

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

დავით ყანჩაველი

ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მიღება და კვლევა

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად

სადოქტორო პროგრამა საინჟინრო ფიზიკა შიფრი 0404

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

თბილისი, 0175, საქართველო

ივნისი, 2018

საავტორო უფლება © 2018 წელი, დავით ყანჩაველი

თბილისი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
ინფორმატიკის და მართვის სისტემების ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერი ვადასტურებთ, რომ გავეცანით ყანჩაველი დავითის მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: „ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მიღება და კვლევა“ და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ინფორმატიკის და მართვის სისტემების ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

თარიღი: _____, 2018 წელი

ხელმძღვანელი:

პროფესორი დავით ჯიშიაშვილი
ფიზ. მათ. მეცნ. დოქტორი

რეცენზენტი:

რეცენზენტი:

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

2018 წელი

ავტორი: დავით ყანჩაველი

დასახელება: ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მიღება და კვლევა

ფაკულტეტი: ინფორმატიკის და მართვის სისტემების

ხარისხი: დოქტორი

სხდომა ჩატარდა: თარიღი

ინდივიდუალური პროცენტების ან ინსტიტუტების მიერ შემოთმთმყვანილი დასახელების დისერტაციის გაცნობის მიზნით მოთხოვნის შემთხვევაში მისი არაკომერციული მიზნებით კოპირებისა და გავრცელების უფლება მინიჭებული აქვს საქართველოს ტექნიკურ უნივერსიტეტს.

ავტორის ხელმოწერა

ავტორი ინარჩუნებს დანარჩენ საგამომცემლო უფლებებს და არც მთლიანი ნაშრომის და არც მისი ცალკეული კომპონენტების გადაბეჭდვა ან სხვა რაიმე მეთოდით რეპროდუქცია დაუშვებელია ავტორის წერილობითი ნებართვის გარეშე.

ავტორი ირწმუნება, რომ ნაშრომში გამოყენებული საავტორო უფლებებით დაცულ მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა იმ მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.

რეზიუმე

სადისერტაციო ნაშრომი ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მიღება და კვლევა ეძღვნება InP-ის ნანომავთულების და ნანოსტრუქტურების სინთეზის ტექნოლოგიის შემუშავებას, მიღებული ნანომასალების შედგენილობის, მორფოლოგიისა და სტრუქტურის კვლევას და მათი ტექნოლოგიურ პარამეტრებთან კავშირის დადგენას. ნაშრომი შედგება სამი თავისგან.

პირველ თავში აღწერილია 1D ნანოსტრუქტურების ნანოელექტრონიკაში, მედიცინაში და რეალურ ხელსაწყოებში გამოყენების ძირითადი პერსპექტივები. ნანომავთულების ძირითადი თვისებები და მათი განსხვავება მოცულობითი მასალებისგან, ზომების შემცირებასთან დაკავშირებული პარამეტრების (აკრძალული ზონის სიგანე, დნობის ტემპერატურა, დიელექტრიკული შეღწევადობა, მესრის პარამეტრები და სხვ.) ცვლილებები. განხილულია ასევე ამ ცვლილებების გამომწვევი მიზეზები, კერძოდ, კვანტური შეზღუდვები და დიდი ზედაპირული ფართობით გამოწვეული ეფექტები.

ამავე თავში განხილულია ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების ზრდის სხვადასხვა ტექნოლოგია. ყველაზე დიდი ყურადღება გამახვილებულია ნანომავთულების ზრდის ორთქლი-სითხე-მყარი (ოსმ) და ორთქლი-მყარი (ომ) მეთოდებზე, რადგან სადისერტაციო ნაშრომში ინდიუმის ფოსფიდის ნანოსტრუქტურების და ნანომავთულების მისაღებად სწორედ ეს ორი მეთოდი იყო გამოყენებული. დეტალურადაა განხილული ამ მეთოდებით ნანომავთულების ზრდის პრიცესის თვითოეული ეტაპი. თუ როგორ ხდება ორთქლის ადსორბცია კატალიზატორზე და მისი გადანაწილება თხევად მასაში დიფუზიის გზით. შემდეგ ამ თხევადი მასიდან მყარი ფაზის პრეციპიტაცია.

პირველი თავის ბოლო ნაწილში განხილულია ამორფული ნანომასალების მიღების სირთულეები, ნანომავთულების მოწესრიგებისა და მათი ხელსაწყოებში ინტეგრირების მეთოდები.

მეორე თავში აღწერილია ის ტექნოლოგიური დანადგარები და მეთოდები, რომლებიც გამოყენებული იყო სადისერტაციო ნაშრომში ნანომავთულების გასაზრდელად და მათი შემადგენლობის, მორფოლოგიისა და სტრუქტურის შესასწავლად. ამავე თავში ასევე აღწერილია ის კომპიუტერული პროგრამები, რომლებიც გამოვიყენეთ სხვადასხვა ტემპერატურებზე ნანომასალების თერმოდინამიკური პარამეტრების გამოსათვლელად და სწრაფი ფურიე ანალიზისთვის.

მესამე თავი მოიცავს ექსპერიმენტების შედეგებს და მათ განსჯას. 3.1 ქვეთავი ეძღვნება ინდიუმის ფოსფიდის წყაროდან ნანომავთულების ჰიდრაზინის ორთქლის არეში გაზრდის მეთოდს, ასევე განვიხილავთ ნანომავთულების ფორმირებისთვის საჭირო InP-ს წინაპროდუქტების წარმოქმნის მექანიზმს და ზრდის პარამეტრების გავლენას ნანომავთულების სტრუქტურასა და მორფოლოგიაზე.

ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულების სინთეზი მოხდა ორ ტემპერატურულ რეჟიმში 440°C-ზე და 540°C-ზე. დადგინდა, რომ 440°C-ზე იზრდება 20-80ნმ-მდე დიამეტრის მქონე ნანომავთულები, რომელთა ზრდა მიმდინარეობს ორთქლი-მყარი მეთოდით. კრისტალოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა რომ InP-ს ნანომავთულებს გააჩნიათ თუთიის სულფიდის კუბური სტრუქტურა. მიღებულია ნანომავთულები როგორც წყობის დეფექტების გარეშე ისე მრავალჯერადი, ან რეგულარული ორეულებით. ფუძემშრის ტემპერატურის 540°C-მდე გაზრდით იცვლება ნანომავთულების მორფოლოგია, კერძოდ იზრდება ნანომავთულების დიამეტრი, რომელიც რამოდენიმე მიკრომეტრს შეადგენს. ფუძემშრის ტემპერატურის მომატება ასევე იწვევს ნანომავთულების ზრდის მექანიზმის ცვლილებას ორთქლი-მყარი მეთოდიდან ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდად, რაც ნანომავთულების წვერზე კატალიზატორის წვეთების გაჩენით დასტურდება.

3.2 ქვეთავში განხილულია ნანომავთულების სინთეზი კომბინირებული InP+Ga წყაროდან. მიღებულია გული-გარსი ტიპის InP+Ga₂O₃ ნანომავთულები, სადაც გული კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდია, ხოლო გარსი ამორფული გალიუმის ოქსიდი. თერმოქიმიური რეაქციების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ წარმოიქმნება In₂O და Ga₂O აქროლადი სუბოქსიდები, რომლებიც მიემართებიან ფუძემშრისკენ სადაც ურთიერთქმედებენ ფოსფორის წინაპროდუქტებთან თერმოქიმიური რეაქციებით, რომლებსაც გააჩნიათ მაღალი გიბსის უარყოფითი ენერჯიები. შემდეგ ხდება ფაზათა სეგრეგაცია და გამოიყოფა ინდიუმის კრისტალური გული და გალიუმის ოქსიდის ამორფული გარსი. InP-ს გულის კრისტალოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ მას გააჩნია როგორც თუთიის სულფიდის კუბური, ასევე ვიურციტის ჰექსაგონალური სტრუქტურა.

3.3 ქვეთავში განხილულია InP+Zn კომბინირებული წყაროდან გული გარსი ტიპის ნანომავთულების სინთეზი, სადაც გულის სახით გამოიყოფა კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდის გული, ხოლო გარსის სახით გამოიყოფა თუთიის სულფატი Zn₃(PO₄)₂ (დიელექტრიკული მარილი), რომელიც სრულიად არატოქსიკური და ადამიანისთვის სრულიად უსაფრთხო ნივთიერებაა. განხილულია ის თერმოქიმიური რეაქციები, რომელთაც InP-ს და Zn₃(PO₄)₂-ის ფაზათა სეგრეგაციამდე მივყავართ. ამავე ქვეთავში განხილულია InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულების ანალიზი, რომელმაც გვიჩვენა, რომ InP-თან ერთად Zn-ის ZnO-თი ჩანაცვლების შემთხვევაშიც ხდება ფაზათა სეგრეგაცია და InP+Zn₃(PO₄)₂ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ზრდა. განსხვავება ის გახლავთ, რომ InP+ZnO-ს წყაროს შემთხვევაში იზრდება ნანომავთულების გარსის სისქე, რაც რეაქტორში ჟანგბადის კონცენტრაციის ზრდით აიხსნება.

ნაშრომის ბოლოში ჩამოყალიბებულია ძირითადი დასკვნები და მოყვანილია ციტირებული ლიტერატურის ნუსხა.

Summary

The synthesis and research of one-dimensional nanomaterials

The thesis is dedicated to the development of a new technology for the synthesis of InP based one dimensional nanostructures and analysis of their composition, morphology and structure. Also, dependence of these properties to technological parameters. The thesis consists of three chapters.

The first chapter describes the perspectives of using 1D nanostructures in nanoelectronics, medicine and real devices. Basic properties of nanomaterials and their distinction from bulk material. Size reduction related changes of parameters (width of the band gap energy, melting temperature, dielectric penetration, lattice parameters etc.) Also, the cause of these changes, namely quantum confinement and dominance of surface properties caused by the large surface area.

The same chapter describes the different growth technologies of one-dimensional nanostructures. The highest focus was put on the well-established Vapor-Liquid-Solid (VLS) and Vapor-Solid (VS) growth methods, as these two methods were used in this thesis for growth of InP based nanostructures and nanomaterials.

In the last part of the first chapter, we discuss the difficulties of tailoring the amorphous nanomaterials and methods of their fabrication. Also, alignment and integration of nanowires in semiconductor devices.

The second chapter describes the technological tools and analytical methods used to grow InP nanostructures and study their composition, morphology and structure. The chapter also describes computer programs that we used to calculate thermodynamic parameters of nanomaterials for different temperatures and for fast Fourier transfer (FFT) analysis of high-resolution transmission electron microscopy (TEM) images.

The third chapter contains the results of experiments and their judgment. 3.1 Subchapter is dedicated to the method of synthesis of Indium phosphide nanowires (InP NWs) from a novel vapor phase deposition approach from crystalline InP source in hydrazine atmosphere. As well the mechanism for the production of In_2O and P_2P_3 precursors which lead to growth of nanowires and dependence of the growth parameters on structure and morphology of nanomaterials.

Indium phosphide nanowires were synthesized in two temperatures at 440 °C and 540 °C. It was found that at 440 °C the nanowires diameters varied from 20-80 nm and they grow by a Vapor-Solid mechanism. Crystallographic analysis has shown that InP nanowires have a cubic zinc blende (ZB) structure. The nanowires were obtained without structural defects, also with multiple or regular twins as well. By increasing the substrate temperature up to 540 °C, the diameter of the nanowires increased to a few micrometers. The raise of base temperature also leads to the change of nanowires growth mechanism from Vapor-Solid to

Vapor-Liquid-Solid. Which can be explained by presence of catalyst drops on the nanowire tips.

3.2 subchapter describes the synthesis of nanowires from the combined InP:Ga source. As a result, the core-shell type InP-Ga₂O₃ nanowires were grown on Si substrate at 400 °C. The core was crystalline zinc blende (ZB) indium phosphide and the shell amorphous gallium oxide. Due to the interaction of In and Ga sources with water molecules and hydrazine decomposition products the volatile Ga₂O and In₂O were formed. These molecules reached the Si substrate. The final chemical reaction involved Ga₂O₃, In₂O₃ and phosphorus precursors. As a result of a spontaneous reaction the Ga₂O₃ and InP phases were produced and segregated.

The spontaneous growth reactions were driven by the reduction of Gibbs free energy realized by chemical reaction or phase transformation. Crystallographic analysis of InP core has shown that it has a cubic zinc blende (ZB) structure, as well as a hexagonal wurtzite InP structure.

3.3 subchapter is dedicated to the synthesis of nanowires from InP:Zn and InP:ZnO combined sources. Zn₃(PO₄)₂/InP core-shell nanowires were grown by a one-step pyrolytic synthesis in a vapor of hydrazine containing 3mol.% H₂O. InP+Zn and InP+ZnO sources were producing volatile species that were forming nanowires in the cold zone of a reactor. The cores were crystalline InP, while the zinc phosphate shells had amorphous structure because the growth temperature (500°C) was low for their crystallization. The most favorable thermochemical reactions that may produce core and shell materials were evaluated. It was established, that the amorphous Zn₃(PO₄)₂ shell was growing by a template-based Vapor-Solid method. It was observed, that by substituting the Zn with ZnO in source material (InP + ZnO combined source), the thickness of the nanowire shell has been increased, which can be explained by increases of concentration of oxygen in the reactor.

The growing InP core and ring-shaped Zn₃(PO₄)₂ shell, formed at the initial stage of synthesis, served as templates for the growth of shell. The nanotubes of zinc phosphate were produced at 540°C, when the source was containing a low amount of InP. This happened because the template-based growth of a core proceeded even after the growth of InP core was stopped.

At the end of the thesis the main conclusions of the performed work are presented, which is followed with the list of references.

