

LATVIJAS UNIVERSITĀTE
FIZIKAS UN MATEMĀTISKAS FAKULTĀTE
FIZIKAS NODAĻA

ANTIMONA SULFĪDA NANOVADU
MEHĀNISKĀS ĪPAŠĪBAS

BAKALĀURA DARBS

Autors: **Līga Jasulaņeca**

Studenta apliecības Nr.: lj10069

Darba vadītājs: Dr. Chem. Donāts Erts

RĪGA 2012

SATURS

1.. <i>Ievads</i>	5
2.. <i>Literatūras apskats</i>	6
2.1. Kristālisku vielu elastīgā deformācija	6
2.2. Antimona sulfīds	7
2.3. Junga moduļa noteikšanas metodes nanomērogā	8
2.3.1. Nanoindentācija	9
2.3.2. Mehāniska lieces deformācija ar atomspēka mikroskopa adatu	10
2.3.3. Mehāniskā rezonanse	10
2.4. Nanovadu mehāniskās īpašības	12
3.. <i>Eksperimentālā daļa</i>	14
3.1. Sb_2S_3 nanovadu paraugu sagatavošana un struktūras raksturošana	14
3.2. Mehānisko īpašību izpēte <i>in situ</i> skenējošā elektronu mikroskopā	17
3.2.1. Skenējošais elektronu mikroskops	17
3.2.2. Eksperimentālā iekārta mērījumu veikšanai <i>in situ</i> SEM	19
3.2.3. Sb_2S_3 nanovadu lieces deformācija elektrostatiskajā laukā	19
3.2.4. Sb_2S_3 nanovadu mehāniskā rezonanse	20
4.. <i>Rezultāti un diskusija</i>	21
4.1. Junga moduļa noteikšana ar lieces deformāciju	21
4.2. Junga moduļa noteikšana ar elektromehāniskās rezonanses metodi	25
4.3. Rezultātu apkopojums	29
5.. <i>Secinājumi</i>	31

ANOTĀCIJA

Antimona sulfīds Sb_2S_3 ir guvis ievēribu pateicoties augstajai fotojutībai un termoelektriskajai jaudai. Nanovadu mehāniskās īpašības ir atkarīgas no materiāla struktūras un nosaka uz nanovadiem balstītu ierīču ātrdarbību, ilgtspēju un izturību. Sb_2S_3 nanovadu mehāniskās īpašības līdz šim nav pētītas. Darbā Sb_2S_3 nanovadu Junga moduļa noteikšanai izmantotas divas *in situ* metodes - ar elektrisko lauku ierosināta mehāniskā rezonanse un nanovada lieces deformācija elektrostatiskajā laukā. Mehāniskās rezonances eksperimentos noteikts rezonatora svārstību labums. Sb_2S_3 nanovadiem novērotas divas vai vairākas fundamentālās rezonances frekvences, un parādīta to saistība ar nanovada šķērsriezuma ģeometriskajiem izmēriem. Darbā noteiktais Sb_2S_3 nanovadu Junga modulis ir mazāks nekā literatūrā pieejamais makroskopiska materiāla Junga modulis. Rezultāti norāda uz tendenci Junga modulim palielināties, samazinoties nanovadu šķērsgriezumam. Junga moduļa vērtības, kuras noteiktas ar abām metodēm - mehāniskās rezonances un lieces deformācijas elektrostatiskajā laukā - kļūdu robežās sakrīt.

ANNOTATION

Antimony sulfide Sb_2S_3 has attracted scientific attention due to its high photosensitivity and thermoelectric power. Mechanical properties of nanowires depend on their structure and determine durability of devices using nanowires as fundamental building blocks. Mechanical properties of Sb_2S_3 nanowires have not been determined until now. In this work two *in situ* scanning electron microscope (SEM) methods have been used for determination of Young's modulus of Sb_2S_3 nanowires - electrically induced mechanical resonance and nanowire deflection in external electrostatic field. In mechanical resonance experiments resonance quality factors are determined. Double- or multiple-mode resonances have been demonstrated and explanation of their existence based on geometrical asymmetry of Sb_2S_3 nanowire cross-section. The experimentally determined Sb_2S_3 nanowire Young's modulus is smaller than macroscopic Young's modulus reported in literature. Results show a tendency towards increasing Young's modulus when diminishing cross-sectional size of nanowires.

1.

Ievads

Nanometru izmēru objektiem ir pievērsta plaša zinātniskā interese gan saistībā ar to potenciālo pielietojumu (piemēram, augstas jutības ķīmiskos, bioloģiskos un masas sensoros, nanoelektromehāniskajās sistēmās), gan to fizikālo īpašību dēļ, kas ievērojami atšķiras no makroskopiska materiāla īpašībām. Nanostruktūrām ir demonstrētas no makroskopiska materiāla atšķirīgas optiskās [1], termiskās [2], elektriskās [3] un mehāniskās [4] īpašības. Antimona sulfīds ir pusvadītājs ar labām fotoelektriskām un termoelektriskām īpašībām [5]. Literatūrā tika atrasts maz informācijas par makroskopiska Sb_2S_3 mehāniskajām īpašībām, un tā ir pretrunīga.

Nesen uzsākti Sb_2S_3 nanovadu sintēzes un fizikālo īpašību pētījumi ([6], [7]). Variējot Sb_2S_3 kristālu augšanas apstākļus, iegūti Sb_2S_3 nanovadi ar atšķirīgu morfoloģiju ([8], [9]). Monokristāliskiem Sb_2S_3 nanovadiem demonstrētas pjezo- un ferroelektriskas īpašības [7], kā arī aprakstīti elektriskā transporta mehānismi nanovados [10]. Tomēr maza uzmanība pievērsta to fundamentālajām mehāniskajām īpašībām, kuras ir cieši saistītas ar nanovadu struktūru un homogenitāti un no kurām atkarīga nanovadu kā aktīvo komponentu pielietošana dažādās optoelektroniskās un nanoelektromehāniskās sistēmās. Nanovadu struktūra tiek pētīta lokālā skalā, izmantojot transmisijas elektronu mikroskopu (TEM) un enerģijas izkliedes spektrometriju (EDX). Darbā izmantotās metodes ļauj noteikt mehāniskās īpašības nanovadam kā veselai struktūrai, paverot iespējas spriest par nanovadu savstarpējo atšķirību vienas sintēzes sērijas ietvaros, kā arī atšķirību starp nanovadu sintēzes sērijām.

Darba mērķis bija noteikt Sb_2S_3 Junga moduli un salīdzināt iegūtos rezultātus ar literatūrā pieejamām makroskopiska materiāla vērtībām.

Darbā izmantotās mehāniskās rezonanses un nanovada lieces deformācijas metodes *in situ* elektronu mikroskopā reālā laikā ļauj novērot nanovadu mehānisko reakciju uz pielikto slodzi.

2.

Literatūras apskats

2.1. Kristālisku vielu elastīgā deformācija

Kristāliskām vielām raksturīga periodiska to veidojošo atomu vai molekulu struktūra. To mehāniskās īpašības nosaka reakcija uz pielikto mehānisko spriegumu.

Izšķir elastīgo - sākotnējo deformācijas fāzi, kad deformācijas ir nelielas un atgriezeniskas, un plastisko - neatgriezenisku deformāciju. Ja kristāls tiek pakļauts ļoti mazam mehāniskajam spriegumam, tiek izjaukts molekulu vai atomu savstarpējo mijiedarbības spēku līdzsvars, kā rezultātā mainās atomu savstarpējie attālumi kristālrežģī. Makroskopiski tas izpaužas kā elastīga deformācija. Junga modulis E ir stiepes sprieguma un deformācijas attiecība tajā deformācijas fāzē, kurā darbojas Huka likums

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (2.1)$$

Vispārināto Huka likumu var uzrakstīt formā

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\varepsilon_{kl}, \quad (2.2)$$

kur σ_{ij} - sprieguma tenzors, ε_{kl} - deformācijas tenzors un c_{ijkl} - elastības tenzors. Izrakstot vienādojumu atklātā formā, iegūst 81 elastības tenzora komponenti. Deformācijas, sprieguma un elastības tenzoru simetrijas dēļ anizotropa materiāla aprakstam pietiek ar 21 elastības tenzora komponenti. Pilnībā izotropu materiālu apraksta ar 2 savstarpēji neatkarīgām komponentēm. Neatkarīgo komponentu skaits tiek reducēts arī kristālu gadījumā, kad eksistē noteikta veida simetrija. Piemēram, kubiskam kristālam pietiek ar trīs elastības konstantēm, savukārt vismazāk simetriskajai kristālu sistēmai - triklīnai - neatkarīgo konstanšu skaits ir 21.

Tā kā antimona sulfīds ir kristāls, kas pieder pie ortorombiskās kristālu klases, tā kristalog-

rāfiskās asis a , b , un c ir savstarpēji perpendikulāri vērstas, pie tam $a \neq b \neq c$. Minimālais simetrijas operāciju skaits, t.i., operāciju skaits, kas nepieciešams, lai atgrieztu kristālu sākotnējā stāvoklī ir 2 perpendikulāras dubultas rotācijas. Līdz ar to elastības matricu var uzrakstīt formā ar 9 neatkarīgiem koeficientiem:

$$\begin{pmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & 0 & 0 & 0 \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{55} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix}, \quad (2.3)$$

kur $C_{12} = C_{21}$, $C_{13} = C_{31}$ un $C_{23} = C_{32}$.

Konstantes C_{11} , C_{22} un C_{33} apraksta kristāla pretestību spiedes deformācijai paralēli attiecīgi a , b un c kristalogrāfiskajai asij.

Papildus Junga modulim eksistē arī citi elastības moduļi. Piemēram, tilpuma modulis B raksturo materiāla pretošanos tilpuma izmaiņai spiediena ietekmē, savukārt bīdes modulis G - pretošanos atgriezeniskai deformācijai bīdes deformācijas iespaidā. Pēc B/G attiecības iespējams klasificēt materiālus trauslos un elastīgos. Liela B/G vērtība nozīmē, ka materiāls ir elastīgs, bet maza - trausls. Kritiskā B/G vērtība, kas atdala trauslu materiālu no elastīga, ir 1.75 [11].

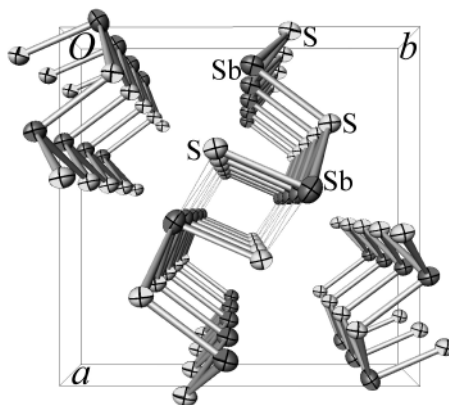
2.2. Antimona sulfīds

Antimona sulfīds jeb Sb_2S_3 ir V-VI ķīmiskās grupas elementu binārais savienojums - feroelektrisks pusvadītājs ar potenciālu pielietojumu optoelektroniskās [12] un termoelektriskās ierīcēs, dažādās mikroviļņu un slēdžu tipa ierīcēs, kā arī optiskajā datu uzglabāšanā [13].

Sb_2S_3 aizliegtās zonas platums (1.78-2.5 eV) [15], kas pārklāj visu redzamās gaismas un tuvo infrasarkanā reģionu, un lielais absorbcijas koeficients ($\alpha \geq 10^3 \text{cm}^{-1}$) [16] norāda uz tā piemērotību izmantošanai saules baterijās. Kristāliska Sb_2S_3 elektriskā vadītspēja istabas temperatūrā ir $10^{-8} - 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ [5]. Plašāk pētīta ir Sb_2S_3 plāno kārtiņu sintēze, un tām novērotas labas termoelektriskās īpašības, fotojutība [17] un liels gaismas laušanas koeficients ($n = 2.7...2.75$ [18]).

