesammelte werke (Collected works)* (Leipzig, Germany, 1895).
  73. B. Wu, A. Heidelberg, J. J. Boland, J. E. Sader, X.-M. Sun, Y.-D. Li, "Microstructure-hardened silver nanowires," Nano Lett. 6(3), 468–472 (2006).

74. K. Zheng, C. Wang, Y.-Q. Cheng, Y. Yue, X. Han, Z. Zhang, Z. Shan, S. X. Mao, M. Ye, Y. Yin, E. Ma, "Electron-beam-assisted superplastic shaping of nanoscale amorphous silica," *Nature Commun.* 1(24), 1–8 (2010).
75. D. R. Smith, F. R. Fickett , "Low-temperature properties of silver," *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.* 100, 119–171 (1995).
76. D. A. Dikin, X. Chen, W. Ding, G. Wagner, R. S. Ruoff, "Resonance vibration of amorphous SiO<sub>2</sub> nanowires driven by mechanical or electrical field excitation," *J. Appl. Phys.* 93, 226–230 (2003).
77. H. Ni, X. Li, H. Gao, "Elastic modulus of amorphous SiO<sub>2</sub> nanowires," *Appl. Phys. Lett.* 88, 043108 (2006).
78. S. Houmadi, D. Dedovets, S. Si, R. Tamoto, R. Oda, M. H. Delville, C. Bergaud, "Determination of the elastic properties of SiO<sub>2</sub> nanotubes templated from organic amphiphilic self-assemblies through inorganic transcription," *Appl. Phys. Lett.* 102, 151904 (2013).

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

Mina, Mikk Vahtrus

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose, Ag-SiO<sub>2</sub> tuum-kest nanotraatide mehaaniliste omaduste uurimine, mille juhendajaks on Sergei Vlassov,
  - 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 alates **30.05.2015** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **29.05.2014**