სარჩევი

შესავალი	XVI
თავი I ლიტერატურული მიმოხილვა	25
1.1 ნანომავთულები	27
ნანომავთულების ზრდის მეთოდები	32
1.2 ორთქლი-სითხე-მყარი (ოსმ) მეთოდი	32
1.2 ნანომავთულების ზრდა ორთქლი-მყარი (ომ) მეთოდით.	35
1.3 ნანომავთულების ზრდის ჰეტეროფაზური მეთოდი	36
1.5 გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურები	38
1.6 ამორფული ნანომასალების მიღება	39
1.7 ნანომავთულების მოწესრიგება და მათი ხელსაწყოებში ინტეგრირება .	42
1.8 ფოტოლითოგრაფიით მიღებული ნანომავთულიანი ტრანზისტორები	44
თავი II ექსპერიმენტალური მეთოდები	48
2.1. ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულების გასაზრდელი პიროლიზური ვაკუუმური დანადგარები	48
2.2 ჰიდრაზინის გაუწყლოება	53
2.3 ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია (ტემ)	53
2.4 რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპია	56
2.5 რენტგენოფაზური ანალიზი	59
2.6 ექსპერიმენტალურ კვლევებში გამოყენებული კომპიუტერული პროგრამები.	60
თავი III ინდიუმის ფოსფიდის (InP) ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების მიღება და კვლევა	62
3.1 ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულების გაზრდა ჰიდრაზინის ორთქლის არეში.	67
3.2 InP+Ga გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები	78
3.3 InP+Zn გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები	88
დასკვნები	109
გამოყენებული ლიტერატურა	111

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1. კუბური InP-ს სიბრტყეთა შორის მანძილების და შესაბამისი ინდექსების მნიშვნელობები (Crystal Maker 10.2)..... 74

ცხრილი 2. InP+Zn წინაპროდუქტების სავარაუდო ქიმიური რეაქციები, რომლებსაც $Zn_3(PO_4)_2$ და InP-ს ფაზათა სპონტანურ სეგრეგაციასა და გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ჩამოყალიბებასთან მივყავართ (HSC Chemistry 6)..... 100

ნახაზების ნუსხა

ნახ.1. ერთ ჩიპზე განთავსებული ტრანზისტორების რიცხვის ზრდა წლების მიხედვით.	26
ნახ 2. InP-ის ნანომავთულების რასტრულ ელექტრონული მიკროსკოპიის (რემ) და დიდი გაბნევის კუთხითა და წრიული დეტექტორით რასტრულ რეჟიმში გადაღებული (ე.წ. High Angle Anular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy HAADF STEM). სურათები.	28
ნახ. 3. სხვადასხვა განზომილების მქონე სტრუქტურებში მუხტის მატარებლების მდგომარეობათა სიმკვრივე $N(E)$	30
ნახ. 4 აკრძალული ზონის ენერჯის დამოკიდებულება მასალის ზომაზე, კვანტური ფირების, ნანომავთულებისა და კვანტური წერტილებისთვის ..	31
ნახ 5. ნანომავთულების ორთქლი-სითხე-მყარი (ოსმ) ზრდის მექანიზმი. 1. ორთქლის მოქმედება მეტალის კატალიზატორთან. 2. გამდნარი კატალიზატორი და წყაროს შენადნობი წარმოქმნის წვეთს. 3. მყარი ფაზის ზრდა.....	33
ნახ. 6. ნანომავთულების ზრდა ლაზერული აორთქლების მეთოდით.	34
ნახ. 7 ა) Si/SiGe ორფაზიანი (მრავალშრიანი) ნანომავთულების (STEM) სურათი. ბ) Si-ის და Ge-ის EDX (energy-dispersive x-ray spectroscopy) პიკები ნანომავთულის ზრდის ღერძის გასწვრივ.	37
ნახ. 8. Ge/Si გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები. (a) ნანომავთულის TEM სურათი (დანაყოფის ზომა 5ნმ). (b-c) ელემენტური შემადგენლობის სურათი, Ge (წითელი) და Si (ლურჯი) კონცენტრაციებით. (d-e) კრისტალური Ge-ის და ამორფული Si-ის გული-გარსი ნანომავთულის მაღალი გარჩევისუნარიანი TEM სურათი Ge-ის და Si-ის ელემენტური შემადგენლობებით. (f-g) კრისტალური Ge-ის და კრისტალური Si-ის TEM სურათი Ge-ის და Si-ის ელემენტური შემადგენლობებით.....	38
ნახ. 9. ნანომავთულების მოწესრიგება Langmuir-Blodgett მეთოდით.	43
(a)ნანომავთულების იზოტროპული განაწილება. (b) ნანომავთულების ნაწილობრივი მოწესრიგება. (c) სურათზე მოწესრიგების ხარისხი მკვეთრად იზრდება. (d) მოწესრიგებული ნანომავთულები.....	43
ნახ. 10. ფოტოლითოგრაფიით მიღებული Si-ს ნანომავთულიანი ტრანზისტორების არხები	45
ნახ 11. ნანომავთულთა მოწესრიგებული ვერტიკალური არეების შექმნა....	46

ნახ. 12. ერთგანზომილებიანი ნანომასალების გასაზრდელი მინის ტექნოლოგიური ვაკუუმური დანადგარის ფოტოსურათი. 1-კვარცის რეაქტორი; 2-მინა-კვარცი გადასასვლელი; 3- ვაკუუმური სისტემისგან რეაქტორის განმამხოლოვებელი მინის ონკანი; 4-ამპულა ჰიდრაზინით; 5- ჰიდრაზინის ამპულის განმამხოლოვებელი მინის ონკანი; 6-ფორ-ბალონი და მისი ონკანი (7); 8-U-ს ფორმის ვერცხლისწყლიანი მანომეტრი; 9- დაბალი და მაღალი ვაკუუმის გამზომი ნათურები; 10-მინის დიფუზიური ტუმბო.....	49
ნახ.13. (ა) ტექნოლოგიური დანადგარის გამარტივებული სქემა. 1-კვარცის რეაქტორი; 2-ჰიდრაზინიანი ამპულა; 3-მინის შლიფი დამატებითი რეაგენტებისთვის; 4-ვაკუუმური ნათურები; 5-კრიოგამაცივებელი; 6-მინის დიფუზიური ტუმბო; 7- ფორ-ვაკუუმური ტუმბო. ლათინური ასოებით აღნიშნულია მინის მოშლიფული ონკანები. (ბ) კვარცის დამჭერი და მასში წყაროსა და ფუძეშრის განთავსების სქემა.....	50
ნახ.14. ლითონის ვაკუუმური სისტემა პოლიპროპილენის ვაკუუმური მილგაყვანილობით, კვარცის რეაქტორითა და მინისგან დამზადებული ჰიდრაზინის ამპულით	52
ნახ. 15. ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპის სქემა	55
ნახ. 16. რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპის სქემა.....	57
ნახ 17. კვარცის რეაქტორის სქემა.....	63
ნახ 18. წყაროს ტემპერატურის დამოკიდებულება გამახურებელზე მოდებულ სიმძლავრეზე	64
ნახ 19. წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურის დამოკიდებულება დროზე, გამახურებელზე მოდებული სხვადასხვა სიმძლავრისთვის.....	64
ნახ.20. ჰიდრაზინის ადსორბციისა და საბოლოო სტაბილური პროდუქტების N ₂ , H ₂ და NH ₃ -ის მიღების ძირითადი სქემები.	66
ნახ 21. 440°C-ზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების	69
(რემ) სურათი და რენტგენული სპექტრი. ნანომავთულებს გააჩნიათ მოცულობითი InP-ს ანალოგიური თუთიის სულფიდის კუბური (ZnS) სტრუქტურა.....	69
ნახ. 22. InP-ს ნანომავთულის EDX სპექტრი.	70
ნახ. 23. 440 °C ტემპერატურაზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (ტემ) და (რემ) სურათები.	71

ნახ. 24. InP ნანომავთულების ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპიული სურათები. (ა) 1 სეგმენტი InP ნანომავთული სტრუქტურული დეფექტებით, ორეულებით. 2 სეგმენტი სუფთა InP-ს ნანომავთული. (გ,დ) 1 და 2 სეგმენტების ელემენტური EDX ანალიზის სპექტრები.....	71
ნახ. 25. 440 °C ტემპერატურაზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (ტემ) სურათები და მათი შესაბამისი დიფრაქციული სურათები. (a,b) InP-ს (ტემ) და დიფრაქციული სურათები ორეულების გარეშე. (c,d) ორეულებიანი InP-ს (ტემ) და დიფრაქციული სურათები.....	73
ნახ. 26. 540 °C ტემპერატურაზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (რემ) სურათი. (სამასშტაბო ხაზი = 2 μm).....	75
ნახ. 27. ორეულების გაჩენით გამოწვეული მორფოლოგიური.....	76
ცვლილებები InP-ს ნანომავთულებში.....	76
(D.Jishiashvili et al., Materials, 2013)	76
ნახ. 28. რომბულად დეკორირებული InP-ს ნანომავთულის (რემ) სურათი. 77	
(სამასშტაბო ხაზი = 200 ნმ)	77
ნახ. 29. 350 °C ტემპერატურაზე მიღებული InP+Ga გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების რენტგენოფაზური ანალიზი და (რემ) სურათი. (წითელი ფერით აღნიშნულია არაორგანული კრისტალური სტრუქტურის ორიენტაციები ICSD მონაცემთა ბაზიდან 73-1983; მწვანე ფერი ეკუთვნის Si-ის ფუძემშრეს).....	80
ნახ. 30. InP+Ga წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის მაღალი გარჩევისუნარიანობის (ტემ) სურათი.....	81
ნახ. 31. InP+Ga ₂ O ₃ გული-გარსი ნანოსტრუქტურების ტემ სურათები.....	81
და შესაბამისი ელექტრონთა დიფრაქციები	81
ნახ. 32. InP+Ga ₂ O ₃ ნანომავთულების შემადგენლობის ანალიზი მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივებით	83
ნახ. 33 მცირე რაოდენობის InP-ს შემცველობის InP+Ga წყაროდან 540°C ტემპერატურაზე გაზრდილი ნანოსტრუქტურების (რემ) სურათები. ა) მაღალი გადიდებით, ბ) დაბალი გადიდებით.....	86
ნახ. 34. InP+Zn წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულების (რემ) სურათი.....	90
(სურათზე გადიდებულ ჩანართზე გამოსახულია ნანომავთულის კვება)..	90

ნახ. 35. InP+Zn ₃ (PO ₄) ₂ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის მაღალი გარჩევისუნარიანობის (ტემ) სურათი და შესაბამისი სწრაფი ფურიე გარდაქმნა FFT. (ისრით მითითებულია გულის კრისტალური სტრუქტურის დამახინჯება, გამოწვეული InP-ს კუბური სეგმენტების ჩანაცვლებით	91
ნახ. 36. InP+Zn წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების HAADF ტემ სურათი და (a, b, c, d) მონიშნული ადგილების შემადგენლობის EDS ანალიზი.....	93
ნახ. 37. InP+Zn წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული ანალიზი	94
ნახ. 38. InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი InP-Zn ₃ (PO ₄) ₂ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების a) მაღალი გარჩევისუნარიანობის (ტემ) და b) (ტემ)სურათები.	95
ნახ. 39. InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი InP-Zn ₃ (PO ₄) ₂ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების შემადგენლობის EDS ანალიზი. (ა) გული, (ბ) გარსი.....	96
ნახ. 40. InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულის ელემენტთა განაწილების რუქა. ა) InP+Zn ₃ (PO ₄) ₂ ნანომავთულის დიდი გაზნევის კუთხითა და წრიული დეტექტორით რასტრულ რეჟიმში გადაღებული სურათი (ე.წ.High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy HAADF STEM). ბ) თუთიის შემადგენლობა. გ) ფოსფორის შემადგენლობა. დ) In-ის შემადგენლობა. ე) ჟანგბადის შემადგენლობა.	97
ნახ. 41. ატომარული გარჩევისუნარიანობით გადაღებული.....	99
InP+Zn ₃ (PO ₄) ₂ გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურა	99
ნახ. 42 მცირე რაოდენობის InP-ს შემცველობის InP+Zn წყაროდან 540°C ტემპერატურაზე გაზრდილი ნანომავთულების რემ სურათები. a) დაბალი გადიდებით, b) მაღალი გადიდებით. c) InP-ს გულით შევსებული ნანომილაკები.	103
ნახ. 43. InP+Zn წყაროდან სხვადასხვა ტემპერატურაზე სინთეზირებული	105
ნანომავთულების რემ სურათები.....	105
ნახ. 44. InP+Zn წყაროდან 450°C ტემპერატურაზე გაზრდილი წვეთებიანი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების (ტემ) და დიფრაქციული სურათები.	107

დისერტაციაში გამოყენებული აბრევიატურები

ევ- ელექტრონ ვოლტი

1D - ერთგანზომილებიანი;

ოსმ –ორთქლი–სითხე–მყარი;

ომ – ორთქლი–მყარი;

რემ – რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპია;

ტემ – ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია

მადლიერება

უდიდეს მადლობას ვუხდით ჩემს ხელმძღვანელს პროფ. დავით ჯიშიაშვილს, რომელმაც არ დაიშურა შრომა, რათა შესრულებულიყო ეს სადისერტაციო სამუშაო. აგრეთვე მადლობას ვუხდით სტუს ვ.ჭავჭავანიძის სახელობის კიბერნეტიკის ინსტიტუტის, გამოთვლითი ტექნიკის ელემენტებისა და ნანომასალების განყოფილების უფ. მეცნ. თანამშრომლებს: ზ. შიოლაშვილს, ნ. მახათაძეს, ალ. ჯიშიაშვილს და დ. სუხანოვს დახმარებისა და თანადგომისთვის.

სადისერტაციო ნაშრომის შესრულებისას უდიდესი დახმარება გაგვიწია აშშ-ს კოლუმბიის უნივერსიტეტის ელექტრონული მიკროსკოპიის დეპარტამენტის პროფესორმა ამირ ზანგიაბაძმა, ასევე აშშ-ს CUNY Advanced Research Center-ის, ელექტრონული მიკროსკოპიის დეპარტამენტის პროფესორებმა შენგ ზანგ-მა და ტონგ ვანგმა, რომელთაც ასევე დიდი მადლიერებით მოვიხსენიებთ.

შესავალი

ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მიღება და კვლევა

მეოცე საუკუნეში მიკროელექტრონული ტექნიკისა და ტექნოლოგიების მძლავრმა და სწრაფმა განვითარებამ ელექტრონულ სფეროში დიდი რევოლუცია მოახდინა. შეიქმნა უამრავი ელექტრონული ხელსაწყო. მკვეთრად გაუმჯობესდა მეცნიერების, მედიცინის და ინფორმაციული ტექნოლოგიების მიღწევები.

დღესდღეობით არსებული ელექტრონული სისტემები კიდევ უფრო ვითარდება და ძლიერდება. შესაბამისად იზრდება მოთხოვნილება უფრო მაღალი წარმადობის და დაბალი თვითღირებულების მქონე ელექტრონულ ხელსაწყოებზე. ამ მოთხოვნილებების დაკმაყოფილება შესაძლებელია სრულიად ახალი მიმართულების, ნანოტექნოლოგიის განვითარებით.

ბოლო დეკადის განმავლობაში ერთ-ერთი ყველაზე აქტუალური და აქტიური მიმართულება ნახევარგამტარული ნანომავთულების ზრდის ტექნოლოგიების შემუშავება და მათი თვისებების კვლევა გახლავთ. ნანომავთულებს გააჩნიათ უნიკალური გეომეტრია, მაღალი ზედაპირის ფართობი/მოცულობაზე თანაფარდობა, რაც მკვეთრად აუმჯობესებს ნახევარგამტარული ხელსაწყოების პარამეტრებს. დღესდღეობით იქმნება სხვადასხვა მასალის ნანომავთულები, $A^{III} - B^V$ და $A^{II} - B^{VI}$ ნახევარგამტარული ნაერთების, სილიციუმის, ნიტრიდების, ოქსიდების და ლითონების შემადგენლობით.