Sb_2S_3 ir materiāls kam raksturīga izteikta anizotropija. Ortorombiskā vienības šūnas struktūra parādīta attēlā 2.1.

Kristālstruktūru veido nepārtrauktas Sb_2S_3 lentes, kas paralēlas kristalogrāfiskajai c asij. Vienības šūnā ietilpst četras Sb_2S_3 lentes, kas pa pāriem veido Sb_4S_6 ķēdes. Ķēdes iekšienē



2.1. att.: Antimona sulfīda kristāliskā struktūrā perspektīvā, projekcija uz kristāla c -asi [14]

S un Sb atomi ir saistīti ar īsām un stiprām kovalentām saitēm, savukārt starpkēžu saites starp S un Sb atomiem ir relatīvi vājas [14]. Atšķirīgie saišu stiprumi izskaidro kristāla mehānisko anizotropiju.

Literatūrā netika atrasti dati par Sb_2S_3 Junga moduļa eksperimentāli noteiktām vērtībām. Polikristāliskam Sb_2S_3 skaitliski no pirmajiem principiem aprēķinātais Junga modulis $E = 91.93$ GPa [19]. Šajā avotā norādīts arī Sb_2S_3 bīdes modulis $G = 36.43$ un tilpuma modulis $B = 64.3$ GPa. Antimona sulfīdam $B/G \approx 1.77$, tātad to var uzskatīt par elastīgu materiālu.

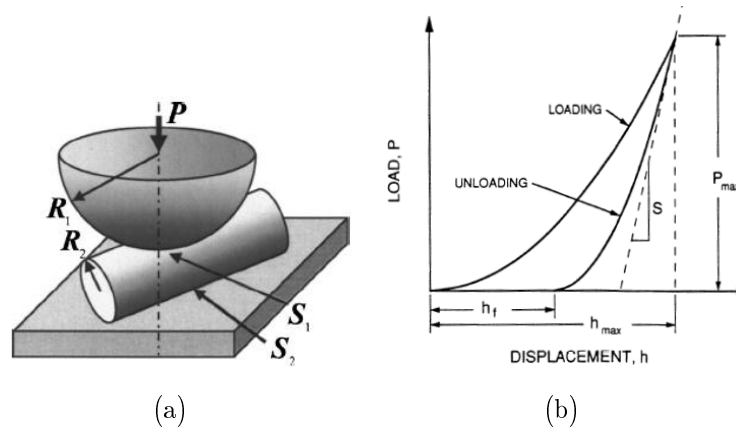
Sb_2S_3 anizotropijas faktoru vērtības saspiešanai $A_c = 2.23\%$ un bīdei $A_s = 11.2\%$ [19] liecina par relatīvi augstu bīdes anizotropiju.

Akustisko viļņu izplatīšanās ātruma mērījumi ir viena no visplašāk izmantotajām metodēm kristālu mehānisko īpašību noteikšanai. Nosakot skaņas garenvilņu un šķērsvilņu izplatīšanās ātrumu gar katru kristāla kristalogrāfisko asi, iespējams iegūt plašu mehānisko īpašību raksturojumu. Sb_2S_3 kristālam skaņas ātruma vērtība c -ass virzienā $v_{||} = 2.71 \cdot 10^5 (\pm 5\%) \text{ cm s}^{-1}$ [18]. Salīdzinājumam - polikristāliskam Sb_2S_3 $v_{||} = 4.93 \cdot 10^5 \text{ cm s}^{-1}$ [19], kas ir aptuveni 1.8 reizes lielāks.

2.3. Junga moduļa noteikšanas metodes nanomērogā

Nanovadu Junga moduļa noteikšanai tiek pielietotas dažādas eksperimentālās metodes. Nelielo izmēru dēļ individuālu nanovadu raksturošana un manipulācija ir praktiski sarežģītāka nekā nanovadu masīviem un makroskopiskiem materiāliem, tāpēc ir izveidotas īpašas metodes Junga moduļa noteikšanai.

2.3.1. Nanoindentācija



2.2. att.: Nanoindentācija: a) nanoindentācijas principiālā shēma [20]; b) slogošanas-atslogošanas līknes. P_{max} -maksimālā slodze un h_{max} -tai atbilstošais indentācijas dziļums, h_f -atlikušais pārvietojums pēc pilnīgas slodzes noņemšanas [21]

Ar nanoindentāciju iespējams noteikt ne tikai nanovadu Junga moduli, bet arī cietību H . Nanoindentācijas principiālā shēma parādīta attēlā 2.2.a.

Indentācijas pamatā ir pētāmā materiāla deformācija ar zināmas formas adatas galu. Nanovads tiek piestiprināts pie substrāta, un tā mehāniskās īpašības tiek noteiktas lokāli kontakta vietā, izmantojot slogošanas-atslogošanas līknes (att. 2.2.b), atšķirībā no citām metodēm, kurās tās nosaka visam nanovadam.

Metode balstās uz to, ka pie maksimālās slodzes P_{max} parauga materiāls pieņem adatas gala formu. Zinot indentācijas dziļumu h un adatas formas funkciju (šķērsriezuma laukumu kā funkciju no attāluma līdz adatas galam), iespējams noteikt kontakta laukumu A .

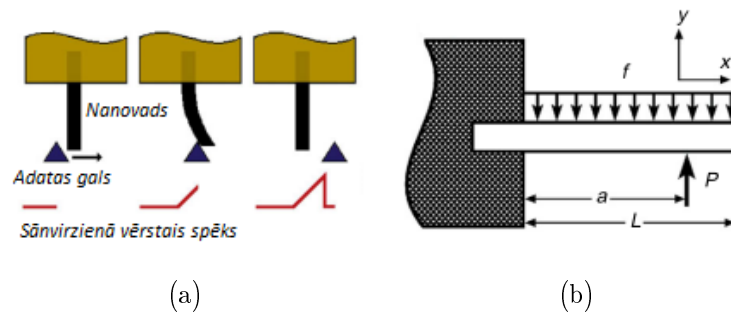
Pēc šiem paramateriem nosaka Junga moduli, izmantojot vienādojumu

$$S = \frac{dP}{dh} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_r \sqrt{A}, \quad (2.4)$$

kur

$$H = \frac{P_{max}}{A} \quad (2.5)$$

un S - sākotnējais atslogošanas stingums un E_r - reducētais Junga modulis, kurš ietver sevī abu materiālu deformāciju [21]. Ar nanoindentācijas metodi cietība tika noteikta, piemēram, GaN un ZnO nanovadiem [20].



2.3. att.: Nanovada lieces deformācija ar AFM adatu: a) principiālā lieces deformācijas shēma; b) shematisks nanovada un uz to darbojošos spēku attēlojums; P - punktā koncentrēts spēks, kas darbojas attālumā a no nanovada stiprinājuma vietas; f - berzes spēks.

2.3.2. Mehāniska lieces deformācija ar atomspēka mikroskopa adatu

Junga modulis tiek noteikts, izmantojot ar atomspēka mikroskopa (AFM) iegūto spēkāpārvietojuma (F-d) raksturlielni.

Ar AFM nosaka Junga moduli, izmantojot divpunktu [22] vai trīspunktu [23] metodi - t.i., izmantojot attiecīgi vienā vai abos galos nostiprinātu nanovadu. Vispirms nanovadi tiek uznesti uz virsmas un tad piestiprināti, izmantojot, piemēram, materiālu uzputināšanu pēc elektronu litogrāfijas vai izmantojot fokusētā jonu kūļa iekārtu. Vienā galā nostiprinātam nanovadam ar AFM tiek nomērītas F-d raksturlielnes dažādos attālumos no stiprinājuma punkta, sānvirzienā pārvietojot AFM adatas galu, līdz tas pieskaras un elastīgi noliec nanovadu prom no līdzsvara stāvokļa [22], kā ilustrēts attēlā 2.3. Pēc adatas pieskaršanās nanovadam sānvirzienā vērtais spēks pieaug lineāri atkarībā no adatas pārvietojuma. Junga moduli nosaka, izmantojot Eilera-Bernulli stieņa vienādojumu [22]

$$EI \frac{d^4 y}{dx^4} = -f + P\delta(x - a), \quad (2.6)$$

kur I - nanovada inerces moments un f - pretēji pieliktajam spēkam P vērsts berzes spēks starp vadu un virsmu, uz kuras tas atrodas. Vienādojums (2.6) apraksta izotropu, homogēnu stieņa ar nemainīgu šķērsgriezuma laukumu garenvirzienā lieces deformāciju šķērse-niskās slodzes ietekmē. Pie tam tiek pieņemts, ka bīdes deformācijas nav, un materiāls pakļaujas Huka likumam.

2.3.3. Mehāniskā rezonanse

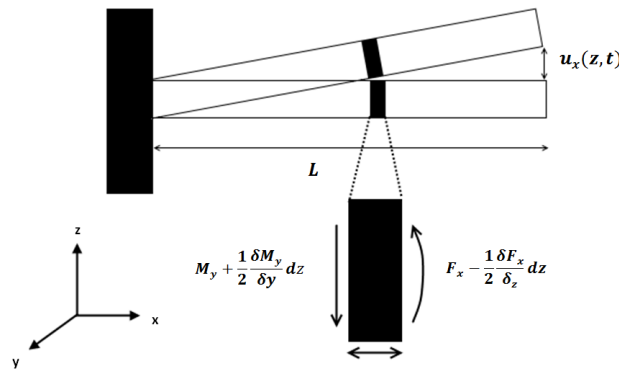
Atsevišķu nanovadu Junga moduļa noteikšanai tiek izmantota kā termiska [24], tā arī elektriska [25] vai mehāniska rezonances svārstību ierosināšana. Svārstību aprakstam bieži tiek izmantots Eilera-Bernulli (EB) modelis, kas aplūko homogēnu, taisnu stieni ar

konstantu šķērsriezuma laukumu. Pieņemot, ka stieņa biezums un platums ir daudzreiz mazāks par garumu, iegūst viendimensionālu problēmu. Pie tam modelis pieņem, ka spriegumi sānu virzienos (σ_x un σ_y) ir mazi un tos var neņemt vērā. Stieņa maksimālajai novirzei no līdzsvara stāvokļa jābūt mazākai par žiroskopisko rādiusu K , kur $K = \sqrt{\frac{I}{A}}$ [26].

Stieņa kustības vienādojums, kad uz to neiedarbojas ārējie spēki un spēka momenti, ir ceturtais kārtas diferenciālvienādojums

$$\rho A \frac{d^2 u_x(z, t)}{dt^2} + EI_y \frac{\delta^4 u_x(z, t)}{\delta z^4} = 0 \quad (2.7)$$

kur ρ - blīvums, A - šķērsriezuma laukums, $u_x(z, t)$ - stieņa pārvietojums x-ass virzienā, kā ilustrēts attēlā 2.4..



2.4. att.: Eilera-Bernulli stieņa modelis un spriegumu sadalījums uz stieņa elementu dz [26]

Atrisinot vienādojumu, iegūst stieņa naturālās svārstību frekvences dažādām svārstību modām

$$\nu_n = \frac{\beta_n^2}{L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}} \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.8)$$

Aktuāls ir jautājums par patiesās fundamentālās rezonanses frekvences noteikšanu, jo Junga modulis pēc EB svārstību teorijas ir atkarīgs no rezonanses frekvences otrajā pakāpē. Literatūrā aprakstīti rezonanses eksperimenti, kuros novērotas vairākkārtējas rezonanses [27].