ნანომავთულების შესწავლა მოიცავს მათ გაზრდას, თვისებების კვლევას და მათ შემდგომ გამოყენებას ხელსაწყოებში. თუმცა როგორც ნებისმიერ ახალ მიმართულებაში, ნანოტექნოლოგიაშიც არსებობს ბევრი ამოუხსნელი კითხვა. უამრავი თვისებები, პარამეტრები და ზრდის ტექნოლოგიები ჯერ კიდევ გამოსაკვლევა და დასანერგი. ამ ნაშრომის მიზანია სწორედ ნანომავთულების ამ თვისებების და პარამეტრების კვლევა და მათი ზრდის ტექნოლოგიის შემუშავება გახლავთ. კერძოდ,

ახალი ტექნოლოგიის შემუშავება InP-ს ნანომავთულების გასაზრდელად, მიღებული ნანომასალების მახასიათებლების (სტრუქტურა, შემადგენლობა, მორფოლოგია) კვლევა და მათი ტექნოლოგიურ პარამეტრებთან კავშირის დადგენა.

ინდიუმის ფოსფიდი მიეკუთვნება $A^{III} - B^V$ ნახევარგამტართა ფართო კლასს და გამოირჩევა ამ კლასის სხვა ნახევარგამტარებისგან სხვადასხვა თვისებათა უნიკალური შეთავსებით. ელექტრონთა ძვრადობა საკმაოდ მაღალია და 5400 $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{წმ}$ -ს აღწევს, რის გამოც მასზე დამზადებულ ხელსაწყოებს შეუძლიათ მუშაობა 200 გიგაჰერც სიხშირეზე, მაგალითად მოდულატორებში, გენერატორებში, 1.3–1.5 მიკრომეტრ ტალღის სიგრძეზე მომუშავე ოპტიკურ გამამდიერებლებში. მისი პირდაპირი აკრძალული ზონის სიგანეა 1.34ევ და ის Si (1.12ევ) და GaAs-ის (1.43ევ) შუა მდებარეობს. მას გააჩნია სხვა $A^{III}-B^V$ -ნაერთებთან შედარებით ყველაზე უკეთესი პარამეტრები თერმოელექტრო გარდამქმნელებისთვის.

ინდიუმის ფოსფიდისადმი ინტერესი განსაკუთრებით გაიზარდა ამ ბოლო წლებში, როდესაც დამტკიცდა, რომ შესაძლებელია დამზადდეს მაღალი ლუმინესცენტური თვისებების მქონე ინდიუმის ნანომასალები, რომელთა გამოსხივება ხილულ უბანში შეიძლება ვარეგულიროთ მათი ზომებით და გამოვიყენოთ ისინი ბიოლოგიური მარკირებისთვის მაღალტოქსიკური CdTe-ის ნაცვლად, რომელიც დღეს ფართოდ გამოიყენება. ყოველივე ეს განსაზღვრავს დიდ ინტერესს InP-ს ნანომასალების მიმართ და განაპირობებს ნაშრომის აქტუალობას.

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითად მიზანს წარმოადგენდა ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულებისა და ნანოსტრუქტურების მიღების ახალი ტექნოლოგიის შემუშავება, ზრდის კანონზომიერებების შესწავლა და მიღებული ნანომასალების შედგენილობის, მორფოლოგიისა და სტრუქტურის კვლევა. აღნიშნული მიზნის მისაღწევად დაისახა და შემდეგ პრაქტიკულად გადაიჭრა შემდეგი ამოცანები:

1. შემუშავებულია InP-ს საფუძველზე ნანომავთულების მიღების ტექნოლოგია, რომელიც ჰიდრაზინის (N_2H_4) ორთქლის გამოყენებას ეფუძნება;
2. InP-ს, InP+Ga, InP+Zn და InP+ZnO წყარომასალების ჰიდრაზინის არეში აორთქლებისას მიღებული აქროლადი წინაპროდუქტებისა და კომპონენტების თერმოქიმიური რეაქციების თეორიული და პრაქტიკული გამოკვლევა;
3. ინდიუმის ფოსფიდის საფუძველზე კრისტალური 1D ნანოსტრუქტურების ზრდის მექანიზმის შესწავლა;
4. კომბინირებული InP+Ga, InP+Zn და InP+ZnO წყაროების გამოყენებით InP/Ga₂O₃ და InP/Zn₃(PO₄)₂ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების სინთეზი და ზრდის მექანიზმის შესწავლა;
5. ტექნოლოგიური პარამეტრების ზეგავლენის დადგენა ნანომასალათა თვისებებზე, მორფოლოგიაზე, სტრუქტურაზე და მათი ოპტიმიზაცია;

წარმოდგენილი ნაშრომის მეცნიერული სიახლე მდგომარეობს შემდეგში:

1. შემუშავებულია ნანოსტრუქტურების ზრდის პიროლიზური ტექნოლოგია, რომელიც საშუალებას გვაძლევს შევამციროთ ზრდის ტემპერატურა ლიტერატურაში აღწერილ ანალოგებთან შედარებით.
2. გამოკვლეულია ის თერმოქიმიური საფუძველები, რომლებიც InP-ს, Ga-ის და Zn-ის წყაროს გამოწვისას წარმოქმნიან ჯერ აქროლად სუბოქსიდებს, ხოლო შემდეგ კი იწვევენ ნანომავთულთა სინთეზს;
3. დადგენილია ის ტემპერატურული ინტერვალები, რომლებშიაც InP-ს ნანომავთულების სინთეზისას ხდება ზრდის მექანიზმის ცვლა ორთქლი-მყარიდან ორთქლი-სითხე-მყარ მექანიზმზე.

4. მიღებულია $\text{InP}/\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები, სადაც მაღალი ლუმინესცენციური თვისებების მქონე კრისტალური InP -ს გულს გარს არტყავს ამორფული (არატოქსიკური) თუთიის სულფატის გარსი, რაც მათი ბიოლოგიურ მარკერებში გამოყენების პერსპექტივას იძლევა.

ნაშრომის ძირითადი შედეგები შემდეგში მდგომარეობს:

1. InP -ს საფუძველზე შემუშავებულია ნანომავთულების მიღების ტექნოლოგია, რომელიც ჰიდრაზინის (N_2H_4) ორთქლის გამოყენებას ეფუძნება;
2. 440°C -ზე InP -ს წყაროდან Si -ს ფუძემშრეზე გაზრდილია InP -ს ნანომავთულები. მათ გააჩნიათ თუთიის სულფიდის (ZnS) სტრუქტურა. მიღებულია ნანომავთულები როგორც წყობის დეფექტების გარეშე ისე მრავალჯერადი, ან რეგულარული ორეულებით;
3. InP -ს წყაროს შემთხვევაში ფუძემშრის ტემპერატურის 540°C -მდე მომატებით იცვლება ნანომავთულების მორფოლოგია. იზრდება რამოდენიმე მიკრომეტრის დიამეტრის ნანომავთულები კატალიზატორის წვეთებით, რაც მიუთითებს ზრდის მექანიზმის ცვლილებაზეც ორთქლი-მყარი მეთოდიდან ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდზე;
4. $\text{InP}+\text{Ga}$ და $\text{InP}+\text{Zn}$ წყაროდან მიღებულია გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები, რომლებშიაც გული წარმოადგენს კრისტალურ InP -ს, ხოლო გარსი ამორფულ Ga_2O_3 ან $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$;
5. $\text{InP}+\text{Ga}$ წყაროდან მიღებულ გული-გარსის ტიპის ნანომავთულში InP -ს გულს შეიძლება გააჩნდეს როგორც თუთიის სულფიდის, ისე ვიურტციტის სტრუქტურა. ამ უკანასკნელი სტრუქტურის არსებობა მხოლოდ ნაწილობრივ InP -ში დაიმზირება ;

6. InP+Zn და InP+Ga წყაროებში InP-ს მცირე შემცველობისას თავიდან იზრდება გული-გარსის ტიპის ნანომავთული, ხოლო InP-ს ამოწურვის შემდეგ გარსი განაგრძობს ზრდას $Zn_3(PO_4)_2$ -ის ან Ga_2O_3 ნანომილაკის სახით;
7. InP+Zn წყაროს ნაცვლად InP+ZnO წყაროს გამოყენება იწვევს InP+ $Zn_3(PO_4)_2$ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულში გარსის სისქის გაზრდას რაც რეაქტორში ჟანგბადის კონცენტრაციის ზრდით აიხსნება.
8. შესწავლილია InP+Zn წყაროდან ნანომავთულების სინთეზი ფუძემდრის სხვადასხვა ტემპერატურულ რეჟიმებში 400°C; 450°C; და 550°C. ტემპერატურის მომატებით იცვლება ნანომავთულების მორფოლოგია კერძოდ, მაღალ ტემპერატურაზე გარსი ჯერ წარმოქმნის წვეთებს, შემდეგ კი შემცხვარ ნაწილაკებს.

ნაშრომის პრაქტიკულ ღირებულებას განსაზღვრავს ის, რომ ჩვენს მიერ შემუშავებული ნანოსტრუქტურების ზრდის პიროლიზური ტექნოლოგია საშუალებას გვაძლევს შევამციროთ ზრდის ტემპერატურა ლიტერატურაში აღწერილ ანალოგებთან შედარებით. ჰიდრაზინის დაშლის აქტიური წინაპროდუქტების გამოყენებით ჩვენ შევძელით მიგველო InP-ს კრისტალური თუთიის ფოსფიდის სტრუქტურის ნანომავთულები 440°C ტემპერატურაზე, რაც 810°C-ით ნაკლებია ვიდრე ლიტერატურაში არსებული იგივე მასალის ნანომავთულების ზრდის ტემპერატურაზე – 1250°C [1]. გარდა ამისა ერთ პროცესში სინთეზირებულია InP+ $Zn_3(PO_4)_2$ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები, სადაც მაღალი ლუმინესცენციის მქონე კრისტალური InP-ს გული იფარება $Zn_3(PO_4)_2$ -ის გარსით. ვინაიდან InP ადვილად იჟანგება, სტაბილური მასალის გარსის არსებობა ხელს უშლის InP-ს გულის ოქსიდაციას და აუმჯობესებს მის ფოტოსტაბილურობას. ასეთი გული-

გარსი ტიპის ნანომასალები მათი ბიომარკერებში გამოყენების დიდ პერსპექტივებს სახავენ.

ნაშრომში გამოყენებული ტექნოლოური პროცესები აპრობირებული იყო შემდეგ კონფერენციებზე:

Formation of macro porous and micro tubes in the nanocrystalline Ge: GeO₂ films. The international Congress of Nanotechnology ICNT 2006, October 30-November 2, San-Francisco, California, USA.2006.

Si and Ge Nanocrystals. Embedded in the Alumina Film. 13th International Metallurgy-Materials Congress 09-11 November 2006 (IMMC 2006), Istanbul, Turkey.

Nanoporous films produced by the magnetron sputtering of Ge in oxygen plasma. International workshop on nanostructured materials. Nanomat 2006, Antalya, Turkey, June 21-23, 2006. www.metucenter.metu.edu.tr/nano2006

პუბლიკაციები. ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 8 სამეცნიერო პუბლიკაციაში რომელთა სია მოყვანილია დისერტაციის ბოლოში.

ნაშრომი შედგება შესავლის, სამი თავის, დასკვნებისა და 136 ციტირებული ლიტერატურის სიისგან. მისი საერთო მოცულობაა 121 ნაბეჭდი გვერდი. ის შეიცავს 44 ნახაზს და 2 ცხრილს.

პირველ თავში აღწერილია 1D ნანოსტრუქტურების ნანოელექტრონიკაში, მედიცინაში და რეალურ ხელსაწყოებში გამოყენების ძირითადი პერსპექტივები. ნანომავთულების ძირითადი თვისებები და მათი განსხვავება მოცულობითი მასალებისგან, ზომების შემცირებასთან დაკავშირებული პარამეტრების (აკრძალული ზონის სიგანე, დნობის ტემპერატურა, დიელექტრიკული შეღწევადობა, მესრის პარამეტრები და სხვ.) ცვლილებები. განხილულია ასევე ამ ცვლილებების და პარამეტრების

გამომწვევი მიზეზები, კერძოდ, კვანტური შეზღუდვები და დიდი ზედაპირის ფართობით გამოწვეული ზედაპირის თვისებების დომინირება.

1.2 ქვეთავში განხილულია ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების ზრდის ძირითადი მეთოდები, კერძოდ ორთქლი-სითხე-მყარი (ოსმ) და ორთქლი-მყარი (ომ) მეთოდები 1.4 და 1.5 ქვეთავებში წარმოდგენილია ჰეტეროფაზული და გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ზრდის მეთოდები. პირველი ნაწილის ბოლოს განხილულია ამორფული ნანომასალების სინთეზის სირთულეები, ნანომავთულების მოწესრიგების და მათი ხელსაწყოებში ინტეგრირების მეთოდები.

მეორე თავში აღწერილია ის ტექნოლოგიური დანადგარები და მეთოდები, რომლებიც გამოყენებული იყო სადისერტაციო ნაშრომში ნანომავთულების გასაზრდელად, მათი შემადგენლობის, მორფოლოგიისა და სტრუქტურის შესასწავლად გამოყენებულია შემდეგი ანალიტიკური მეთოდები: რასტრული და ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია; რენტგენოფაზური ანალიზი; ელექტრონთა დიფრაქცია; შედგენილობის ანალიზი ელექტრონთა სხივით აღძრული მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივებით. ამავე თავში ასევე აღწერილია ის კომპიუტერული პროგრამები, რომლებიც კვლევებში გამოვიყენეთ.

მესამე თავი მოიცავს ექსპერიმენტების შედეგებს და მათ განსჯას. 3.1 ქვეთავი ეძღვნება ინდიუმის ფოსფიდის წყაროდან ნანომავთულების ჰიდრაზინის ორთქლის არეში გაზრდის მეთოდს, ასევე განვიხილავთ ნანომავთულების ფორმირებისთვის საჭირო InP-ს წინაპროდუქტების წარმოქმნის მექანიზმს და ზრდის პარამეტრების გავლენას ნანომავთულების სტრუქტურასა და მორფოლოგიაზე

ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულების სინთეზი მოხდა ორ ტემპერატურულ რეჟიმში 440°C-ზე და 540°C-ზე. დადგინდა, რომ 440°C-ზე იზრდება 20-80ნმ-მდე დიამეტრის მქონე ნანომავთულები, რომელთა ზრდა მიმდინარეობს ორთქლი-მყარი მეთოდით. კრისტალოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ InP-ს ნანომავთულებს გააჩნიათ თუთიის

სულფიდის კუბური სტრუქტურა. მიღებულია ნანომავთულები, როგორც წყობის დეფექტების გარეშე, ისე მრავალჯერადი ან რეგულარული ორეულებით. ფუძემშრის ტემპერატურის 540°C -მდე გაზრდით იცვლება ნანომავთულების მორფოლოგია, კერძოდ იზრდება ნანომავთულების დიამეტრი, რომელიც რამოდენიმე მიკრომეტრს შეადგენს. ფუძემშრის ტემპერატურის მომატება ასევე იწვევს ნანომავთულების ზრდის მექანიზმის ცვლილებას ორთქლი-მყარი მეთოდიდან ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდად, რაც ნანომავთულების წვერზე კატალიზატორის წვეთების გაჩენით დასტურდება.

3.2 ქვეთავში განხილულია ნანომავთულების სინთეზი კომბინირებული $\text{InP}+\text{Ga}$ წყაროდან. მიღებულია გული-გარსი ტიპის $\text{InP}+\text{Ga}_2\text{O}_3$ ნანომავთულები, სადაც გული კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდია, ხოლო გარსი ამორფული გალიუმის ოქსიდი. თერმოქიმიური რეაქციების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ წარმოიქმნება In_2O და Ga_2O აქროლადი სუბოქსიდები, რომლებიც მიემართებიან ფუძემშრისკენ სადაც ურთიერთქმედებენ ფოსფორის წინაპროდუქტებთან თერმოქიმიური რეაქციებით, რომლებსაც გააჩნიათ გიბსის მაღალი უარყოფითი ენერგიები. შემდეგ ხდება ფაზათა სეგრეგაცია და გამოიყოფა ინდიუმის ფოსფიდის კრისტალური გული და გალიუმის ოქსიდის ამორფული გარსი. InP -ს გულის კრისტალოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ მას გააჩნია როგორც თუთიის სულფიდის კუბური, ასევე ვიურციტის ჰექსაგონალური სტრუქტურა.

3.3 ქვეთავში განხილულია $\text{InP}+\text{Zn}$ კომბინირებული წყაროდან გული გარსი ტიპის ნანომავთულების სინთეზი, სადაც გულის სახით გამოიყოფა კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდის გული, ხოლო გარსის სახით გამოიყოფა თუთიის სულფატი $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ (დიელექტრიკული მარილი), რომელიც სრულიად არატოქსიკური და ადამიანისთვის სრულიად უსაფრთხო ნივთიერებაა. ვინაიდან InP ადვილად იჟანგება, საჭიროა

სტაბილური მასალის გარსის არსებობა რომელიც ხელს უშლის InP-ს გულის ოქსიდაციას და აუმჯობესებს მის ფოტოსტაბილურობას.

განხილულია ის თერმოქიმიური რეაქციები, რომელთაც InP-ს და $Zn_3(PO_4)_2$ -ის ფაზათა სეგრეგაციამდე მივყავართ. ამავე ქვეთავში განხილულია InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულების ანალიზი, რომელმაც გვიჩვენა, რომ InP-თან ერთად Zn-ის ZnO-თი ჩანაცვლების შემთხვევაშიც ხდება ფაზათა სეგრეგაცია და InP+ $Zn_3(PO_4)_2$ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ზრდა. განსხვავება ის გახლავთ, რომ InP+ZnO-ს წყაროს შემთხვევაში იზრდება ნანომავთულების გარსის სისქე, რაც რეაქტორში ჟანგბადის კონცენტრაციის ზრდით აიხსნება.

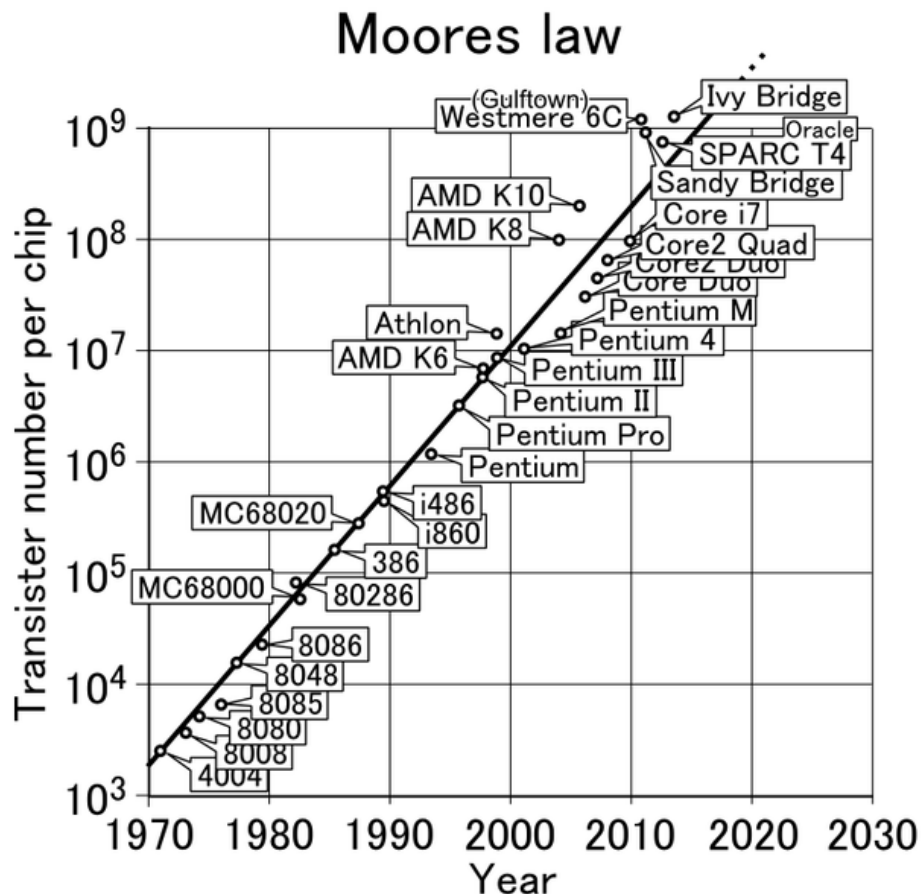
თავი I

ლიტერატურული მიმოხილვა

პირველად ნანოტექნოლოგიის ჩამოყალიბება იწინასწარმეტყველა რიჩარდ ფეიმანმა 1959 წელს მის ერთ-ერთ ლექციაზე – "There's Plenty of Room at the Bottom". მან განაცხადა, რომ ერთ დღეს შესაძლებელი გახდებოდა ინდივიდუალური ატომების და მოლეკულების მანიპულაცია და სხვადასხვა ელექტრონული მოწყობილობების შექმნა [2]. დღესდღეობით ნანოსტრუქტურების შესწავლა ერთ-ერთი ყველაზე აქტუალური მიმართულება გახლავთ. ფირმა ინტელის ერთ-ერთმა დამაარსებელმა – გორდონ მურმა, სამოციანი წლების დასაწყისში გამოთქვა ასეთი მოსაზრება (ე.წ. მურის კანონი), რომლის მიხედვითაც ყოველ წელიწადნახევარში ტრანზისტორების რიცხვი კრისტალზე გაორმაგდება მათი ზომების მუდმივი შემცირების გამო [3]. ნახ.1-ზე მოყვანილია მურის კანონის თანახმად ერთ ჩიპზე განთავსებული ტრანზისტორების რიცხვის ზრდა წლების მიხედვით. ეს კანონი ძალიან კარგად სრულდებოდა სანამ არ მიაღწია კონკრეტულ ზღვარს [4]. კანონის თანახმად 2011 წელს ტრანზისტორის ზომა უნდა შემცირებულიყო დაახლოებით 22 ნმ-მდე. ასეთი მცირე ზომების გამო წარმოიქმნა მთელი რიგი ფუნდამენტური შეზღუდვები და სირთულეები, რამაც შეაფერხა ტრანზისტორის ზომების კიდევ უფრო შემცირება. სწორედ აქ გახდა საჭირო ნანოტექნოლოგიის აქტიურად გამოყენება და ასეთი მცირე ზომის ერთგანზომილებიანი (1D) მასალების თვისებების შესწავლის აუცილებლობა. ასეთი 1D ნანოსტრუქტურების ნაირსახეობა ფართოა და მოიცავს ნანომავთულებს, ნანომილაკებს, ნანოძელებს, ნანოსართყელებს, ნანოსპირალებს, გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურებს და სხვ.

შეიცვალა ასევე ნახევარგამტარული ხელსაწყოების დამზადების მეთოდიც, მაგალითად: თუ ტრანზისტორების დამზადების ტრადიციული მეთოდი მიმდინარეობდა ეგრეთწოდებული top-down (ზემოდან-ქვემოთ)

პრინციპით, სადაც ნახევარგამტარული კრისტალიდან სხვადასხვა ტექნოლოგიური პროცესებით ხდებოდა მასალის ამოჭმა, ზომების შემცირება და საბოლოოდ სასურველი სტრუქტურის მიღება.



ნახ.1. ერთ ჩიპზე განთავსებული ტრანზისტორების რიცხვის ზრდა წლების მიხედვით.

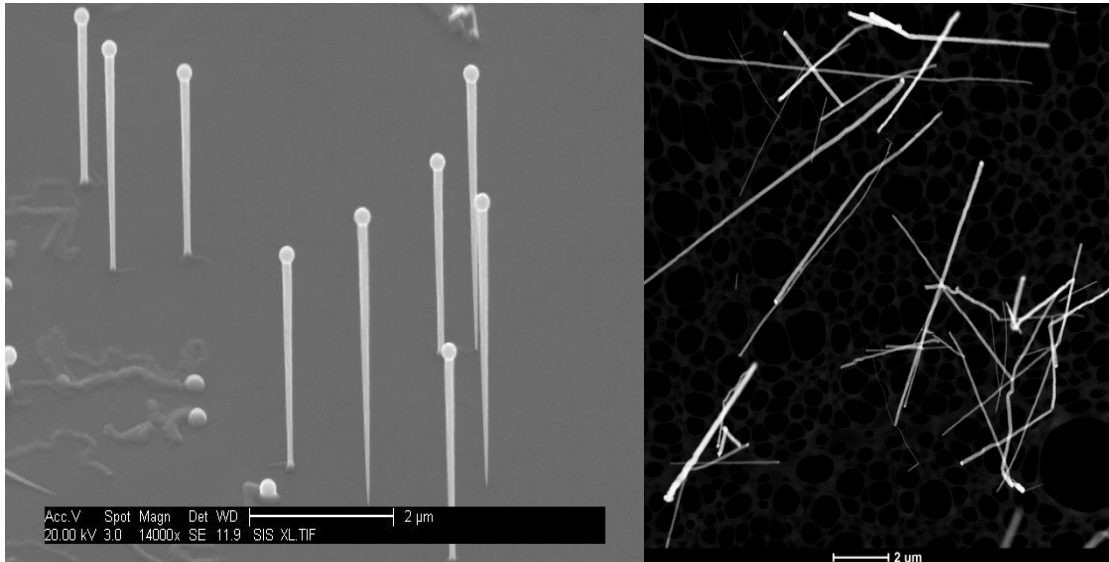
ნანოტექნოლოგიაში ეს ყველაფერი პირიქით ხდება, ხელსაწყოების დამზადება მიმდინარეობს ატომების და მოლეკულების, როგორც საშენი

მასალების გამოყენებით. ხელსაწყოების დამზადების ამ მეთოდს სხვანაირად bottom-up (ქვემოდან-ზემოთ) მეთოდი ეწოდება.

1.1 ნანომავთულები

ნანომავთულები მიეკუთვნებიან პერსპექტიულ მასალათა ჯგუფს რომელთა მიმართ ინტერესი დღითიდღე მატულობს. მათი უნიკალური ქიმიური, ფიზიკური და მექანიკური თვისებები საშუალებას გვაძლევს გამოვიყენოთ ისინი როგორც საშენი ბლოკები ელექტრონული ხელსაწყოების შესაქმნელად. ნანომავთულებს გააჩნიათ მაღალი ლუმინესცენციური მახასიათებლები, რაც მათი ტალღსატარებში ფოტოსენსორებში, ლაზერებში და ფოტოდოდებში გამოყენების საშუალებას იძლევა.

ნანომავთულები წარმოადგენენ ერთგანზომილებიან 1D ნანოსტრუქტურებს, რომელთა დიამეტრი 1-100 ნმ შეადგენს, ხოლო სიგრძე/დიამეტრის თანაფარდობა აღემატება 1000-ს [5]. ნანომავთულის შემადგენელ ატომთა დიდი ნაწილი ზედაპირზე მდებარეობს და განსაზღვრავს მის თვისებებსა და ელექტროგამტარობასაც. ნახ.2-ზე ნაჩვენებია InP-ს ნანომავთულები, რომელთა დიამეტრი რამოდენიმე ათეული ნანომეტრია, ხოლო სიგრძე რამოდენიმე მიკრომეტრი. ასეთი მცირე ზომების მქონე სტრუქტურების კვლევა მოითხოვს თანამედროვე, მაღალი გარჩევისუნარიანობის მქონე მიკროსკოპულ ანალიზს. ასევე აღსანიშნავია, რომ ნანომავთულების ზომის და ფორმის ცვლილებით მკვეთრად იცვლება მათი თვისებებიც [6].



ნახ 2. InP-ის ნანომავთულების რასტრულ ელექტრონული მიკროსკოპიის (რემ) და დიდი გაზნევის კუთხითა და წრიული დეტექტორით რასტრულ რეჟიმში გადაღებული (ე.წ. High Angle Anular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy HAADF STEM). სურათები.

ნანოზომების მასალებში მათი თვისებები და პარამეტრები კვანტური მექანიკის კანონებით იმართება. როდესაც ნანომასალის დიამეტრი ბორის ექსიტონის რადიუსზე ნაკლებია, მასალაში იწყება მთელი რიგი კვანტური შეზღუდვები, რაც იწვევს ნანომასალის თვისებების (აკრძალული ზონის სიგანე, დნობის ტემპერატურა, დიელექტრიკული შეღწევადობა, მესრის პარამეტრები და სხვ.) მათ ზომებზე დამოკიდებულებას [7-9]. ამ მოვლენას კვანტური შეზღუდვა (Quantum confinement) ეწოდება. ბორის ექსიტონის რადიუსი გამოისახება შემდეგი ფორმულით:

$$a_B = \epsilon \frac{m}{m^*} a_0 \quad (1)$$

სადაც ϵ -მასალის დიელექტრიკული მუდმივაა, m^* - ნაწილაკის მასა m - ელექტრონის უძრაობის მასა, a_0 -წყალბადის ატომის რადიუსი. კვანტური

შეზღუდვის ეფექტი იწვევს ენერგეტიკულ დონეებს შორის ინტერვალის ცვლილებას, რომელიც აისახება შემდეგი ფორმულით:

$$\delta E_c = \frac{4E_F}{3n} \quad (2)$$

სადაც E_F -ფერმის ენერგიაა, n -სავალენტო ელექტრონთა საერთო რიცხვია. იზრდება აგრეთვე აკრძალული ზონის სიგანეებიც. მაგალითად 4.8 ნმ დიამეტრის მქონე PbSe-ის ნანოკრისტალის აკრძალული ზონის სიგანე 0.82 ევ-ს შეადგენს, ხოლო მოცულობითი PbSe-ის კი 0.28 ევ-ს (PbSe-ის ბორის ექსიტონის რადიუსი 46 ნმ-ია).