Lielākajā daļā elektromehāniskās rezonanses gadījumu rezonanses svārstības novērojamas arī pie $\frac{\nu_1}{2}$, kur ν_1 - fundamentālā rezonanses frekvence. To var izskaidrot ar statiska elektriskā lādiņa uzkrāšanos uz nanovada gala. Lādiņu Q , kas tiek inducēts nanovadā, var aprakstīt ar formulu (2.9)

$$Q = Q_0 + \alpha V_d \cos 2\pi\nu t, \quad [28] \quad (2.9)$$

kur Q_0 - elektroda galā inducētais lādiņš, kas līdzsvaro elektroda un nanovada materiālu virsmas izejas darba funkciju starpību, α - no ģeometrijas atkarīgs reizinātājs, V_d - pieliktā sprieguma amplitūda.

Elektrisko spēku $F = QE$, kur gan elektriskā lauka intensitāte E ir proporcionāla elektrisko potenciālu starpībai V ($E = \alpha V$), gan lādiņš uz nanovada gala Q ir proporcionāls V ($Q = \beta V$), var izteikt ar formulu (2.10)

$$\begin{aligned} F(t) &= \alpha\beta V^2 = \alpha\beta[\Delta V + V_{dc} + V_{ac} + V_{ac} \cos(\Omega t)]^2 = \\ &= \alpha\beta[(\Delta V + V)_{dc}]^2 + \frac{1}{2}V_{ac}^2 + 2(\Delta V + V_{dc})V_{ac} \cos(\Omega t) + \\ &\quad + \frac{1}{2}V_{ac}^2 \cos(2\Omega t)] = F^0 + F^1 \cos(\Omega t) + F^2 \cos(2\Omega t), \end{aligned} \quad [29] \quad (2.10)$$

kur ΔV - nanovada un elektroda materiālu nevienādo darba funkciju radītā elektrisko potenciālu starpība, V_{ac} un V_{dc} - attiecīgi maiņsprieguma un līdzsprieguma komponentes amplitūda.

No izteiksmes redzams, ka eksistē rezonanse pie $\nu = \frac{\nu_1}{2}$ kuras svārstību amplitūda būs proporcionāla V_{ac} , un rezonanse pie ν_1 ar amplitūdu proporcionālu V_{ac}^2 .

2.4. Nanovadu mehāniskās īpašības

Nanovadi ir viendimensionālas nanostruktūras, kuru fizikālās īpašības ir atkarīgas ne tikai no materiāla, bet arī no formas un izmēriem.

Nanovadu mehānisko īpašību atšķirību no makroskopiskā materiāla var izskaidrot ar lielo virsmas laukuma-tilpuma attiecību. Tā kā virsmas atomiem ir zemāks koordinācijas skaitlis nekā atomiem, kas atrodas tilpumā, tie atrodas enerģētiski augstākā stāvoklī. Šo enerģijas starpību sauc par virsmas enerģiju. Atšķirīgā virsmas un tilpuma atomu stāvokļa rezultātā rodas virsmas spriegums, kas var būt gan pozitīvs, gan negatīvs. Piemēram, metāla nanovadiem virsmas enerģijas minimizēšanai notiek virsmas atomu savstarpējo attālumu samazināšanās un saspiešanās vada serdes virzienā, tādējādi palielinot lokālo elektronu blīvumu [30]. Rezultātā rodas pozitīvs virsmas spriegums. Savukārt pusvadītāju materiālu nanovadiem raksturīgs negatīvs virsmas spriegums, kas nozīmē, ka virsmas enerģija var tikt samazināta, palielinoties nanovada garumam [31]. Nanovadulielā virsmas laukuma-tilpuma attiecība nozīmē, ka virsmas enerģija dod ievērojamu ieguldījumu kopējā elastības enerģijā.

Tāpat mehāniskās īpašības ievērojami ietekmē defektu skaits, kas nanovadiem var būt daudz mazāks nekā makroskopiskam materiālam.

Kristāliska objekta izmēriem samazinoties un pārsniedzot noteiktu robežu, atomu savstarpējo attālumu r samazināšanās dēļ elastības konstantes un līdz ar to arī Junga modulis palielinās aptuveni proporcionāli r^4 [32].

Ir sagaidāms, ka nanomērogā struktūras mehānisko uzvedību arvien vairāk sāk ietekmēt virsmas spriegums un virsmas elastība, ar ko iespējams skaidrot dažādu nanostruktūru Junga moduļa atšķirību no makroskopiska materiāla. Tomēr dažādu nanovadu Junga moduļa eksperimentālo mērījumu rezultāti liecina par atšķirīgām tendencēm. Piemēram, Ag un Pb nanovadiem novērota Junga moduļa strauja samazināšanās līdz ar diametru [33], Cr nanovadiem (*nanocantilevers*) - strauja palielināšanās [34]. SiC nanovadu [22] eksperimentāli noteiktajam Junga modulim nav konstatēta atkarība no rādiusa. Pat viena un tā paša materiāla nanovadiem ir novērotas dažādas sakarības. Piemēram, Si nanovadiem Junga moduļa pieaugšana [35], gan samazināšanās [36]. Au nanovadiem vai nu nav konstatēta atkarība [37], vai arī konstatēta Junga moduļa samazināšanās [38], samazinoties izmēriem. GaN nanovadiem minimālais rādiuss, kuru samazinot Junga modulis sāk izteikti palielināties, ir noteikts kā 20 nm [39]. ZnO nanovadiem atrastā kritiskā robeža ir 120 nm [40].

Būtiska nozīme ir tam, ka eksperimentālajiem mērījumu rezultātiem raksturīga liela izkliede, kas jāņem vērā, interpretējot rezultātus. Tāpat ir arī nesakritības starp eksperimentāli un skaitliski iegūtajiem rezultātiem.

Skaidrojot šos rezultātus, pie virsmas efektiem pieskaita ne tikai dažu atomāro slāņu biežās virsmas atšķirīgo stāvokli salīdzinājumā ar tilpumu, bet arī virsmas nelīdzenumu un ārējo oksīda slāni, kas raksturīgs daudziem nanovadiem [41]. Būtisks iemesls ir arī dažādu metožu un tuvinājumu lietošanu, aprēķinot nanovadu ģeometriskos izmērus, īpaši šķērsriezuma laukumu.

3.

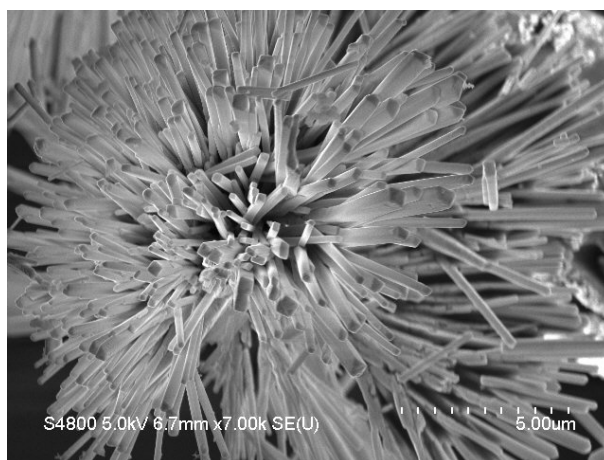
Eksperimentālā daļa

3.1. Sb_2S_3 nanovadu paraugu sagatavošana un struktūras raksturošana

Eksperimentos izmantoti Sb_2S_3 nanovadi, kas pieejami pulvera veidā vai pildīti anodēta alumīnija oksīda (AAO) matricās.

Sb_2S_3 nanovadu sintēze

Sb_2S_3 nanovadi tika sintezēti Īrijas Nacionālajā Universitātē Korkā. Trīskaklu apaļkolbā tika ieliets 25 mL etilēnglikola un istabas temperatūrā izšķīdināts 2 mmol $SbCl_3$ un 3 mmol tiourīnvielas. Iegūtais šķīdums stundu tika maisīts slāpekļa atmosfērā, 195° C temperatūrā. Pēc tam reakcijas maisījumu tika atdzesēts līdz istabas temperatūrai. Lai atdalītu iegūtās Sb_2S_3 nogulsnes, reakcijas maisījumam tika pievienots etanols un veikta centrifugēšana. Centrifugēšana tika atkārtota vairākas reizes, suspendējot nogulsnes etanolā. Reakcijas produkts tika atstāts žāvēties gaisā 12 h 60° C temperatūrā. Sintēzes rezultātā

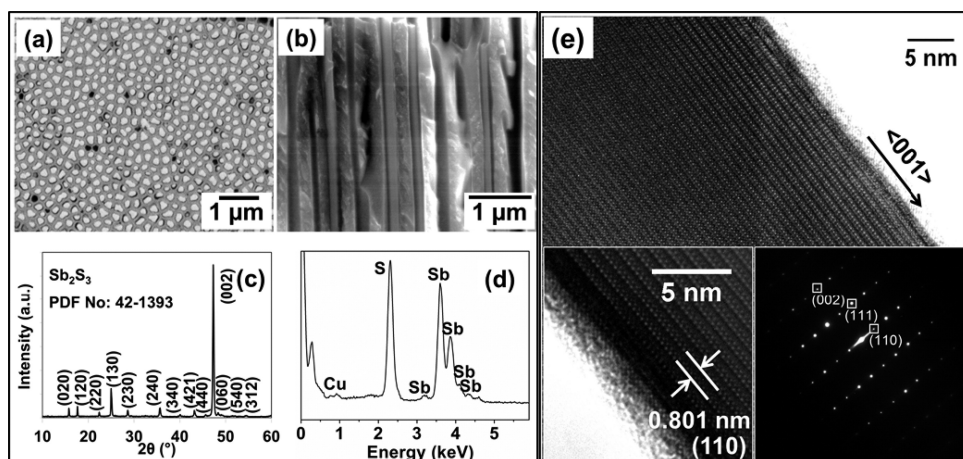


3.1. att. Eksperimentos izmantotie Sb_2S_3 nanovadi

tika iegūts Sb_2S_3 nanovadu pulveris. Attēlā 3.1. redzami nanovadi 7000x palielinājumā.

Sb_2S_3 nanovadi AAO matricās

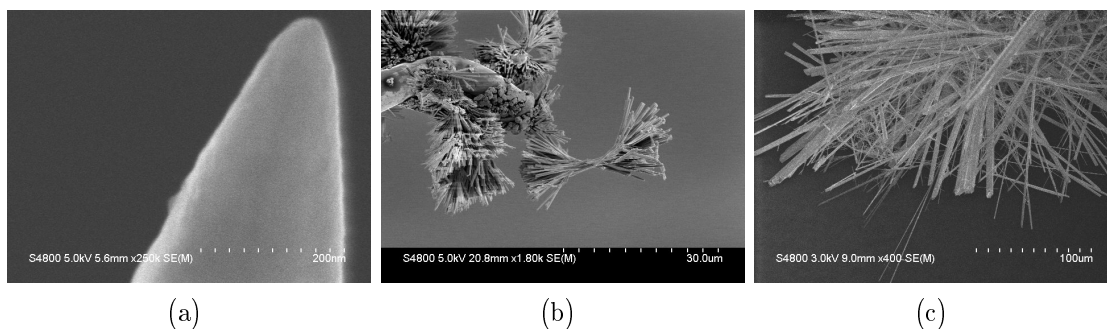
Nanovadu masīvi tika izveidoti AAO matricas porās. Augstas izšķirtspējas transmisijas elektronu mikroskopa (HRTEM) un elektronu difrakcijas mērījumos noteikts (3.2.), ka izaudzēti kristāliski (ortorombiski) Sb_2S_3 nanovadi ar augšanas virzienu paralēli c-asij [7].