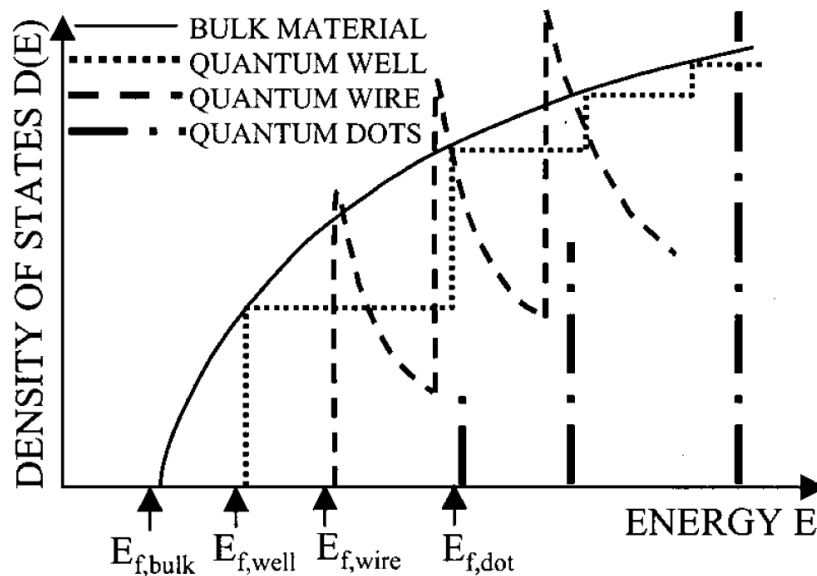
ნანოსტრუქტურებში ელექტრონების თავისუფალი მოძრაობა შეზღუდულია კონკრეტული მიმართულებებით, რაც შესაბამისი სასაზღვრო პირობების გათვალისწინებით გამომდინარეობს შრედინგერის განტოლების ამოხსნიდან. ამ ყველაფერს თან სდევს ელექტრონული დონეების სიმკვრივის ცვლილება. მაგალითად ელექტრონს, რომელიც მოთავსებულია შემოსაზღვრულ მოცულობაში, შეუძლია დაიკავოს მხოლოდ გარკვეული დისკრეტული დონეები და ჰქონდეს მინიმალური ენერგია:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2 n^2}{2ma^2} \quad (3)$$

სადაც \hbar დაქვანტული პლანკის მუდმივაა ($\hbar = h/2\pi$), m ელექტრონის ეფექტური მასა, რომელიც მყარ სხეულებში ჩვეულებრივ უძრაობის m_0 მასაზე ნაკლებია.

ეს ენერგია ყოველთვის ნულზე მეტია. სწორედ ეს არანულოვანი მინიმალური ენერგია განასხვავებს კვანტურ-მექანიკურ სისტემას კლასიკური სისტემისგან, რომლისთვისაც პოტენციური ორმოს ფსკერზე მყოფი ნაწილაკის ენერგია ნულის ტოლია [10].

მყარ სხეულებში კვანტური შეზღუდვა შეიძლება რეალიზებულ იქნას სამი სივრცული მიმართულებით. ამ შეზღუდვათა რაოდენობის მიხედვით ელემენტარული ნაწილაკების სტრუქტურები შეიძლება დაიყოს შემდეგნაირად: კვანტური ფირები, ასეთ სტრუქტურას 2D სტრუქტურა ეწოდება, რადგან ელექტრონს შეუძლია 2 მიმართულებით მოძრაობა. დანარჩენი სტრუქტურები წარმოადგენენ 1D სტრუქტურებს (ნანომავთულებს) და 0D

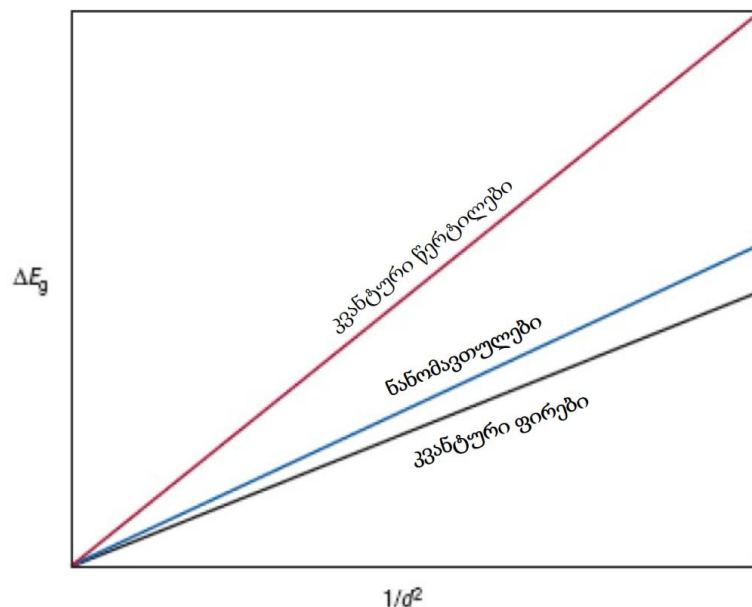


ნახ. 3. სხვადასხვა განზომილების მქონე სტრუქტურებში მუხტის მატარებლების მდგომარეობათა სიმკვრივე $N(E)$.

სტრუქტურებს (კვანტურ წერტილებს). ელექტრონის მოძრაობის შეზღუდვა კონკრეტული მიმართულებებით იწვევს ენერგეტიკული დონეების სიმკვრივის ცვლილებას. ნახ.3-ზე ნაჩვენებია ენერგეტიკული დონეების სიმკვრივის ენერგიაზე დამოკიდებულება სხვადასხვა კვანტური შეზღუდვის მქონე სტრუქტურებისთვის.

მუხტის გადამტანების კვანტური შეზღუდვა ფართოდ არის შესწავლილი კვანტური ფირებისთვის, ნანომავთულებისა და კვანტურ წერტილებისთვის.

ე.წ. particle-in-a-box (ელექტრონი მოთავსებული შემოსაზღვრულ მოცულობაში) მოდელის მიხედვით ნახევარგამტარის აკრძალული ზონის ენერგიას გააჩნია წრფივი დამოკიდებულება $1/d^2$ -ზე (სადაც d ნახევარგამტარის ზომაა). ნახ.4-ზე მოყვანილია აკრძალული ზონის ენერგიის მასალის ზომაზე დამოკიდებულების გრაფიკი კვანტური ფირების, ნანომავთულებისა და კვანტური წერტილებისთვის.



ნახ. 4 აკრძალული ზონის ენერგიის დამოკიდებულება მასალის ზომაზე, კვანტური ფირების, ნანომავთულებისა და კვანტური წერტილებისთვის

აკრძალული ზონის ზუსტად გამოსათვლელად მაღალი რიგის გამოთვლებია საჭირო [11]. როგორც დეტალურმა ანალიზმა აჩვენა, ნანომავთულებში აკრძალული ზონის დიამეტრზე დამოკიდებულება $1/d^{1.45}$ -ია, აღსანიშნავია, რომ ნანომავთულის აკრძალული ზონის სიგანე შეგვიძლია ვცვალოთ მისი ორიენტაციის მიხედვით. Korgel-მა და მისმა ჯგუფმა გამოიკვლიეს კვანტური შეზღუდვებით გამოწვეული ეფექტები სილიციუმის ნანომავთულებში [12]. აკრძალული ზონის სიგანის გაზრდასთან ერთად მათ აღმოაჩინეს ფოტოლუმინესცენცია ხილულ არეში, ასევე აღმოჩნდა რომ [100] ორიენტაციის მქონე ნანომავთულების აკრძალული ზონის სიგანე შეადგენდა 3.75 ევ-ს, ხოლო [110] ორიენტაციის ნანომავთულების გააჩნდათ სამი სხვადასხვა პიკი 3.35, 2.9 და 2.55 ევ-ზე.

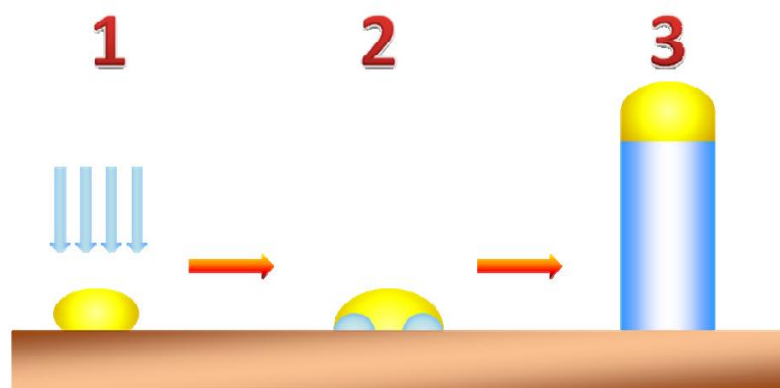
აქედან გამომდინარე, თუ მოცულობით მასალაში ახალი თვისებების მიღწევა ხდებოდა მხოლოდ შემადგენლობის ან სტრუქტურის ცვლილებით, ნანომასალებში ამ ორ პარამეტრს ემატება კიდევ ერთი, თვისებების ზომაზე დამოკიდებულების პარამეტრი. ამ მოვლენას სრულიად ახალ, ე.წ. ნანოსამყაროში შევყავართ, სადაც შესაძლებელია ტრადიციულ მასალებში სრულიად ახალი, უნიკალური თვისებების მიღწევა და მრავალი კვანტური თვისებების ოთახის ტემპერატურაზე გამომჟღავნება.

ნანომავთულების ზრდის მეთოდები

1.2 ორთქლი-სითხე-მყარი (ოსმ) მეთოდი

დღესდღეობით ნანომავთულების მიღების სხვადასხვა მეთოდი არსებობს. რომელთაგანაც ყველაზე გავრცელებულია ეგრეთ წოდებული ორთქლი-სითხე-მყარი (ოსმ) მეთოდი, როდესაც ნახევარგამტარის ორთქლის არეში ხდება კატალიზატორის წვეთიდან ნანომავთულის

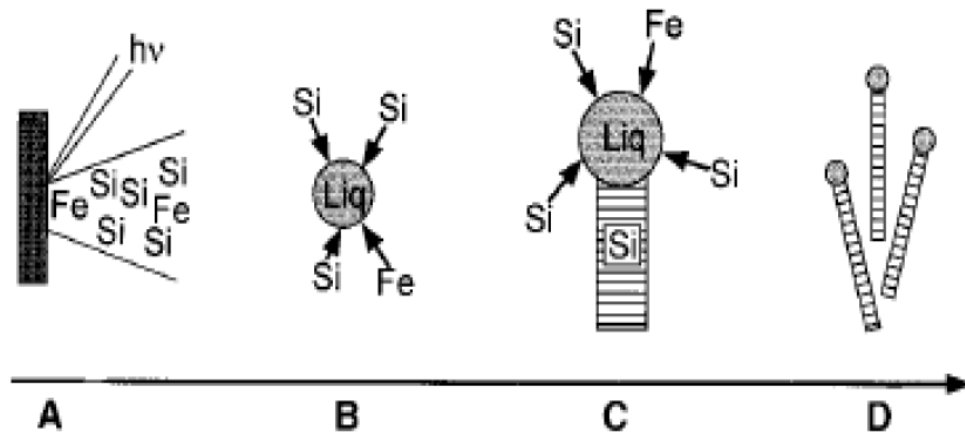
გაზრდა. ნანომავთულების გაზრდის ეს მეთოდი ვაგნერმა და ელისმა 1964 წ. შეიმუშავეს [13]. (ოსმ) მეთოდით ნანომავთულების გაზრდისას ნახევარგამტარის ორთქლი აღწევს კატალიზატორის მასალაში (მაგ Au) და წარმოქმნის ნაერთს. ცნობილია რომ ორი მასალის ნაერთის დნობის ტემპერატურა (ევტექტიკური ტემპერატურა T_E) ნაკლებია ცალ-ცალკე თვითოეული მასალის დნობის ტემპერატურაზე. როდესაც რეაქციის ტემპერატურა ევტექტიკურ ტემპერატურას გაუტოლდება, ხდება ამ მასალების ევტექტიკური წვეთიდან კრისტალური სტრუქტურის მქონე ნანომავთულის გაზრდა.



ნახ.5. ნანომავთულების ორთქლი-სითხე-მყარი (ოსმ) ზრდის მექანიზმი. 1. ორთქლის მოქმედება მეტალის კატალიზატორთან. 2. გამდნარი კატალიზატორი და წყაროს შენადნობი წარმოქმნის წვეთს. 3. მყარი ფაზის ზრდა.

ნახ.5-ზე ნაჩვენებია (ოსმ) სისტემის ძირითადი ზრდის თანმიმდევრობა. ზრდის დაწყებამდე, ლითონის კატალიზატორი ეფინება საფენის ზედაპირზე. ნანომავთულების ზრდისთვის სასურველი მასალის ორთქლი ურთიერთქმედებს კატალიზატორის მასალასთან, შედეგად

წარმოიქმნება შემდნარი თხევადი წვეთი, რომელშიც კლასტერები იწყებენ ჩამოყალიბებას წვეთი/საფენი საზღვართან. საფენის არსებობა მნიშვნელოვნად ამცირებს თერმოდინამიკურ ბარიერს ამ კლასტერების ფორმირებისთვის [14]. ნანომავთულის მასალის გადაჯერებული ხსნარი ქმნის ჰომოგენურ ნაკადს, რომელიც დიფუზირებს თხევად წვეთში. შედეგად წვეთიდან იზრდება ნანომავთული. ზრდა მიმდინარეობს სინთეზის რეაგენტების ამოწურვამდე. ნანომავთულების (ოსმ) ზრდა შეიძლება განხორციელდეს ფიზიკური ან ქიმიური მეთოდით. ფიზიკური მეთოდები მოიცავს: მასალის ლაზერულ აორთქლებას (laser ablation), თერმულ აორთქლებას და ელექტული განმუხტვის მეთოდს. ნახ.6-ზე ნაჩვენებია ნანომავთულების ზრდა ლაზერული აორთქლების მეთოდით, რომელიც პროფესორ Lieber-ის ჯგუფმა შეიმუშავა [15, 16].



ნახ. 6. ნანომავთულების ზრდა ლაზერული აორთქლების მეთოდით.

A) $h\nu$ ენერგიის ლაზერის სხივი ალღობს $Si_{1-x}Fe_x$ -ს და წარმოქმნის Si-ის და Fe-ის ორთქლს. B) ცხელი ორთქლი კონდენსირდება და წარმოიქმნება Si-ის და Fe-ის წვეთები (კლასტერები). C) მასალის გადაჯერებული ხსნარი ქმნის

ჰომოგენურ ნაკადს, რომელიც დიფუზირებს თხევად წვეთში, შედეგად იწყება ნანომავთულის ზრდა რომელიც გრძელდება იქამდე, სანამ Si-Fe ნანოკლასტერები თხევად მდგომარეობაში იმყოფებიან. D) ნანომავთული წყვეტს ზრდას როდესაც ის გაცდება ცხელ რეაქციის ზონას და ხდება Si-Fe ნანოკლასტერების მყარ მდგომარეობაში გადასვლა.

ასევე აქტუალურია ნანომავთულების ზრდის ქიმიური მეთოდები: ორთქლიდა ქიმიური დაფენა (Chemical Vapor Deposition (CVD)) [17,18] რომლებიც დაფუძნებულია ქიმიური რეაგენტების ორთქლის გადატანაზე და დაფენაზე. ორთქლიდან მეტალორგანიკული ქიმიური დაფენა (Metalorganic Chemical Vapor Deposition (MOCVD)) [19,20] და ქიმიური სხივური ეპიტაქსია (chemical beam epitaxy (CBE)) [21].

1.2 ნანომავთულების ზრდა ორთქლი-მყარი (ომ) მეთოდით.