3.2. att.: Sb_2S_3 nanovadi matricās. a) Ar Sb_2S_3 nanovadiem (200 nm diametra) pildīta pulēta AAO matrica (skats no augšas); b) AAO matricas šķersgriezums, kurā redzami Sb_2S_3 nanovadi; c) Rentgenstaru difrakcijas rezultāti, iegūti no pulētas Sb_2S_3 AAO matricas; d) No AAO matricas atbrīvota nanovada EDX spektrs; e) No AAO matricas atbrīvota atsevišķa nanovada HRTEM attēls (iespraudumā: palielināts monokristāliska Sb_2S_3 nanovada ar augšanas virzienu paralēli c-asij TEM attēls un elektronu difrakcijas diagramma[7])

Sb_2S_3 nanovadu paraugu sagatavošana in situ eksperimentiem

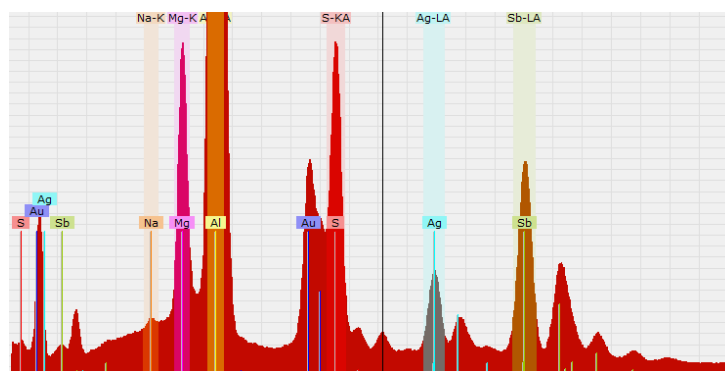
Ekperimentu veikšanai nanovadi jānostiprina pie elektroda - asas adatas ar gala rādiusu mazāku par 100 nm. Elektrodi tika iegūti, elektroķīmiski kodinot 0.25 mm diametra zelta stieplīti 18 % HCl šķīdumā. Pēc skalošanas destilētā ūdenī un žāvēšanas istabas temperatūrā, viens no elektrodiem tika pārklāts ar vadošo epoksīdu (CW 2400 Circuit Works Conductive Epoxy from Chemtronics Inc.). Izmantojot mikromanipulatoru, pēc 15-20 minūtēm Sb_2S_3 nanovadi tika pielīmēti pie elektroda gala. Process tika kontrolēts, izmantojot optisko mikroskopu. Šādi izgatavotie paraugi tika atstāti 24 h istabas temperatūrā slēgtā traukā, līdz vadošais epoksīds bija sacietējis, un tos varēja ievietot SEM raksturošanai. Matricās audzēto nanovadu atbrīvošanai var izmantot kodināšanu 9 % H_3PO_4 , bet tā iespējams iegūt tikai nanovadus šķīdumā. Žūstot izkristalizējas $AlPO_4$, un tīrus paraugus nevar iegūt. Tā kā pielīmēšanai ir nepieciešami tīri nanovadi, tad no matricu virsmas ar asu skalpeli tika noņemts plāns slānis, kas saturēja no matricas izaugušos nanovadus. Šos nanovadus pārvietoja uz plāksnītes un pielīmēja elektrodam.



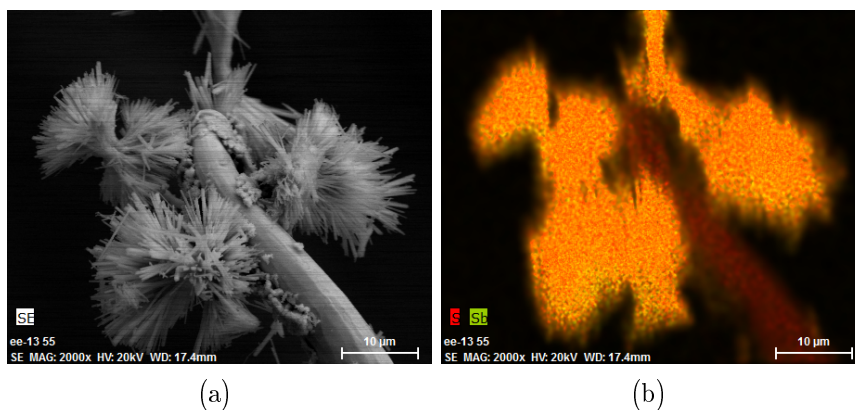
3.3. att.: Paraugu sagatavošana *in situ* eksperimentiem: a) Elektroķīmiski nokodināts zelta elektrods; b) Elektroda galā pielīmēti Sb_2S_3 nanostienīši; c) No AAO matricu virsmas iegūti Sb_2S_3 nanovadi

Sb_2S_3 nanovadu paraugu ķīmiskā sastāva raksturošana ar EDX

Tika veikta sagatavoto paraugu enerģiju izkļiedējošo rentgenstaru (EDX) analīze. EDX darbības pamatā ir elementu atomu raksturīgā rentgenstarojuma rašanās. Enerģētiskiem elektroniem izraujot elektronu no kādas no iekšējām čaulām, elektrons no ārējās čaulas pāriet uz atbrīvoto stāvokli, un enerģijas starpība atbrīvojas rentgenstarojuma kvanta veidā. EDX priekšrocība ir spēja veikt ķīmisko analīzi ļoti nelieliem parauga tilpumiem, metodes masas noteikšanas robeža ir $10^{-15}g$. Attēlā 3.4. redzams iegūtais visa parauga spektrs. Attēlā 3.5. redzama S un Sb atomu koncentrācija paraugā. EDX analīze tika veikta arī atsevišķam nanovadam. Noteiktās elementu koncentrācijas parādītas tabula 3.1.. S un Sb atomu attiecība paraugā 4.16/6.98 ir tuva teorētiskajai 4/6.



3.4. att. Sb_2S_3 nanovadu, kas iegūti pulvera veidā, parauga EDX spektrs



3.5. att. a) Sekundāro elektronu signāls; b) Antimona un sēra koncentrācija paraugā

3.1. tabula Ar EDX noteiktā ķīmisko elementu koncentrācija paraugā

Elements	Sērija	C norm, wt%	C Atom., at %	C Kļūda(1 sigma)
Alumīnijs	K-sērija	61.67	79.06	3.4
Sērs	K-sērija	6.47	6.98	0.29
Antimons	L-sērija	14.65	4.16	0.51
Zelts	L-sērija	7.85	1.38	0.28
Sudrabs	L-sērija	4.48	1.44	0.19
Magnijs	K-sērija	4.23	6.02	0.29
Nātrijs	K-sērija	0.64	0.97	0.07

3.2. Mehānisko īpašību izpēte in situ skenējošā elektronu mikroskopā

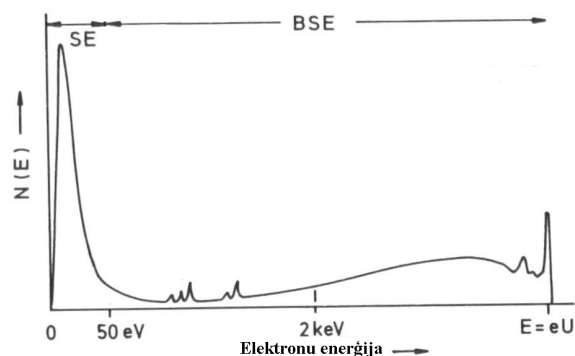
3.2.1. Skenējošais elektronu mikroskops

Eksperimentos tika izmantots aukstā katoda lauka emisijas skenējošais elektronu mikroskops FE-SEM Hitachi S4800. SEM attēli veidojas, skenējot parauga virsmu ar fokusētu elektronu kūli. Elektronu stara un parauga mijiedarbības rezultātā rodas sekundārie elektroni, atpakaļatstarotie elektroni, raksturīgais rentgentarojums, kā arī citi elektroni ar dažādām enerģijām. Lai varētu veikt kvalitatīvu iegūto attēlu interpretāciju, jāņem vērā dažādo elektronu radīto signālu īpatnības.

Sekundāro elektronu (SE) signāla izcelsme ir vāji saistītie parauga atomu ārējo čaulu elektroni, kas no elektronu stara saņem pietiekamu kinētisko enerģiju, lai tiktu atrauti no atoma un nonāktu elektronu detektorā. Tā kā krītošā stara elektronu kinētiskā enerģija (keV) ir daudzkārt lielāka par parauga atomu jonizācijas enerģiju (eV), tikai neliela kinētiskās enerģijas daļa tiek atdota SE sadursmes laikā. Par SE pieņemts uzskatīt elektronus,

kuru kinētiskā enerģija nepārsniedz 50 eV. Nelielās kinētiskās enerģijas dēļ tikai tie SE, kas ir tuvu parauga virsmai, sasniedz detektoru, tādējādi tiek iegūts augstas izšķirtspējas signāls, kas apraksta parauga topogrāfiju.

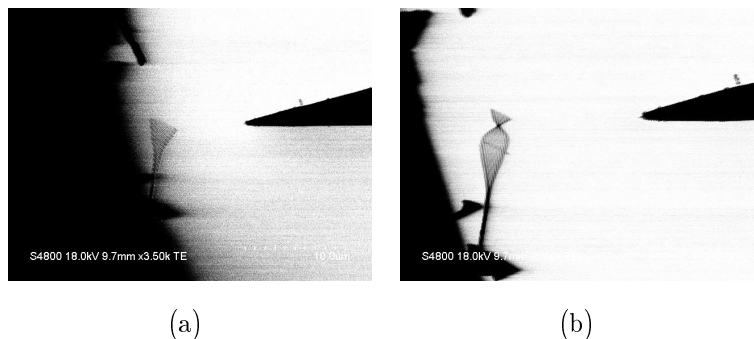
Atpakaļatstarotie elektroni (BSE) ir krītošā stara elektroni, kas pēc mijiedarbības ar paraugu nonāk detektorā. BSE nonāk dziļāk parauga tilpumā nekā SE, līdz ar to pie pietiekami lielām krītošā elektronu stara enerģijām (sākot no 10 keV) iespējams iegūt informāciju par dziļākiem parauga slāņiem. BSE signāls ir piemērotāks eksperimentiem, kuros tiek izmantots ārējais elektriskais lauks, jo enerģētisko elektronu trajektorijas tiek noliektas mazāk (att. 3.6.)



3.6. att.: No parauga nākošo elektronu enerģijas sadalījums [42]

Elektromagnētiskās interferences dēļ eksperimentos ar oscilējošu elektrisko lauku tika izmantots liels elektronu paātrinājošais spriegums (18-20 kV) un emisijas strāva (15-20 μA). Eksperimentos ar elektrostatisko lauku paātrinājošā sprieguma vērtības nepārsniedza 7 kV un emisijas strāva 15 μA , lai novērstu lādiņu uzkrāšanos uz nanovada.

Tika noskaidrots, ka elektronu stara skenēšanas ātrums būtiski ietekmē nanovada novēroto rezonanses svārstību formu, kas saistīts ar kadru uzņemšanas un nanovada fizikālo svārstību frekvenču attiecību. Lai arī pie ilgākiem viena attēla skenēšanas laikiem uzlabojas signāla-troksņa attiecība, tas var dot kļūdainu priekšstatu par eksperimentā notiekošo. Piemēram, attēlā 3.7. redzamā nanovada rezonanse pie ātrāka (25/30 kadri/s) skenēšanas režīma *TV* izskatās pēc pirmās svārstību modas, bet pie lēnāka (6.25/7.25 kadri/s) *Fast1* - pēc otrās. Tika secināts, ka ātrākais skenēšanas režīms ir vislabāk piemērots rezonanses svārstību novērošanai, un tas tika izmantots visos eksperimentos.



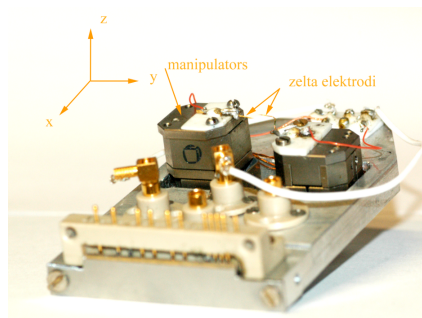
3.7. att.: Nanovada rezonanses svārstību formas atšķirība pie dažādiem elektronu stara skenēšanas ātrumiem: a) Nanovada rezonanse stara skenēšanas režīmā *TV*; b) Nanovada rezonanse stara skenēšanas režīmā *Fast1*

3.2.2. Eksperimentālā iekārta mērījumu veikšanai in situ SEM

In situ eksperimentiem skenējošā elektronu mikroskopā

tika izmantota nanomanipulāciju sistēma Attocube 3.8., kas izvietota uz mikroskopa galdiņa.

Sistēma sastāv no trim manipulatoriem, kas var pārvietoties trīs savstarpēji perpendikulāros virzienos. Pārvietoējuma soli un ātrumu regulē ar ārēju vadības sistēmu. Lai mikroskopā varētu izmantot ārējās laboratorijas iekārtas, Attocube galdiņam ir pievienoti elastīgie kontakti, kas tālāk savienoti ar šim nolūkam izveidotu

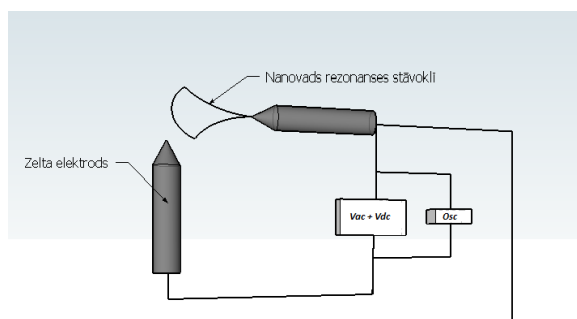


3.8. att. Attocube nanomanipulators

slēdžu moduli. Harmoniski mainīga elektriskā lauka pielikšanai starp elektrodiem tika izmantots signālu ģenerators AGILENT N9310A (frekvenču diapazons 9 kHz-3 GHz) ar paralēli ķēdē saslēgtu oscilogrāfu Tektronik TDS 1002 (maksimālā frekvence 100 MHz). Eksperimentiem ar elektrostatisko lauku tika izmantots kontrolējams sprieguma avots Keithley 6430.

3.2.3. Sb_2S_3 nanovadu lieces deformācija elektrostatiskajā laukā

Izmantojot nanomanipulatoru elektronu mikroskopā, Sb_2S_3 nanovads un elektrods tika novietoti savstarpēji perpendikulāri plaknē, kas paralēla elektronu stara virzienam, un to savstarpējie attālumi mainīti robežās no 200 nm līdz $2 \mu m$. Elektronu mikroskopā tika mērīta nanovada gala un elektroda savstarpējā attāluma izmaiņa atkarībā no elektrodam pieliktā līdzsprieguma, t.i., pieliktās slodzes. Spriegums tika mainīts robežās no 0V - 100V tā, lai nanovads nenonāktu kontaktā ar elektrodu.



3.9. att. Elektromehāniskās rezonanses eksperimentālā shēma

3.2.4. Sb_2S_3 nanovadu mehāniskā rezonanse

Paraugs ar Sb_2S_3 nanovadiem tika saslēgts ķēdē ar elektrodu, kam pielikts sinusoidāls elektriskais spriegums (att. 3.2.4.). Ar nelielu soli mainot funkciju ģenerators frekvenci no 10 kHz līdz 10 MHz pie konstantas sprieguma amplitūdas $V_{pk-pk} = 6.4V$, elektronu mikroskopā tika meklētas nanovada rezonanses frekvences.

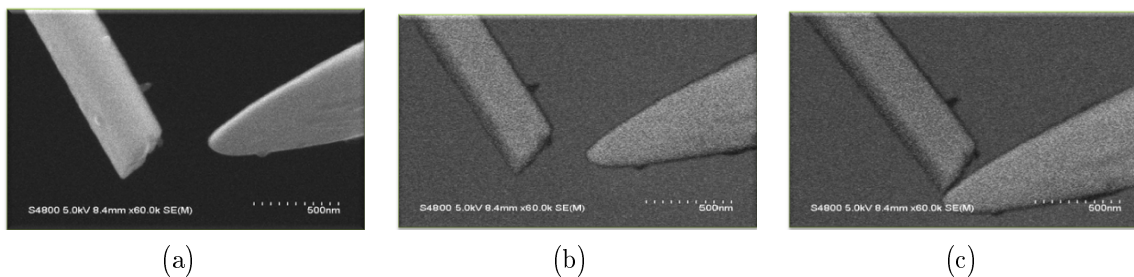
4.

Rezultāti un diskusija

4.1. Junga moduļa noteikšana ar lieces deformāciju

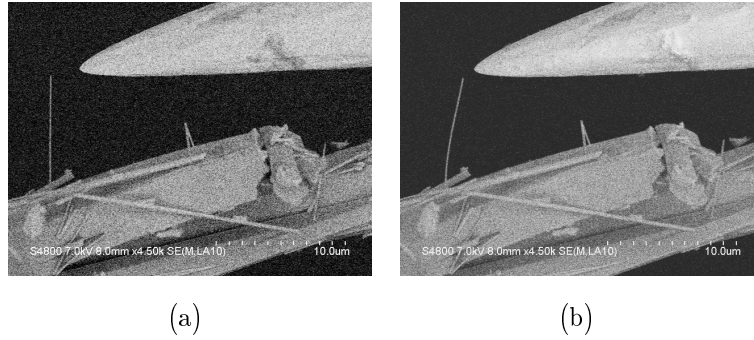
Sb_2S_3 nanovadiem, kas pieejami pulvera veidā, ir neliela garuma-diametra attiecība, kā rezultātā to svārstību frekvence ir lielāka nekā iespējams novērot mūsu sistēmā. Tāpēc nanovadu ar lielu šķērsriezuma laukumu Junga moduļa noteikšanai tika izmantota lieces deformācija elektrostatiskajā laukā. Pieliekot pastāvīgu spriegumu starp nanovadu un zelta elektrodu, tika panākta nanovada deformācija Kulona spēka ietekmē.

Lai nodrošinātu nanovada pārvietojuma tiešu nolasišanu no SEM attēliem, nanovads un elektrods tika novietoti vienā plāknē, atrodot vislielāko pārvietojumu pie noteikta sprieguma. Palielinot spriegumu no 0 V līdz noteiktai vērtībai un tad samazinot līdz sākotnējai vērtībai, tika konstatēts, ka nanovads atgriežas sākotnējā stāvoklī, tātad notikusi elastīga deformācija. Lai izvairītos no nanovada struktūras iespējamām izmaiņām, kad tiem cauri plūst elektriskā strāva, eksperimenti tika veikti bez nanovada nonākšanas kontaktā ar elektrodu. Attēlā 4.2.a) mazā palielinājumā redzams nanovads sākotnējā līdzsvara stāvoklī un tas pats nanovads, pakļauts lieces deformācijai (4.1.b). Savukārt attēlā 4.2. redzams liela šķērsriezuma laukuma nanovada lieces deformācija.



4.1. att.: Sb_2S_3 nanovada lieces deformācija elektrostatiskajā laukā: a) Sb_2S_3 nanovads līdzsvara stāvoklī, spriegums $U = 0$ V; b) Sb_2S_3 nanovads pakļauts deformācijai, spriegums $U = 48$ V; c) Sb_2S_3 nanovads kontaktā ar zelta elektrodu, spriegums $U = 53$ V

Attēlā 4.2. mazā palielinājumā redzams nanovads sākotnējā līdzsvara stāvoklī un tas pats nanovads, pakļauts deformācijai.



4.2. att.: Sb_2S_3 nanovada lieces deformācija elektrostatiskajā laukā: a) Nanovads līdzsvara stāvoklī, spriegums $U = 0V$; b) Nanovads pakļauts deformācijai, spriegums $U = 100V$

Šī eksperimenta pamatā tika izmantots fizikālais modelis, kurā pieņemts, ka pieliktais elektrostatisks spēks ir koncentrēts nanovada brīvajā galā. Spēka aprēķinam tika izmantota formula 4.1

$$F_{\text{elektrostat}} = \frac{\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R_{\text{red}} \cdot U^2}{x_0 - \Delta x}, \quad (4.1)$$

kura apraksta spēku starp divām vadošām sfērām attālumos d pie nosacījuma $d \ll R$, kur R - rādiuss [43].

Elektrostatisks spēks rada nanovada lieces deformāciju. Līdzsvara stāvoklī tam pretējā virzienā darbojas elastības spēks

$$F_{\text{elast}} = \frac{3EI}{L^2} \Delta x. \quad (4.2)$$

Tātad

$$\vec{F}_{\text{elektrostat}} = -\vec{F}_{\text{elast}} \quad (4.3)$$

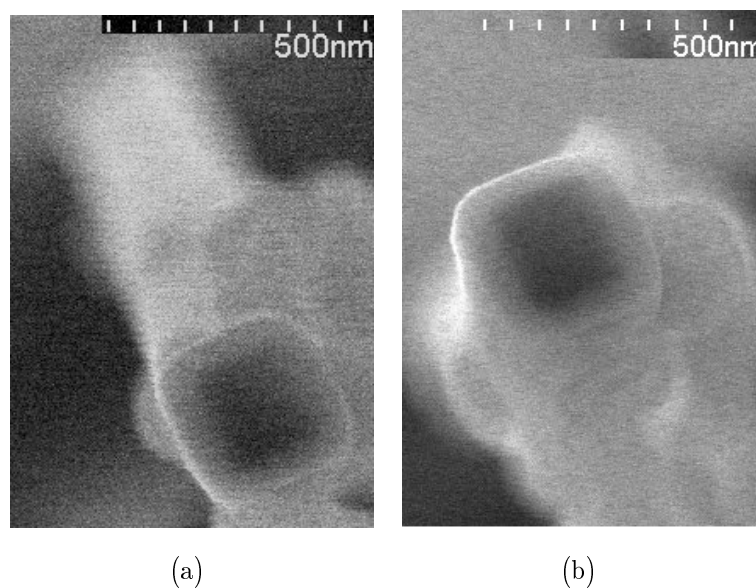
No vienādojumiem iegūst izteiksmi Junga moduļa aprēķināšanai

$$E = \frac{\pi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot R_{\text{red}} \cdot U^2 \cdot L^2}{3 \cdot I \cdot \Delta x_0 \cdot (x_0 - \Delta x)}, \quad (4.4)$$

kur ε - vielas dielektriskā caurlaidība, ε_0 - dielektriskā konstante, $R_{\text{red}} = \frac{R_{\text{nv}} R_{\text{el}}}{R_{\text{nv}} + R_{\text{el}}}$ - sistēmas reducētais rādiuss, R_{el} - zelta elektroda liekuma rādiuss, $R_{\text{nv}} = \frac{a}{2}$, a - nanovada malas garums, U - spriegums starp zelta elektrodu un nanovadu, x_0 - sākotnējais attālums starp elektrodu un nanovadu, I - virsmas inerces moments, nanovadam ar kvadrātisku šķērsriezuma laukumu $I = \frac{a^4}{12}$.

Daudzstūrīgiem nanovadiem SEM attēls nedod precīzu informāciju par patieso malas garumu, jo redzama trīsdimensionāla objekta projekcija plaknē, kas perpendikulāra krītošā stara virzienam, izņemot gadījumos, kad viss nanovada šķērsriezums atrodas šajā plaknē. Tādu situāciju iegūt ir sarežģīti, lai arī ir iespējas manipulēt ar nanovada novietojumu attiecībā pret staru. Attēlā 4.3. parādīts Sb_2S_3 nanovada ar taisnstūrveida šķērsriezumu dažādas projekcijas. Vispirms tieši no uzņemtā SEM attēla tika noteikts nanovada šķietamais platums, izmantojot skenēšanas režīmu *linescan*, ar kuru ieguva izvēlētās līnijas intensitātes profilu. Pēc tam, izmantojot parauga galda rotāciju *zoy* plaknē (*tilt*) no -5° līdz 70° , tika atrasta garākā projekcija, kas kvadrātiska un taisnstūrveida šķērsriezuma gadījumā ir diagonāle.