ორთქლი-მყარი მეთოდით ნანომავთულების ზრდა ლითონის კატალიზატორის გარეშე მიმდინარეობს, სინთეზის რეაგენტების უშუალოდ ორთქლის ფაზიდან მყარ ფაზაში გადასვლით [22].

ნანომავთულის ორთქლი-მყარი პროცესით ზრდის ალბათობა შეიძლება აღწეროს შემდეგი ფორმულით (Blakely and Jackson 1962, Dai et al. 2003):

$$P_n = A \exp\left(\frac{-\pi\sigma^2}{k_B T^2 \ln \alpha}\right) \quad (4)$$

სადაც: A არის მუდმივა

σ – ზედაპირის ენერგია

α – გადაჯერების კოეფიციენტი

T - ტემპერატურა კელვინებში

k_B - ბოლცმანის მუდმივა

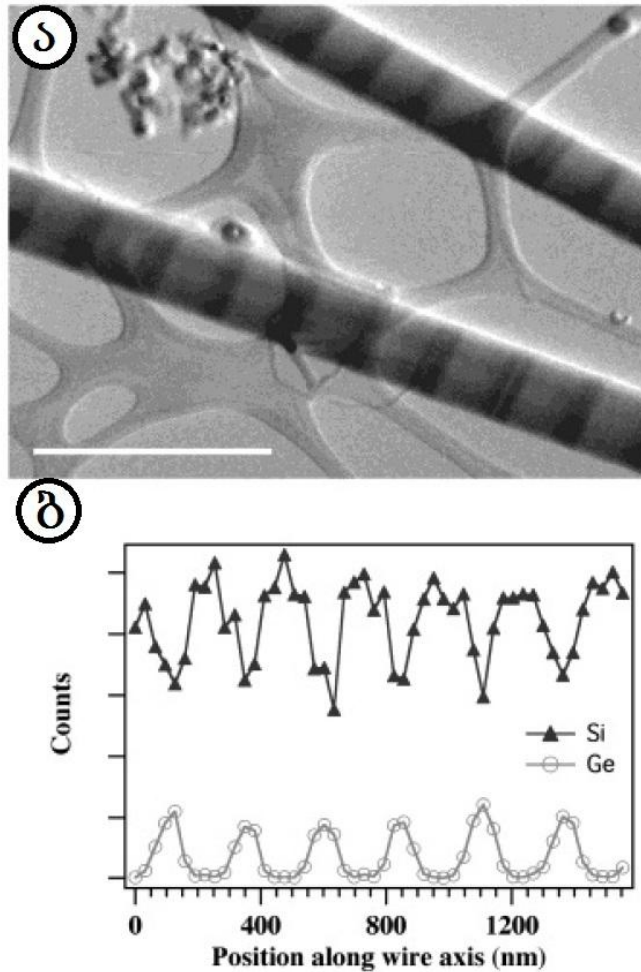
გადაჯერების კოეფიციენტი $\alpha = \frac{P}{P_0}$, სადაც P ორთქლის წნევაა, ხოლო P_0 კონდენსირებული ფაზის წონასწორული ორთქლის წნევა იგივე ტემპერატურაზე.

ნანომავთულების (ომ) მეთოდით გასაზრდელად წყაროს მასალას ათავსებენ რეაქტორის ფსკერზე (მაღალი ტემპერატურის ზონაში) და ახურებენ რეზისტიული ლუმელით. საფენის მასალა თავსდება წყაროდან მოშორებით (ცივ ზონაში). სასურველი ტემპერატურის მიღწევის შემდეგ ხდება რეაქტანტის გაზის წარმოქმნა, წყაროს მასალის თერმული აორთქლების შედეგად. სინთეზის რეაგენტების ორთქლი მიემართება საფენის მასალისკენ და შედეგად მასზე იზრდება ნანომავთულები [23]. აღსანიშნავია, რომ (ომ) მეთოდით გაზრდილი ნანომავთულების მორფოლოგია მკვეთრად არის დამოკიდებული საფენის ტემპერატურაზე, ორთქლის წნევაზე, გადამტანი გაზის გადინების სიჩქარეზე და წყაროს მასალაზე.

1.3 ნანომავთულების ზრდის ჰეტეროფაზური მეთოდი.

თუ ნანომავთულების ზრდის პროცესში შევცვლით წყაროს მასალას, მივიღებთ ჰეტეროფაზურ ნანომავთულებს, ანუ ნანომავთულების ზრდა ფენა-ფენა მოხდება. (ოსმ) მეთოდის შემთხვევაში უნდა მოხდეს ისეთი კატალიზატორის შერჩევა, რომელიც ორივე მასალისთვის იმუშავებს. მაგალითად მიღებულია Si/SiGe ორფაზიანი (მრავალშრიანი) ნანომავთულები, რომელთა გაზრდა მოხდა ჰიბრიდული პულსირებული ლაზერული აბლაციის და ქიმიური ორთქლის დაფენის მეთოდების სინთეზით (ე.წ. PLA-CVD hybrid pulsed laser ablation/chemical vapor deposition) [24]. Si-ის და Ge-ის ორთქლის წყაროები ზრდის პროცესში ინდივიდუალურად კონტროლდებოდა, რათა მომხდარიყო შრეების თანაბარი განაწილება. ნახ.7-ზე ნაჩვენებია Si/SiGe ორფაზიანი (მრავალშრიანი) ნანომავთულების რასტრულ რეჟიმში ტრანსმისიულ

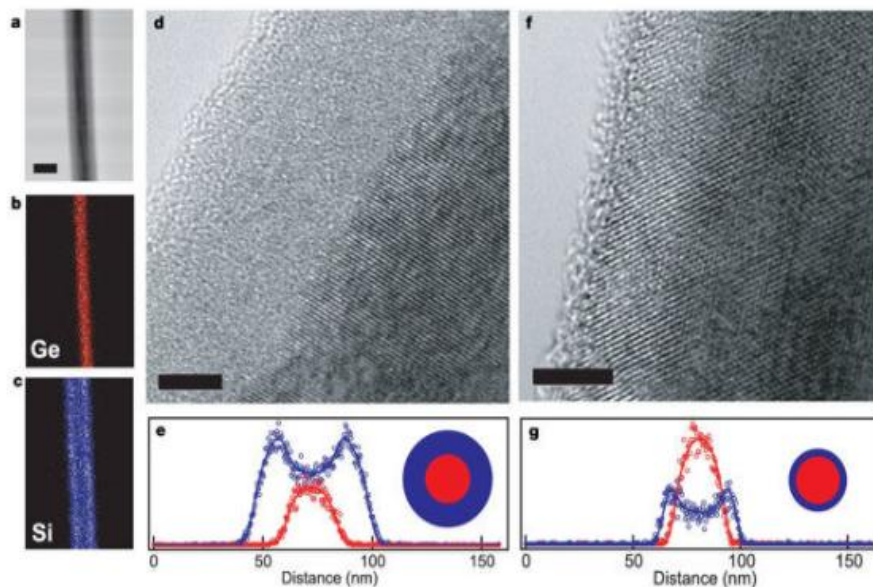
ელექტრონული მიკროსკოპიული (STEM) სურათი და მისი შესაბამისი ელემენტურიანალიზი (ე.წ. energy-dispersive x-ray spectroscopy EDX). სურათზე მკვეთრად ჩანს Si-ის და Ge-ის ფენები, EDX პიკები კი მკაფიოდ ასახავს Si-ის და Ge-ის შრეების არსებობას.



ნახ. 7 ა) Si/SiGe ორფაზიანი (მრავალშრიანი) ნანომავთულების (STEM) სურათი. ბ) Si-ის და Ge-ის EDX (energy-dispersive x-ray spectroscopy) პიკები ნანომავთულის ზრდის ღერძის გასწვრივ.

1.5 გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურები

გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურები წარმოადგენენ პერსპექტიულ ნანომასალებს, რომელთა უნიკალური ელექტრული და ოპტიკური თვისებები მათი სხვადასხვა სფეროში გამოყენების საშუალებას იძლევა, დაწყებული ტელეკომუნიკაციიდან დამთავრებული ბიოსამედიცინო სფეროთი. არსებობს გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ზრდის რამოდენიმე მეთოდი, მაგალითად ჯერ ერთი მასალისგან ზრდიან ნანომავთულს (გულს), ხოლო შემდეგ მას შემოაფენენ სხვა მასალის გარსს. ნახ.8-ზე ნაჩვენებია Ge/Si გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურა, რომელიც Lieber-მა და მისმა ჯგუფმა შეიმუშავეს [25].



ნახ. 8. Ge/Si გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები. (a) ნანომავთულის TEM სურათი (დანაყოფის ზომა 50ნმ). (b-c) ელემენტური შემადგენლობის სურათი, Ge (წითელი) და Si (ლურჯი) კონცენტრაციებით. (d-e) კრისტალური Ge-ის და ამორფული Si-ის გული-გარსი ნანომავთულის მაღალი გარჩევისუნარიანი TEM სურათი Ge-ის და Si-ის ელემენტური შემადგენლობებით. (f-g) კრისტალური Ge-ის და კრისტალური Si-ის TEM სურათი Ge-ის და Si-ის ელემენტური შემადგენლობებით.

(a) სურათზე ნაჩვენებია Ge/Si გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის (ტემ) სურათი. (b-c) -ზე Ge (გული) და Si (გარსი) ელემენტთა განაწილების რუქაა მოყვანილი, რომელიც გვიჩვენებს რომ გული Ge-ს შეიცავს, ხოლო გარსი კი Si-ია. (d) სურათზე ნაჩვენებია გული-გარსი ნანომავთულების მაღალი გარჩევისუნარიანი (ტემ) სურათი, სადაც გარსი ამორფული სილიციუმი, ხოლო გული – კრისტალური Ge. (f) სურათზე 600°C გამოწვისას Si-დაკრისტალდა და შედეგად მიიღეს კრისტალური Ge-ის და კრისტალური Si-ის გული-გარსი ტიპის ნანომავთული.

როგორც ვხედავთ ამ მეთოდით გული-გარსი ტიპის სტრუქტურის შესაქმნელად საჭიროა მინიმუმ ორი ეტაპი, რაც ართულებს და აძვირებს პროცესს. ჩვენს მიერ შემუშავებული მეთოდით (რომელზეც დეტალურად მოგვიანებით ვისაუბრებთ) შესაძლებელია ერთ პროცესში გავზარდოთ InP-ს გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები.

1.6 ამორფული ნანომასალების მიღება

ნანოზომების ამორფული მასალები წარმოადგენენ არაკრისტალური მყარი ტანის მასალათა ჯგუფის მნიშვნელოვან და ახალ კატეგორიას [26-38]. ატომური სტრუქტურის იზოტროპიულობის გამო ამორფული ნანომასალების მორფოლოგიური კონტროლი ძალზედ რთულია.

მყარი ტანის მასალები ატომური სტრუქტურის მიხედვით შეიძლება დაიყოს სამ ნაწილად: კრისტალური, პოლიკრისტალური და ამორფული. კრისტალურ მასალებისგან განსხვავებით ამორფულ მყარ სხეულებში მოლეკულები და ატომები ქაოტურადაა განლაგებული, ისინი ქმნიან რამოდენიმე ნაწილაკისგან შედგენილ მცირე ლოკალურ ჯგუფებს (ახლო წესრიგი). აგებულების მიხედვით ამორფული სხეულები ძალიან ახლოს არიან სითხეებთან. ამორფული სხეულების მაგალითად შეიძლება გამოდგეს მინა, გამაგრებული ფისი (ქარვა), პლასმასები და სხვა. თუ ამორფულ სხეულს გავათბობთ, ის ნელნელა დარბილდება, თხევად

მდგომარეობაში გადასვლა იკავებს ტემპერატურის მნიშვნელოვან ინტერვალს.

ამორფული მასალები ხასიათდებიან შემდეგი თავისებურებებით: 1) შორ მანძილებზე ატომების უწყსრიგობა/ქაოტურობა, 2) ფიზიკური და ქიმიური თვისებების იზოტროპიულობა, 3) მეტასტაბილურობა. 4) არ გააჩნიათ განსაზღვრული დნობის ტემპერატურა, თუმცა გააჩნიათ მინად ფორმირების ტემპერატურა [39].

აღსანიშნავია, რომ კრისტალური სტრუქტურის ანალიზის ტრადიციული მეთოდებით, როგორებიცაა: ფხვნილების რენტგენოდიფრაქცია (ე.წ. powder X-ray diffraction XRD), შერჩეული არიდან ელექტრონთა დიფრაქცია (ე.წ. Selected Area Electron Diffraction SAED) და მაღალი გარჩევისუნარიანი ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია (ე.წ. high-resolution transmission electron microscopy HRTEM) შესაძლებელია დავადგინოთ მასალის ამორფული სტრუქტურა, მაგრამ შეუძლებელია მოვახდინოთ მისი სტრუქტურული ანალიზი. ამორფული სტრუქტურების ანალიზისთვის იყენებენ რენტგენულ ფოტოელექტრონულ სპექტროსკოპიას (ე.წ. X-ray photoelectron spectroscopy) და რენტგენის სხივების შთანთქმის სპექტროსკოპიას (ე.წ. X-ray absorption spectroscopy). დღეისათვის ამორფული მასალები კრისტალურთან შედარებით ნაკლებადაა შესწავლილი. მათი შიდა სტრუქტურის ქაოტურობის გამო ჯერ კიდევ არ არსებობს სრულყოფილი მოდელი ან თეორია, რომელიც აღწერდა ამორფული მასალების სტრუქტურას. შესწავლილია ზოგიერთი ამორფული მასალის შიდა სტრუქტურის პარამეტრები, მაგალითად: ლითონური მინის ატომური წყობა ახლო მანძილებზე [40,41], ატომური წყობა საშუალო მანძილებზე [42,43], პოლიმორფიზმი და შორ მანძილებზე ატომების ტოპოლოგიური წყობა [44]. მრავალი კვლევა ჩატარდა სხვადასხვა ტიპის ამორფული მასალების ლოკალური ატომური გარემოს შესასწავლად [45,46]. მათი ატომთა სპეციფიური წყობა განაპირობებს ამორფული მასალების მექანიკური და სხვა უნიკალური თვისებების გამოვლენას [47-

50]. ასევე ძალზედ მნიშვნელოვანია მათი მაგნიტური თვისებებიც [51-53]. თუმცა მოცულობით ამორფულ მასალებში მცირე ზედაპირის ფართობი მკაცრად ზღუდავს ამ თვისებების რეალიზაციას.

ნანოზომების ამორფულ მასალებს მოცულობითთან შედარებით გაცილებით დიდი ზედაპირის ფართობი გააჩნიათ. მაშასადამე შეუძლიათ გამოავლინონ უკეთესი თვისებები. მაგალითად ნანოზომების ლითონურ მინას გააჩნია მოცულობითზე ორჯერ მეტი ელასტიურობა და სიმტკიცე.