Tā kā garuma kļūda sastāda lielāko daļu Junga moduļa kļūdas (piemēram, 4% garuma kļūda rada 16% Junga moduļa kļūdu), efektīvā garuma (nanovada brīvās daļas) noteikšanai arī tika arī ir nepieciešama paraugu rotēšana. Lai atrastu garāko garuma projekciju, tika izmantota nanovada rotēšana ap asi, kas perpendikulāra tā garajai asij tā, lai novietotu nanovadu plaknē, kas perpendikulāra stara virzienam. SEM ir zema izšķirtspēja z-virzienā lielā fokusa dziļuma dēļ, tāpēc ir sarežģīti noteikt no attēla, vai abi nanovada gali atrodas vienādā augstumā.



4.3. att.: Sb_2S_3 nanovada ģeometrisko izmēru noteikšana: a) un b) Sb_2S_3 nanovada šķērsriezums dažādos leņķos

Ar lieces deformāciju Junga modulis tika nomērīts 5 nanovadiem ar laukumiem robežās no $0.108\text{--}0.486 \mu\text{m}^2$. Visiem paraugiem šķērsriezuma malu garumi kļūdu robežās sakrita, t.i., tie bija kvadrātiski. Aprēķinātie Junga moduļi apkopoti tabulā 4.1. un attēloti grafikā 4.4. Salīdzinājumam ar makroskopisko materiālu tika aprēķināta Sb_2S_3 elastības konstantes C_{33} vērtība, izmantojot literatūrā pieejamo skaņas izplatīšanās ātruma vērtību

[18]. Tomēr C_{33} vērtība tiek uzskatīta tikai par orientējošu, jo Junga modulis ir atkarīgs vēl arī no citiem materiāla elastību raksturojošiem parametriem.

Izmantojot vienādojumu, kas saista skaņas garenviļņa izplatīšanās ātrumu kristālā paralēli kristalogrāfiskajai c-asij ar atbilstošo kristāla elastības konstanti

$$v = \sqrt{\frac{C_{33}}{\rho}}$$

[44] (4.5)

no antimona sulfida bīvuma $\rho_{Sb_2S_3} = 4.60 \text{ gcm}^{-3}$ [18] un ātruma $v_{||} = 2.71 \cdot 10^5 (\pm 5\%) \text{ cms}^{-1}$ [18] noteikts, ka $C_{33} \approx 33.8 \text{ GPa}$.

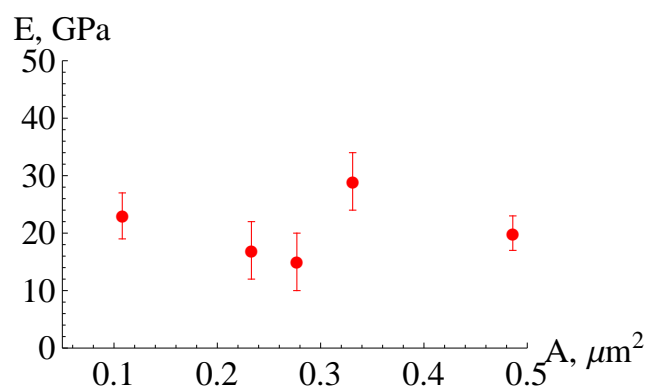
4.1. tabula: Elektroda- nanovada sistēmu raksturojošie parametri un noteiktās Junga moduļa vērtības

N.p.k.	$a, \text{ nm}$	$L, \mu\text{m}$	$R_{el}, \text{ nm}$	$R_{red}, \text{ nm}$	$I, \text{ m}^4$	$E \pm \Delta E, \text{ GPa}$
1	483	9,2	294	133	4,54E-27	17 ± 5
2	697	7,0	220	135	1,97E-26	20 ± 3
3	575	5,6	297	146	9,10E-27	29 ± 5
4	328	5,9	104	64	9,64E-28	23 ± 4
5	526	6,5	160	99	6,38E-27	15 ± 5

$E_{vid} = (21 \pm 5) \text{ GPa}$, $r \approx 24\%$

Iegūtā vidējā Junga moduļa vērtība ir tuva elastības konstantes vērtībai, kura aprēķināta no literatūrā pieejamā skaņas ātruma paralēli kristāla c-asij.

Lai arī ar lieces deformāciju iegūtas ticamas Junga moduļa vērtības, šī metode nav tik precīza, jo:



4.4. att. Ar lieces deformāciju noteiktās Junga moduļa vērtības

- viss nekompensētais elektriskais lādiņš nav koncentrēts nanovada galā, bet eksistē lādiņa sadalījums pa nanovada tilpumu;
- sarežģīti konstatēt, vai nelielās nanovada deformācijas notiek plaknē, kas perpendikulāra elektronu stara virzienam;
- mazo deformāciju un izmantoto lielo palielinājumu dēļ precizitāti būtiski var ietekmēt visas sistēmas "peldēšana" termiskās kustības rezultātā;
- sarežģīti iegūt paraugus, kuros būtu skaidri nosakāma nanovada stiprinājuma vieta (un līdz ar to arī patiesais garums) jo tie visbiežāk ir sakārtoti rozešu struktūrā.

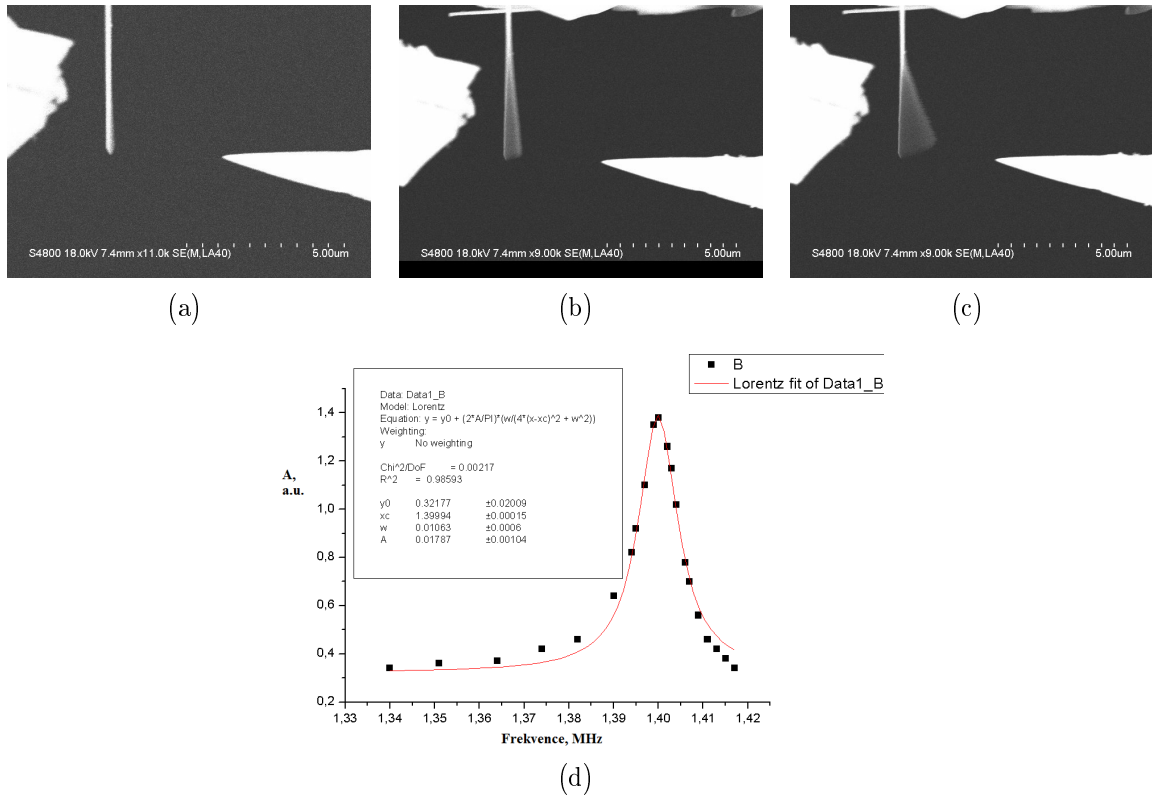
Metodes precizitāte tika uzlabota, novērojot nanovada mehānisko reakciju, nevis pakāpeniski palielinot spriegumu, bet gan mainot to lēcienveidīgi (piemēram, 0V - 80V - 0V) un pārbaudot vai nanovada-elektroda savstarpējais novietojums nav izmainījies.

4.2. Junga moduļa noteikšana ar elektromehāniskās rezonances metodi

Tā kā lieces deformācijas metode ir saistīta ar tehniskām grūtībām un dažādu tuvinājumu pieņemšanu (kas aprakstīti nodaļā 4.1.), visos iespējamajos gadījumos Junga moduļa noteikšanai tika izmantota mehāniskās rezonances metode. Mehāniskā rezonanse Junga moduļa noteikšanai tika pielietota nanovadiem, kas iegūti no AAO matricu virsmas. Šiem nanovadiem raksturīgi lielāki garumi un mazāki šķērsriezuma laukumi nekā Sb_2S_3 nanovadiem, iegūtiem no pulvera, kuriem rezonances svārstības augsto frekvenču dēļ mūsu sistēmā nebija iespējams novērot.

Ar elektromehāniskās rezonances metodi Junga modulis tika noteikts 10 nanovadiem. Izpētīto nanovadu garums bija robežās no 7.0 līdz 20.1 μm un šķērsriezuma laukums no 0.012-0.175 μm^2 .

Tika uzņemtas amplitūdas-frekvences raksturlīknes, ar nelielu soli mainot signālu ģenerātorā frekvenci rezonances frekvences tuvumā, un reģistrēta svārstību amplitūdas izmaiņa. Rezonatora labums Q tika aprēķināts kā frekvences pie maksimālās svārstību amplitūdas ν_{max} attiecība pret frekvenču joslas platumu pie puses no maksimuma $\Delta\nu$. Q - faktors raksturo rezonatora rimšanu un tiek definēts kā pilnās uzkrātās enerģijas un vienā svārstību periodā izkliedētās enerģijas attiecība, reizināta ar 2π . Q apgrieztā vērtība ir proporcionāla enerģijas izkliedei, un tas ietver sevī Kulona (berzes spēku), viskozo (atmosfēras) un strukturālo (nanovada iekšējās struktūras) svārstību slāpēšanu. Q vērtības iegūtas, aproksimējot eksperimentālos mērījumu rezultātus ar Lorenca funkciju. Sb_2S_3 nanovadu



4.5. att.: Nanovada svārstību amplitūdas izmaiņas rezonanses frekvences tuvumā: a) $\nu = 1.323\text{MHz}$; b) $\nu = 1.371\text{MHz}$; c) $\nu = 1.400\text{MHz} = \nu_{max}$; d) amplitūdas frekvenču raksturlīkne, $Q \approx 200$.

rezonanses svārstību labumi iegūti robežās no 200 – 450. Attēlā 4.5. redzamajam nanovadam $\nu_{max} = 1.400\text{MHz}$ un $\Delta\nu = 0.01063\text{MHz}$. Šādas Q vērtības salīdzinājumā ar citiem nanorezonatoriem (piemēram, GaN nanovadiem $Q \approx 60000$ [45]) ir zemas, kas, iespējams, saistīts ar piestiprināšanas punkta stabilitāti un defektiem kristāliskajos nanovados, jo viskozo slāpēšanu elektronu mikroskopa paraugu nodalījumā, kur spiediens $\approx 7 \cdot 10^{-4}\text{Pa}$, var neņemt vērā.