ნანომასალების თვისებები მათ სტრუქტურაზეა დამოკიდებული [54,55], რომელიც შეიძლება დავყოთ ოთხ კატეგორიად: ზომა [56,57], ფორმა [58-61], შემადგენლობა [62,63] და კონსტრუქცია [64,65]. მაშასადამე ამ სტრუქტურული ფაქტორების გათვალისწინება წარმოადგენს უდიდეს ამოცანას ნანოსტრუქტურების ფორმირებისთვის. თუმცა ამორფული ნანომასალების სტრუქტურის შეცვლა და განსაკუთრებით მათი მორფოლოგიური კონტროლი ძალზედ რთულ ამოცანას წარმოადგენს. შიდა სტრუქტურის კომპლექსურობის გამო ამორფული ნანოსტრუქტურების ზრდის პროცესი ფაქტიურად უმართავია. გასული დეკადის განმავლობაში გაკეთდა უამრავი ექსპერიმენტი სხვადასხვა ფორმის (სფეროები, მავთულები, მილაკები, კუბური, ოქტაედრული და პოლიედრული) ამორფული ნანომასალების გასაზრდელად სხვადასხვა მეთოდის გამოყენებით. ჩვენ ყურადღებას შევაჩერებთ 1D ნანომასალებზე.

დღევანდელ დღეს ერთგანზომილებიანი ამორფული ნანომასალები დიდ ყურადღებას იმსახურებენ. მათ გააჩნიათ უნიკალური თვისებები, რაც საშუალებას გვაძლევს გამოვიყენოთ ისინი სხვადასხვა ნანოელექტრონულ ხელსაწყოებში და გაზის სენსორებში. ამორფულ მასალებში შორ მანძილებზე ატომური სტრუქტურის უწყესრიგობის გამო შეუძლებელი ხდება 1D ნანოსტრუქტურების ჩამოყალიბება. საჭირო ხდება სპეციალური მექანიზმის გამოყენება [66] ან ზრდის მიმართულების მიცემა სხვადასხვა ტექნიკით [67-71].

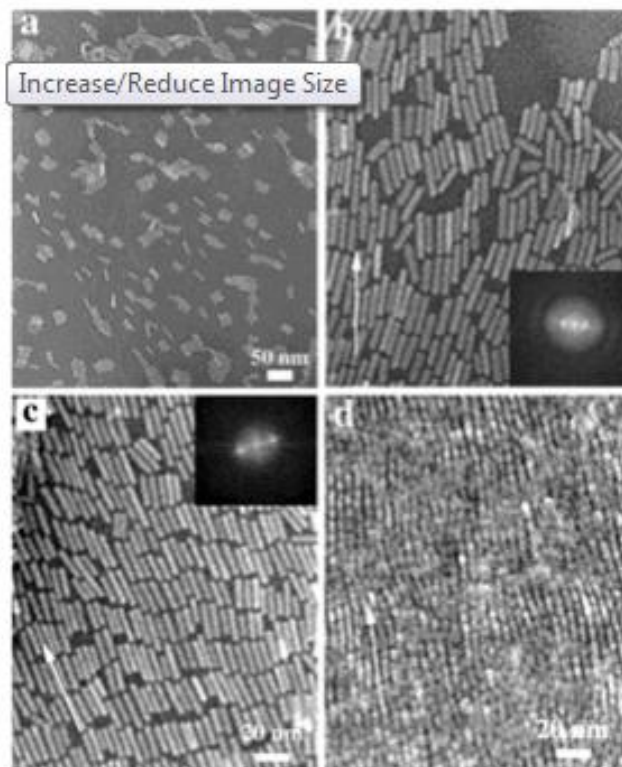
1D ნანომასალები იყოფა სამ ტიპად: ნანომავთულებად, ნანომილაკებად და ნანობოჭკოებად. Zhu-ს ჯგუფმა მოახდინა ნახშირბადის ფორებიანი ამორფული ნანომილაკების სინთეზი, სპეციალური ნახშირბადის ნაწილაკებიანი ხსნარის გამოყენებით [66]. ნანომილაკების სიგრძე შეადგენდა 3-5 მიკრონს, ხოლო გარე და შიდა დიამეტრები $\sim 300/200$ ნმ-ს. Brunauer-Emmett-Teller (BET)-ის ზედაპირის ფართობი შეადგენდა $431 \text{ მ}^2\text{გ}^{-1}$. მათ შეისწავლეს ნანომილაკების მორფოლოგია ზრდის სხვადასხვა დროის მონაკვეთში რათა გამოეკვლიათ ზრდის მექანიზმი. როგორც კვლევებმა აჩვენა ჯერ ხდება მოკლე ნანომილაკების გაზრდა წინასწარ ფორმირებული ნახშირბადის ნაწილაკების ზედაპირიდან, რომელთაც ერთი მხარე დახურული აქვთ, ხოლო შემდეგ თანაბარი დიამეტრის და კედლის სისქის მქონე ნანომილაკი განაგრძობს ზრდას.

ამორფული ნანომავთულების ზრდა შეიძლება განხორციელდეს ქიმიური-ორთქლის დაფენის ან პლაზმური მეთოდებით [68,70,71]. მაგალითად მიღებულია ამორფული სილიციუმის ოქსინიტრიდის ნანომავთულები NH_3 -ის პლაზმაში Ni-ის კატალიზატორის გამოყენებით [68,72]

1.7 ნანომავთულების მოწესრიგება და მათი ხელსაწყოებში ინტეგრირება

მიუხედავად იმისა, რომ თხელ ფირებზე აგებული მოწყობილობების შექმნის ტექნოლოგია კარგად არის შესწავლილი, ნანოზომების მასალების შემთხვევაში ეს ტექნოლოგია ჯერ კიდევ დასახვეწია. ბევრი საკითხი ჯერ კიდევ გადასაწყვეტი რჩება, როდესაც საქმე ეხება ნანომავთულებზე აგებული მოწყობილობების შექმნას. მაგალითად, ჯერ არ შექმნილა მეთოდი, რომელიც საშუალებას მოგვცემს მოვახდინოთ ნანომავთულების კონკრეტულ ადგილებში განთავსების აღწარმოება. თუმცა არაერთი ექსპერიმენტალური მცდელობა გაკეთდა ამ საკითხის

გადასაჭრელად. მაგალითად: პროფესორ Yang-მა და მისმა ჯგუფმა შეიმუშავა ნანომავთულების ფორმირების და მათი მოწესრიგების მეთოდი მიკროფლუიდური არხების გამოყენებით, რომელიც ნანომავთულების პარალელურად განთავსების საშუალებას იძლეოდა [73]. არსებობს ნანომავთულების მოწესრიგების Langmuir-Blodgett მეთოდი [74,75], სადაც ნანომავთულები იფარება სპეციალური შემკუმშავი სურფაქტანტის მოლეკულებით.



ნახ. 9. ნანომავთულების მოწესრიგება Langmuir-Blodgett მეთოდით. (a) ნანომავთულების იზოტროპული განაწილება. (b) ნანომავთულების ნაწილობრივი მოწესრიგება. (c) სურათზე მოწესრიგების ხარისხი მკვეთრად იზრდება. (d) მოწესრიგებული ნანომავთულები.

წყლის ზედაპირზე ნანომავთულების ფენის შეკუმშვის შედეგად ხდება მათი პარალელურად განლაგება. მოწესრიგების შემდეგ ხდება ნანომავთულების მოწესრიგებული ფენის კრისტალზე გადატანა. ნახ.9-ზე ნაჩვენებია ნანომავთულების Langmuir-Blodgett მეთოდით მოწესრიგების

(ტემ) სურათები, რომლებიც გადაღებულია მოწესრიგების სხვადასხვა ეტაპზე.

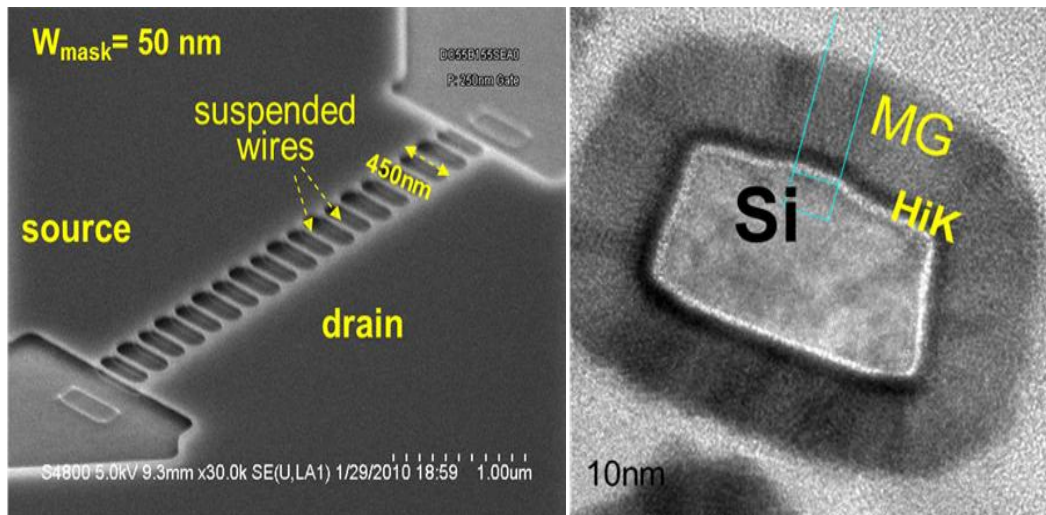
აღსანიშნავია, რომ ზემოთხსენებულ ორივე მეთოდს გააჩნია შეზღუდვები. Yang-ის მეთოდში მიკროფლუიდური არხები არ იძლევა ნანომავთულების უფრო მჭიდროდ განლაგების საშუალებას. Langmuir-Blodgett მეთოდში კი ვხვდებით გეომეტრიულ შეზღუდვებს. აგრეთვე რთულდება თვითოეულ ნანომავთულზე კონტაქტების დამზადება.

1.8 ფოტოლითოგრაფიით მიღებული ნანომავთულიანი ტრანზისტორები

არსებობს ნანომავთულებზე მომუშავე ხელსაწყოების ფოტოლითოგრაფიით მიღების მეთოდიც. ნახ.10. ა) ზე ნაჩვენებია შემოხვეული საკეტიანი ტრანზისტორის დამზადების ეტაპი. როდესაც ფოტოლითოგრაფიით დამზადებულია ნანომავთულები [76], ლეგირებულია ჩამდენი და გამომდენი. ნახ.10. ბ)-ზე კი ვხედავთ ნანომავთულის კვეთას, თხელ დიელექტრიკულ ფირს და საკეტის ელექტროდს.

რა პრობლემებს ვხვდებით როდესაც ნანომავთულიან ტრანზისტორებს ვამზადებთ ფოტოლითოგრაფიის და შემდგომი ქიმიური ან პლაზმური ამოჭმით. საკეტის პოტენციალით ნანომავთულში გამავალი დენის მართვა ეფექტური რომ იყოს საჭიროა, რომ დეფექტების სიმკვრივე ნანომავთულსა და დიელექტრიკის გამყოფ საზღვარზე იყოს მცირე, დაახლოებით ზედაპირის 1 კვადრატულ სმ-ზე 10^{10} – 10^9 რიგის. ქიმიური ამოჭმისას რეაქტივი მაინც არაიზოტროპულად ხსნის მასალას, რჩება არაგლუვი ზედაპირი, რაც მუხტის ჩამჭერ ცენტრებს წარმოქმნის. ამავე დროს სითხის მოლეკულები მაინც რჩება მასალის ზედაპირზე, მისი მომწამლველში დამუშავებისას. პლაზმური ამოჭმისას იგივე პლაზმის ენერგიული ნაწილაკები აჩენენ დეფექტებს ზედაპირზე [77], რაც უარყოფითად მოქმედებს ნანომავთულში დენის გავლაზე. საერთოდ

ფოტოლითოგრაფია და ამოჭმა საკმაოდ რთული საქმეა და პროცესს არა მარტო ართულებს, არამედ აძვირებს კიდევ. პერსპექტიული, $A^{III}B^V$ ან $A^{II}B^{VI}$ ტიპის ნანომავთულების მისაღებად, უნდა გამოვიყენოთ მათი ეპიტაქსიალური ფენები და შემდეგ მათზე ფოტოლითოგრაფია ჩავატაროთ, რაც ძალზედ რთულია. გამოსავალი მდგომარეობს შემდეგში: გამოვიყენოთ ცალკე ორთქლის ან სითხის ფაზიდან მარტივად გაზრდილი ნანომავთულები და შემდეგ მოვახდინოთ მათი აწყობა ან თვითაწყობა.



ა)

ბ)

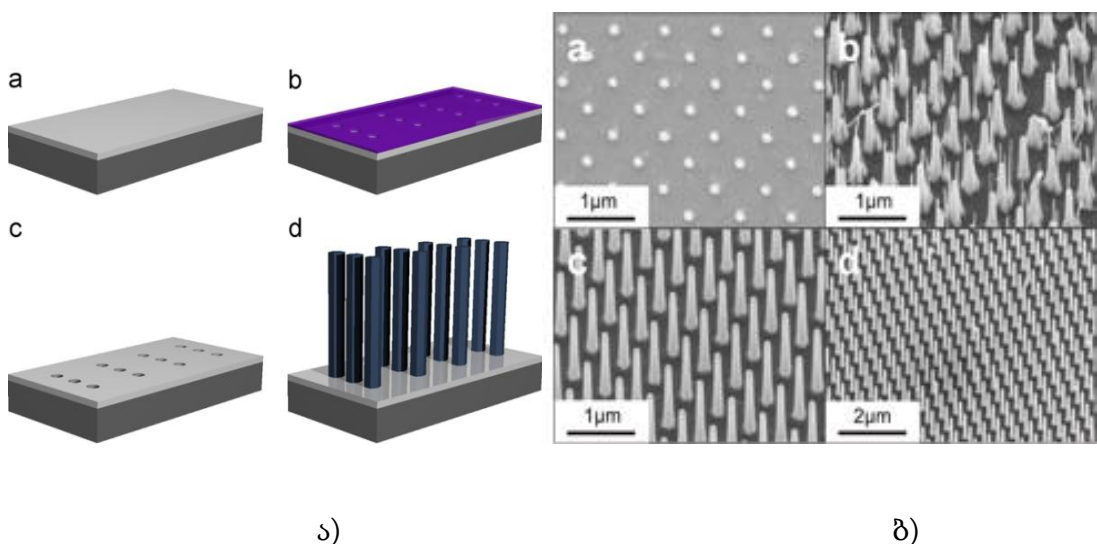
ნახ. 10. ფოტოლითოგრაფიით მიღებული Si-ს ნანომავთულიანი ტრანზისტორების არხები

ჩვეულებრივ ასეთი ნანომავთულები წარმოადგენენ მაღალი ხარისხის სრულყოფილ უდეფექტო მონოკრისტალებს. ამას თუ დაემატება მათი გაზრდა წინასწარ შერჩეულ ადგილებში ან თვითმოწესრიგება ან თვითაწყობა, მაშინ ტრანზისტორის პარამეტრებიც გაუმჯობესდება და დამზადებაც გამარტივდება. აქ განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ვერტიკალური ნანომავთულების არეების შექმნა, რადგან ეს იძლევა

შესაძლებლობას ერთეულ ფართობზე განვითავსოთ თითქმის ერთი რიგით მეტი ვერტიკალური ტრანზისტორი, ვიდრე ფინ - ტრანზისტორი.