Pieņemot, ka nanovadu var aplūkot kā vienā galā ideāli nostiprinātu stieni, kuram šķērsvirzienā tiek pielikts harmoniski mainīgs spēks, tā rezonanses frekvence tika noteikta, izmantojot Eilera-Bernulli vienādojumu (4.6)

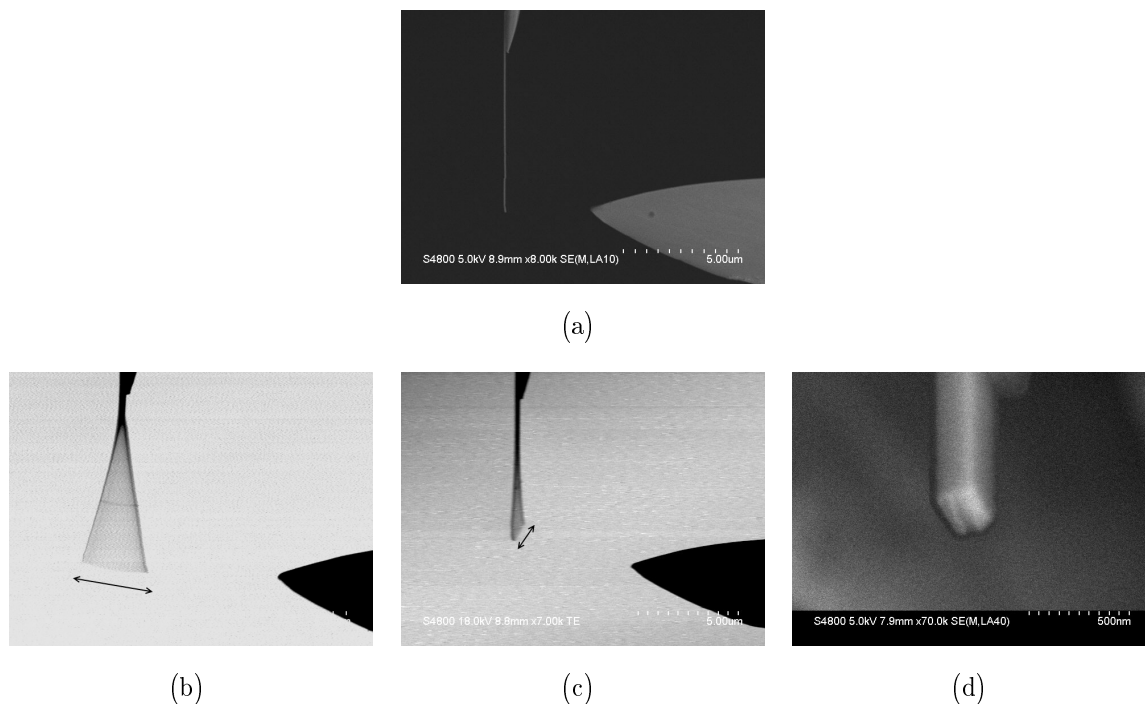
$$\nu_n = \frac{\beta_n^2}{2\pi L^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A}}, \quad (4.6)$$

kur β_n ir no raksturīgā vienādojuma $\cos \beta_n \cosh \beta_n + 1 = 0$ iegūtās īpašvērtības; $\beta_0 = 1.875$, $\beta_1 = 4.694$ un $\beta_2 = 7.855$ attiecīgi pirmajām trim svārstību modām.

Būtisks nosacījums vienādojuma (4.6) pielietojumam eksperimentā ir piestiprināšanas punkta stabilitāte. Praksē vāja stiprinājuma gadījumā novēro rezonanses frekvences atkarību no laika, līdz ar to nepieciešams novērot svārstības ilgāku laiku. Eksperimentos tika

konstatēts, ka rezonanses frekvence 30 minūšu laikā samazinās pavisam nedaudz (vidēji par 0.5 %), kas liecina par to, ka piestiprināšanas punkts ir stabils un nekustīgs. Tāpat tika novērots, ka rezonanses frekvences nobīdi laikā izraisa parauga uzlādēšanās, kas tika novērsts, elektriski sazēmējot.

Tika novērotas viena, divas vai (4 paraugiem) vairākas fundamentālās rezonanses, kā parādīts attēlos 4.6., un tika veikta analīze, lai noteiktu patieso fundamentālo rezonanses frekvenci ν_1 .



4.6. att.: Sb_2S_3 nanovadu mehāniskās rezonanses SEM attēli: a) Nanovads, kas neatrodas rezonansē; b) Rezonanse gandrīz perpendikulāri stara virzienam, $\nu = 1,2129\text{MHz}$; c) Rezonanse gandrīz paralēli stara virzienam, $\nu = 1,2487\text{MHz}$; d) Nanovada taisnstūrveida šķērs griezumš

Vairākkārtēju rezonāņu izcelsme var būt saistīta ar dažādiem faktoriem:

- Elektromehāniskās rezonanses metodi
- Rezonanses ierosināšanas ar elektronu staru
- Junga moduļa atkarību no kristalogrāfiskā virziena
- Nanovada šķērs griezuma asimetriju
- Nehomogenitātēm nanovada garenvirzienā

Analīzes sākumā tika identificēta un no aprēķiniem izslēgta rezonanses frekvence, kas saistīta ar izmantoto metodi - mehāniskās rezonanses ierosināšanu ar elektrisko lauku un

elektroda-nanovada virsmas izejas darba funkciju atšķirību. Visiem nanovadiem, kuriem tika novērotas vairāk kā viena rezonanse, pie ν_1 , eksistēja arī šādas izcelsmes rezonanse pie $\frac{\nu_1}{2}$. Mainot mikroskopa palielinājumu uz lielāku, iespējams izraisīt spontānu nanovada rezonansi, kurai ir termiska izcelsme. Tā kā eksperimenti tika veikti pie viena palielinājuma, šo iemeslu var izslēgt. Tāpēc tālāk tika veikti aprēķini, lai noskaidrotu, vai rezonanses frekvenču atšķirības izraisa tikai nanovada šķērsriezuma asimetrija, vai arī dažādi efektīvie Junga moduļi E_x un E_y attiecīgi platuma a un biezuma b virzienā.

Nanovadiem ar taisnstūrveida šķērsriezuma laukumu rezonanses frekvences, kas atbilst svārstībām platuma un biezuma virzienā nosaka pēc formulām

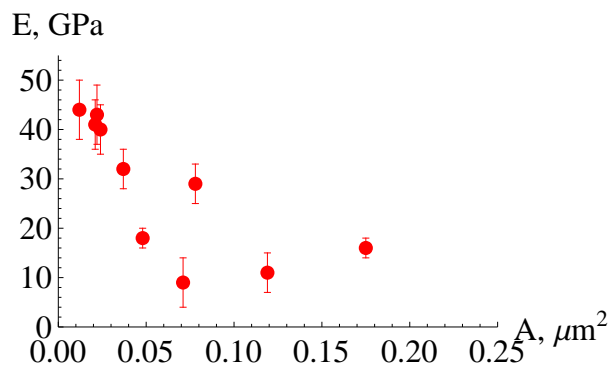
$$\nu_x = \frac{\beta_i^2 a}{4\pi L^2} \sqrt{\frac{E_x}{3\rho}} \quad \nu_y = \frac{\beta_i^2 b}{4\pi L^2} \sqrt{\frac{E_y}{3\rho}}, \quad (4.7)$$

kur a -platums, b -biezums, E_x un E_y - efektīvie Junga moduļi attiecīgi, ja svārstības notiek gar x (platuma virzienā) vai y (biezuma virzienā) asi.

Kvadrātiska šķērsriezuma nanovadu izmēri un aprēķinātie Junga moduļi apkopoti tabulās 4.4. (ar kvadrātisku šķērsriezumu).

4.2. tabula: Eksperimentāli noteiktais Junga modulis nanovadiem ar kvadrātisku šķērsriezumu

<i>N.p.k.</i>	<i>L, μm</i>	<i>A, nm</i>	<i>E ± ΔE, GPa</i>
1	20.1	0.022	43 ± 6
2	7	0.048	18 ± 2
3	8.6	0.024	40 ± 5
4	13.6	0.175	16 ± 2
5	9.4	0.021	41 ± 5
6	8.3	0.037	32 ± 4



4.7. att.: Junga moduļa atkarība no šķērsriezuma nanovadiem ar kvadrātisku šķērsriezumu

Jāņem vērā, ka ne E_x , ne E_y nevar tieši salīdzināt ar makroskopiska kristāla Junga moduļa vērtību, jo šajos lielumos ir ietverti gan nanovada elastību, gan ģeometriju raksturojoši lielumi.

Tabulā 4.3. apkopotas rezonanses frekvenču un nomērīto nanovadu ar taisnstūrveida šķērsriezumu malu garumu attiecības. Redzams, ka novērojama kļūdu robežās šīm attiecībām novērojama laba sakritība.

4.3. tabula: Tainstūra šķērsriezuma Sb_2S_3 nanovadu rezonanses frekvenču un malu garumu attiecības

N.p.k.	a/b	ν_1/ν_2
1	0.80 ± 0.05	0.81 ± 0.03
2	0.83 ± 0.07	0.76 ± 0.06
3	0.99 ± 0.05	1.03 ± 0.02
4	0.94 ± 0.1	1.07 ± 0.04

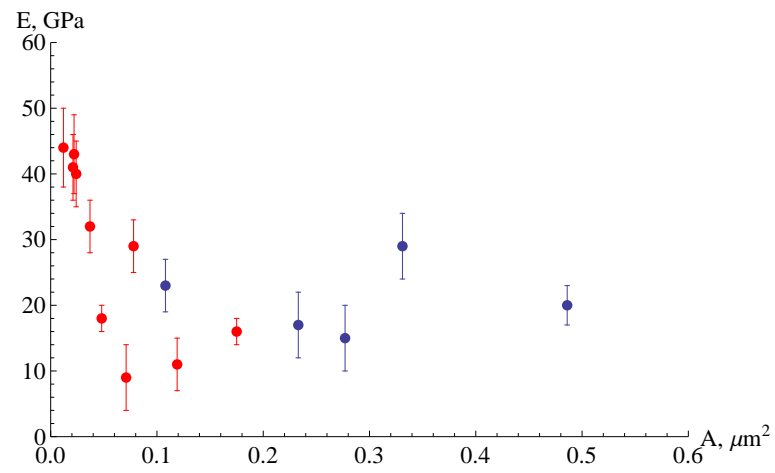
Tabulā 4.4. apkopoti taisnstūrveida nanovadu šķērsriezuma laukumi un aprēķinātās Junga moduļa vērtības, kas aprēķinātas kā E_x un E_y vidējā vērtība.

4.4. tabula: Eksperimentāli noteiktais Junga modulis nanovadiem ar taisnstūrveida šķērsriezumu

<i>N.p.k.</i>	$L, \mu m$	A, nm	$E \pm \Delta E, GPa$
1	10.8	0.071	9 ± 5
2	7.4	0.012	44 ± 6
3	20.7	0.078	29 ± 4
4	15.2	0.119	11 ± 4

4.3. Rezultātu apkopojums

Attēlā 4.8. apkopoti mehāniskās rezonanses un lieces deformācijas rezultātā iegūtās Junga moduļa vērtības atkarībā no nanovadu šķērsriezuma laukuma. Ar zilu krāsu norādītas lieces mērījumu rezultāti, ar sarkanu - elektromehāniskās rezonanses.



4.8. att.: Sb_2S_3 nanovadu Junga moduļa atkarība no šķērsriezuma. Lieces deformācijas un mehāniskās rezonanses eksperimentos iegūto rezultātu apkopojums

5.

Secinājumi

1. Noteikts Sb_2S_3 nanovadu rezonanses svārstību labums.
2. Sb_2S_3 nanovadiem ar taisnstūrveida šķērsriezumu novērotas vairākas fundamentālās rezonanses frekvences, kuras izskaidrotas ar šķērsriezuma laukuma asimetriju.
3. Noteiktais Junga modulis nanovadiem ar šķērsriezuma laukumu virs $0.1 \mu\text{m}^2$ ir tuvs makroskopiska materiāla Junga modulim.
4. Konstatēta tendence Sb_2S_3 nanovadu Junga modulim palielināties, šķērsriezuma laukumam samazinoties zem $0.1 \mu\text{m}^2$.

BIBLIOGRĀFIJA

- [1] S. Bhattacharya, D. Banerjee, K. W. Adu, S. Samui, and Somnath Bhattacharyya. Confinement in silicon nanowires: Optical properties. *Applied Physics Letters*, 85(11):2008, 2004.
- [2] J.-S. Wang, J. Wang, and J.T. Lu. Quantum thermal transport in nanostructures. *The European Physical Journal B*, 62(4):381, 2008.
- [3] Gerd Schon. Superconducting nanowires. *Nature*, 404(6781):948, 2000.
- [4] J.-P. Salvetat, J.M. Bonard, N. H. Thomson, A. J. Kulik, L. Forro, W. Benoit, and L. Zuppiroli. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 69(3):255–260, 1999.
- [5] B. Roy, B. R. Chakraborty, R. Bhattacharya, and A. K. Dutta. Electrical and magnetic properties of antimony sulphide (sb_2s_3) crystals and the mechanism of carrier transport in it. *Solid State Communications*, 25:937–940, 1978.
- [6] Y. Liu, H. Miao, G. Tan, and G. Zhu. Hydrothermal synthesis ultralong single-crystal sb_2s_3 nanowires. *Journal of Wuhan University of technology-Materials Science edition*, 25(3):411–414, 2010.
- [7] Justin Varghese, Sven Barth, Lynette Keeney, Roger W. Whatmore, and Justin H. Holmes. Nanoscale ferroelectric and piezoelectric properties of sb_2s_3 nanowire arrays. *Nano Letters*, 12:868–872, 2012.
- [8] Gonhua Wang and Chin Li Cheung. Building crystalline sb_2s_3 nanowire dandelions with multiple crystal splitting motif. *Materials Letters*, 67:222–225, 2012.
- [9] L. Zhang, L. Chen, H.Q. Wan, H.D. Zhou, and J.M. Chen. *Cryst Res Technol*, 45:178–182, 2010.
- [10] H. Bao, X. Cui, C. Ming Li, Q. Song, Z. Lu, and J. Guo. Synthesis and electrical transport properties of single-crystal antimony sulfide nanowires. *Journal of Physical Chemistry C*, 111:17131–17135, 2007.

-
- [11] S. F. Pugh. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. *Philosophical Magazine*, 45(367):823–843, 1954.
- [12] J. George and M. K. Radhakrishnan. Electrical conduction in coevaporated antimony trisulphide films. *Solid State Communications*, 33:987–989, 1980.
- [13] S. Shaji, A. Arato, J. J. O'Brien, J. Liu, G. Alan Castillo, M. I. Mendivil Palma, T. K. Das Roy, and B. Krishnan. Chemically deposited sb_2s_3 thin films for optical recording. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 43:075404, 2010.
- [14] Satoru Kuze, Douglas Du Boulay, Nobuo Ishizawa, Atsushi Saiki, and Allan Pring. X-ray diffraction evidence for a monoclinic form of stibnite, sb_2s_3 , below 290 K. *American Mineralogist*, 89:1022–1025, 2004.
- [15] Jorge Rodriguez-Castro, Phillip Dale, Mary F. Mahon, Kieran C. Molloy, and Laurie M. Peter. Deposition of antimony sulfide thin films from single-source antimony thiolate precursors. *Chemical Materials*, 19:3219–3226, 2007.
- [16] E. Ben Nasr, H. Maghraoui-Meherzi, H. Ben Abdallah, and R. Bennaceur. Electronic structure and optical properties of sb_2s_3 crystal. *Physica B*, 406:287–292, 2011.
- [17] B. B. Nayak, H. N. Acharya, T. K. Chaudhuri, and G. B. Mitra. The dip-dry technique for preparing photosensitive sb_2s_3 films. *Thin Solid Films*, 92:309–314, 1982.
- [18] *Semiconductors: Data handbook*. Springer, 1996.
- [19] H. Koc, Amirullah M. Mamedov, and E. Deligoz. First principles prediction of the elastic, electronic, and optical properties of sb_2s_3 and sb_2se_3 compounds. Manuscript Draft for solid State Sciences.
- [20] Gang Feng, William D. Nix, Youngki Yoon, and Cheol Jin Lee. A study of the mechanical properties of nanowires using nanoindentation. *Journal of Applied Physics*, 99:073404, 2006.
- [21] W. C. Oliver and G. M. Pharr. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research*, 7:1564, 1992.
- [22] Eric W. Wong, Paul E. Sheehan, and Charles M. Lieber. Nanobeam mechanics: Elasticity, strength, and toughness of nanorods and nanotubes. *Science*, 277:1971, 1997.
- [23] Lien T. Ngo, Dorothe Almcija, John E. Sader, Brian Daly, Nikolay Petkov, Justin D. Holmes, Donats Erts, and John J. Bolan. Ultimate-strength germanium nanowires. *Nano Letters*, 6(12):2964–2968, 2006.

-
- [24] M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, and J. M. Gibson. Low-temperature in situ large-strain plasticity of silicon nanowires. *Nature*, 381:678–680, 1996.
- [25] Philippe Poncharal, Z. L. Wang, Daniel Ugarte, and Walt A. de Heer. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *Science*, 283(5407):1513, 1999.
- [26] *Introducion to nanoscale science and technology*. Springer Science+Business Media LLC, 2004.
- [27] Min-Feng Yu, Gregory J. Wagner, Rodney S. Ruoff, and Mark J. Dyer. Realization of parametric resonances in a nanowire mechanical system with nanomanipulation inside a scanning electron microscope. *Physical Review B*, 66:073406, 2002.
- [28] Ruiping Gao, Zhong L. Wang, Zhigang Bai, Walter A. de Heer, Liming Dai, and Mei Gao. Nanomechanics of Individual carbon nanotubes from pyrolytically grown arrays. *Physical Review Letters*, 85(3):622–625, 2000.
- [29] Y. Shi, C.Q. Chen, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y.J. Jan. Determination of the natural frequency of a cantilevered zno nanowire resonantly excited by a sinusoidal electric field. *Nanotechnology*, 2007.
- [30] Matthew T. McDowell, Austin M. Leach, and Ken Gall. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 16:045003, 2008.
- [31] R. Agrawal, B. Peng, E. Gdoutos, and H.D. Espinosa. *Nano Letters*, 8:3668, 2007.
- [32] *Electronic Structure and the Properties of Solids*. Freeman, San Francisco, 1980.
- [33] S. Cuenot, C. Fretigny, S. Demoustier-Champagne, and B. Nysten. *Physical Review Letters B*, 69:165410, 2004.
- [34] S. G. Nillson, X. Borise, and L. Montelius. *Applied Physics Letters*, 85:3555, 2004.
- [35] X. Li, T. Ono, Y. Wang, and M. Esashi. *Applied Physics Letters*, 83:3081, 2003.
- [36] X.Han, K. Zheng, Y. F. Zhang, X. Zhang, Z. Zhang, Z. L. Zhang, and Z. L. Wang. Low-temperature in situ large-strain plasticity of silicon nanowires. *Advanced Materials*, 19:2112, 2007.
- [37] B. Wu, A. Heidelberg, and J. J. Boland. *Nature Materials*, 4:525, 2005.
- [38] H. Petrova, J. Perez-Juste, Z. Y. Zhang, J. Zhang, T. Kosel, and G. V. Hartland. Crystal structure dependence of the elastic constants of gold nanorods. *Journal of Materials Chemistry*, 16:3957, 2006.

-
- [39] Rodrigo A. Bernal, Ravi Agrawal, Bei Peng, Kristine A. Bertness, Norman A. Sanford, Albert V. Davydov, and Horacio D. Espinosa. Effect of growth orientation and diameter on the elasticity of gan nanowires. a combined in situ tem abd atomistic modeling investigation. *Nano Letters*, 11:548–555, 2011.
- [40] C. Q. Chen, Y. Shi, Y. S. Zhang, J. Zhu, and Y. J. Yan. Size dependence of young’s modulus in zno nanowires. *Nano Letters*, 96:075505, 2006.
- [41] G. Y. Jing, H. L. Dulan, X. M. Sun, Z. S. Zhang, J. Xu, Y. D. Li, J. X. Wang, and D. P. Yu. Surface effects on elastic properties of silver nanowires: Contact atomic-force microscopy. *Physical Review B*, 73:235409, 2006.
- [42] *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer, 2003.
- [43] L. Olsson, N. Lin, V. Yakimov, and R. Erlandsson. A method for *in situ* characterization for tip shape in ac-mode atomic force microscopy using electrostatic interaction. *Journal of Applied Physics*, 84(8):4060–4064, 1998.
- [44] A. V. Alex. *Ultrasonic measurement of the elastic constants of selected nonlinear optical/semiorganic crystals with orthorhombic symmetry*. PhD thesis, The Cochin University of Science and Technology, 2011.
- [45] S. M. Tanner, J. M. Gray, and C. T. Rogers. High-q gan nanowire resonators and oscillators. *Applied Physics Letters*, 91:203117, 2007.

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS AR DARBĀ IEKĻAUTAJIEM REZULTĀTIEM

Konferenču prezentācijas:

1. **Jasulaņeca, L., Meija, Prikulis, J., Varghese, J., Holmes, J.D., Erts, D.**, *Mechanical properties of antimony sulfide nanowires*, *Functional materials and nanotechnologies 2012*, Rīga, Latvia, April 2012.
2. **Jasulaņeca, L., Prikulis, J., Meija, R., Erts, D.**, *Sb₂S₃ nanovadu mehānisko un elektrisko īpašību mērījumi in situ*, Latvijas Universitātes 70. konference, Rīga, Latvija, februāris 2012, *oral*.
3. **Meija, R., Livšics, A., Andžāne, J., Jasulaņeca, L., Prikulis, J., Erts, D.**, *Nanoelektromehānisku slēdžu darbības izpēte skaitlisks modelis un eksperiments*, Latvijas Universitātes 70. konference, Rīga, Latvija, februāris 2012, *oral*.
4. **Jasulaneca, L., Meija R., Andzane, J., Prikulis, J., Holmes, J.D., Erts ,D.**, *Characterizing mechanical propertiea of the nanowires by in situ SEM techniques*, 2nd European Nanomanipulation Workshop, Tartu, Estonia June, 2011.
5. **Meija, R., Andzane, J., Prikulis, J., Jasulaneca, L., Holmes, J.D., Erts, D.**, *Application of Individual Semiconductor Nanowires in Gateless Bistable Nanoelectromechanical Switch*, *Functional materiāls and nanotechnologies 2011*, Rīga, Latvia, April, 2011 *oral*.
6. **Andžāne, J., Meija, R., Jasulaņeca, L., Prikulis, J., Erts D.**, *Nanoelektromehānisku slēdžu veidošana*, Latvijas Universitātes 69. Konference, Rīga, Latvija, februāris, 2011, *oral*.

Bakalaura darbs "Antimona sulfīda nanovadu mehāniskās īpašības" izstrādāts Latvijas Universitātes Ķīmiskās fizikas institūtā.

Ar savu parakstu apliecinu, ka pētījums veikts patstāvīgi, izmantoti tikai tajā norādītie informācijas avoti un iesniegtā darba elektroniskā kopija atbilst izdrukai.

Autore: Līga Jasulaņeca _____

Rekomendēju darbu aizstāvēšanai

Darba vadītājs : Dr. Chem. Donāts Erts _____

Recenzents : Dr. Sci. Ing. Edmunds Zīle

Darbs iesniegts Fizikas nodaļā _____ .2012.

Dekāna pilnvarotā persona: vecākā metodiķe Dzintra Holsta _____

Darbs aizstāvēts bakalaura gala pārbaudījumu komisijas sēdē

_____. 2012. protokols

Komisijas sekretārs: docents Ivars Driķis _____