ნახ.11-ზე ასეთი ვერტიკალური ნანომავთულების მოწესრიგებული არეგია ნაჩვენებია. ა) შემთხვევაში მოწესრიგება ხდება SiO_2 -ის თხელ ფენაში მარტივი ფოტოლითოგრაფიით ხვრელების შექმნისა და აქ ნანომავთულების გაზრდით, ბ) შემთხვევაში კი ჯერ იქმნება კატალიზატორების წვეთები იქ, სადაც გვინდა და შემდეგ ხდება ამ ადგილებში ნანომავთულების გაზრდა [78].

არსებობს მოწესრიგების სხვა მეთოდებიც. ახლა შეიძლება მავთულებზე დიელექტრიკი და საკეტის ელექტროდი დავაფინოთ, შევავსოთ ყველაფერი კჰმმ-ს ფენით და ზედაპირს პლანარიზაცია გავუკეთოთ, დავაფინოთ გამომყვანი საკონტაქტო ბილიკები და სქემა მზად არის. ასეთი წესით გამზადება მოითხოვს მარტივ ტექნოლოგიურ ოპერაციებს, ზრდის ელემენტთა რიცხვს კრისტალზე და ტრანზისტორების საუკეთესო პარამეტრებს იძლევა.



ნახ 11. ნანომავთულთა მოწესრიგებული ვერტიკალური არეგების შექმნა

ამ მიმართულებით კვლევები უკვე აქტიურად მიმდინარეობს და აქ ძალზედ აქტუალურია როგორც ახალი ნანომასალების მიღება, ისე ახალი ტექნოლოგიების შემუშავება. განსაკუთრებით პერსპექტიულია $A^{III}B^V$ ტიპის ნახევარგამტარული ნანომავთულების გამოყენება, რადგან მათ ბევრი უნიკალური თვისება გააჩნიათ, მაგალითად დენის მატარებლების მაღალი ძვრადობა.

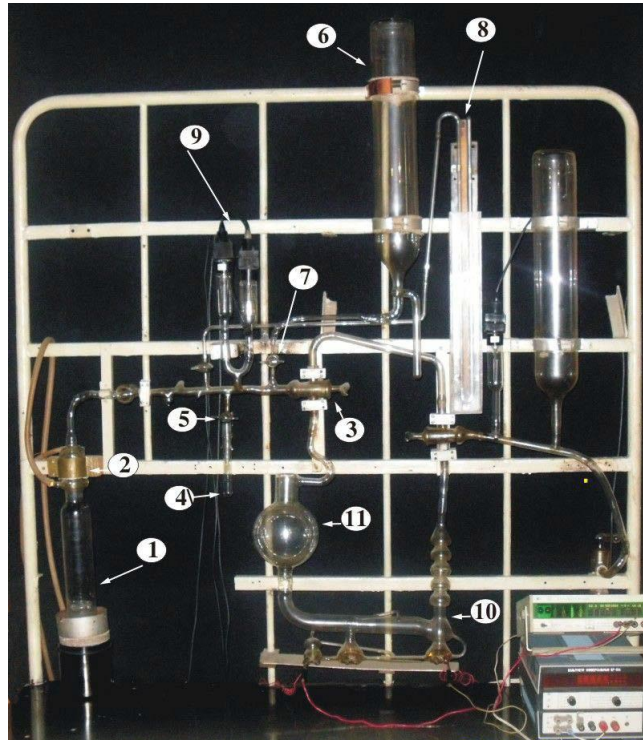
ვინაიდან ნანომავთულები და ნანოსტრუქტურები წარმოადგენენ ძალზედ მცირე ზომის ნანომასალებს, მათი ანალიზისთვის საჭირო ხდება სხვადასხვა თანამედროვე კვლევის მეთოდების გამოყენება. მაგ. ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია (ტემ); რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპია (რემ); ინფრაწითელი სპექტროსკოპია და რენტგენოფაზური ანალიზი.

თავი II

ექსპერიმენტალური მეთოდები

2.1. ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულების გასაზრდელი პიროლიზური ვაკუუმური დანადგარები

ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მისაღებად გამოყენებული იყო მინის ვაკუუმური სისტემა, რომელიც ნახ.12–ზეა ნაჩვენები. უფრო დეტალურად დანადგარი და დაფენის პროცესები აღწერილია მომდევნო თავში. (1) 4.5 სმ დიამეტრის, 40 სმ სიგრძისა და 0.7 ლ მოცულობის კვარცის ცილინდრული რეაქტორი, მექანიკური და დიფუზიური ტუმბოების მეშვეობით გამოიტუმბებოდა 2×10^{-5} ტორ წნევამდე. მინის დანადგარში აღნიშნული ნარჩენი წნევის მიღწევას 3–4 საათი სჭირდებოდა. ვაკუუმის კონტროლი ხორციელდებოდა (9) ვაკუუმური ნათურების საშუალებით. რეაქტორის ფსკერი ხურდებოდა რეზისტული ღუმელით, რომლის სიმძლავრე 500 ვტ–ს შეადგენდა, ხოლო მაქსიმალური ტემპერატურა 750°C . (5) ონკანის გაღებით ხდებოდა (4) ამჟულიდან სისტემაში ჰიდრაზინის ორთქლის შეშვება. ვინაიდან ჰიდრაზინის ორთქლი წარმოადგენს საკმაოდ აგრესიულ გარემოს, რომელსაც შეუძლია თერმოწყვილიანი ვაკუუმური ნათურის დეგრადაცია, ამიტომ ნარჩენი ვაკუუმის გაზომვის შემდეგ, უშუალოდ ჰიდრაზინის რეაქტორში შეშვების წინ ნათურები იზოლირდებოდა ვაკუუმური სისტემისგან(5). სისტემაში ჰიდრაზინის ორთქლის წნევის გასაზომად გამოიყენებოდა მინის U–ს ფორმის ვერცხლისწყლიანი მანომეტრი (8). გამახურებლის ტემპერატურა იზომებოდა რეაქტორში ჩაშვებული ქრომელ–ალიუმელის თერმოწყვილით, რის შემდეგაც ვაგებდით გამახურებლის სიმძლავრისა ($W[\text{ვტ}] = U[\text{ვ}] \times I[\text{ა}]$) და შესაბამისი რეაქტორის ფსკერის ტემპერატურის დასაგრადუირებელ მრუდს, რომლითაც ვსარგებლობდით შემდგომ ექსპერიმენტებში.

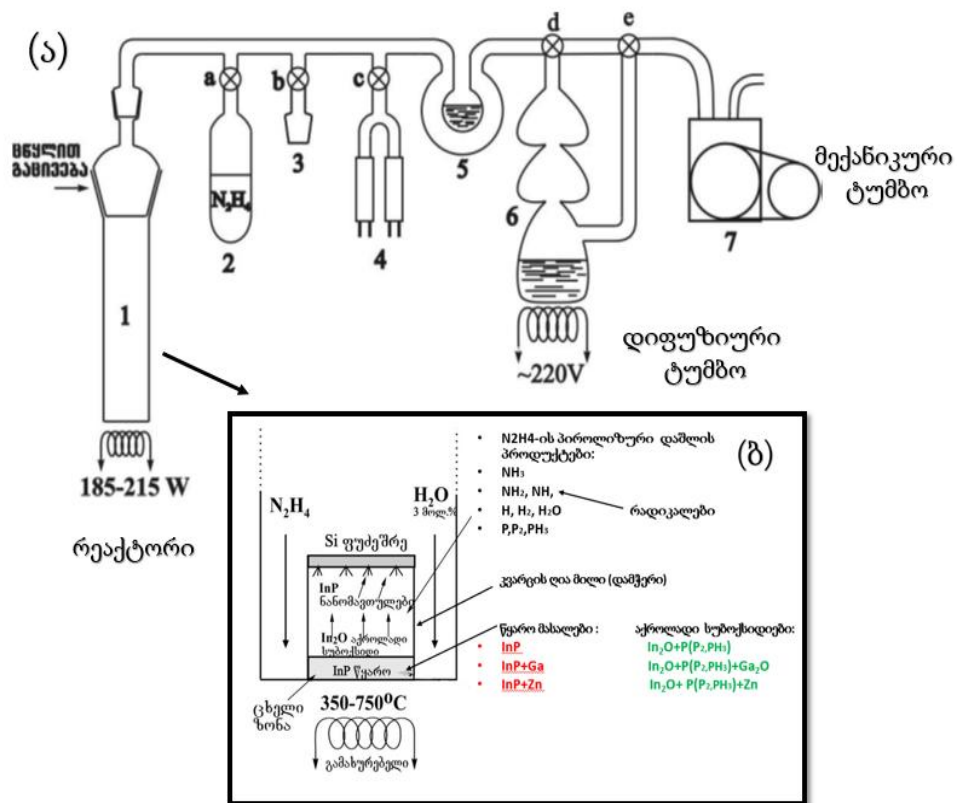


ნახ. 12. ერთგანზომილებიანი ნაწილობრივი გასაზრდელი მინის ტექნოლოგიური ვაკუუმური დანადგარის ფოტოსურათი. 1-კვარცის რეაქტორი; 2-მინა-კვარცი გადასასვლელი; 3- ვაკუუმური სისტემისგან რეაქტორის განმამხოლოვებელი მინის ონკანი; 4-ამპულა ჰიდრაზინით; 5- ჰიდრაზინის ამპულის განმამხოლოვებელი მინის ონკანი; 6-ფორ-ბალონი და მისი ონკანი (7); 8-ს-ს ფორმის ვერცხლისწყლიანი მანომეტრი; 9- დაბალი და მაღალი ვაკუუმის გამზომი ნათურები; 10-მინის დიფუზიური ტუმბო.

ჰიდრაზინი (N_2H_4) ქიმიურად ძალზე აგრესიული სითხე და აქტიური აღმდგენელია. მისი ნაჯერი ორთქლის წნევა $20^{\circ}C$ -ზე შედგენს 10 ტორს, ხოლო $50^{\circ}C$ -ზე 57 ტორს. ეს საშუალებას იძლევა, რეაქტორის გამოტუმბვისა და ჰიდრაზინის ონკანის გახსნის შემდეგ, ვარეგურილოთ მისი წნევა ამპულის გაცხელებით, რაც მისი ე.წ. „წყლის აბაზანაში“ მოთავსებით მიიღწევა. ჰიდრაზინის წნევას ვზომავდით ლათინური ს-ს ფორმის ვერცხლისწყლიანი მანომეტრის მეშვეობით.

ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლა საკმაოდ კარგადაა შესწავლილი, რადგან ჰიდრაზინი და მისი ნაერთები, განსაკუთრებით კი მონო-მეთილჰიდრაზინი $N_2H_3-CH_3$ და არასიმეტრიული დიმეთილჰიდრაზინი

$N_2C_2H_8$, საკმაოდ გავრცელებული რაკეტული საწვავია. ეს საკითხები დეტალურადაა განხილული ლიტერატურაში [79-81], და მათ განხილვას აქ არ მოვიყვანთ. ავღნიშნავთ მხოლოდ, რომ ნახევარგამტარების ზედაპირები წარმოადგენენ ჰიდრაზინის დაშლის კატალიზატორებს და ეს დაშლა ხშირად ოთახის ტემპერატურაზეც კი მიმდინარეობს ძალზე სწრაფი ჯაჭვური რეაქციის სახით, რის შედეგადაც მიიღებიან აქტიური აზოტმემცველი რადიკალები.



ნახ.13. (ა) ტექნოლოგიური დანადგარის გამარტივებული სქემა. 1–კვარცის რეაქტორი; 2–ჰიდრაზინიანი ამპულა; 3–მინის შლიფი დამატებითი რეაგენტებისთვის; 4–ვაკუუმური ნათურები; 5–კრიოგამაცივებელი; 6–მიწის დიფუზიური ტუმბო; 7– ფორ–ვაკუუმური ტუმბო. ლათინური ასოებით აღნიშნულია მინის მოშლიფული ონკანები. (ბ) კვარცის დამჭერი და მასში წყაროსა და ფუძემდრის განთავსების სქემა

ნახ.13 (ა,ბ)–ზე ნაჩვენებია ვაკუუმური სისტემის და რეაქტორში წყაროსა და ფუძეშრის განთავსების სქემა. მყარი წყარომასალები თავსდება რეაქტორის ფსკერზე, ცხელ ზონაში, კვარცის მცირე დიამეტრის ღია მილის (ე.წ. დამჭერის) ძირში, ფუძეშრე კი დამჭერის ზედა მხარეს, ცივ ზონაში. ფუძეშრის გახურება ხორციელდება კონვექციისა და სითბური გამოსხივების შთანთქმის გზით. ფუძეშრის ტემპერატურის რეგულირება ხდება დამჭერის სიმაღლის ცვლილებით 30–20 მმ ფარგლებში.

ნახ.13 (ბ)–ზე ასევე მოყვანილია ჰიდრაზინის პიროლოზური დაშლისას მიღებული აირადი პროდუქტები და ის აქროლადი წინაპროდუქტები, რომლებიც წყაროსა და აირადი ფაზის ქიმიური ურთიერთქმედებისას მიიღებოდნენ. ამ უკანასკნელთა სუბლიმაცია უზრუნველყოფდა მასის გადატანას წყაროდან ფუძეშრეზე და შემდეგ იქ ნანომავთულების გაზრდას. სინთეზის წინაპროდუქტები და ქიმიური ურთიერთქმედებები დეტალურად იქნება განხილული მომდევნო თავში. ამავე ნახაზზე მოყვანილია იმ წყარო მასალათა ჩამონათვალი, რომელთა გამოყენებითაც აღწერილ ტექნოლოგიურ დანადგარზე მიღებული იყო სხვადასხვა ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურა. წარმოდგენილ დისერტაციაში წყაროდ გამოყენებული იყო შემდეგი მასალები: InP, InP+ Ga, InP+Zn და InP+ZnO.

ნანოსტრუქტურების მიღების ტექნოლოგიური პროცესის წარმადობის გასაუმჯობესებლად გამოყენებული იყო ჩვენს მიერ შექმნილი ახალი ტექნოლოგიური დანადგარი, რომელშიც გამოვიყენეთ მაღალი წარმადობის ლითონის ვაკუუმური ტუმბოები. ნახ.14–ზე წარმოდგენილია ჩვენს მიერ აწყობილი დანადგარის ფოტოსურათი. დანადგარში გამოყენებული იყო ლითონის დიფუზიური ტუმბო, რომელის სამუშაო სითხეს წარმოადგენდა BM-5 მარკის 100 მლ მოცულობის ზეთი. ზემოთაღნიშნული ტუმბოს გამოყენების შედეგად რეაქტორის გამოტუმბვის სიჩქარე გაიზარდა 150 ლიტრამდე წუთში, რის შედეგადაც

საწყისი 2×10^{-5} ტორი ვაკუუმი ადვილად მიიღწეოდა უკვე 1 საათში. გარდა ამისა, ვაკუუმურ სისტემაში გამოვიყენეთ სოლენოიდური ელექტრული ვაკუუმური ონკანები, პოლიპროპილენის ვაკუუმური მილები და წინა ფარზე გამოვიყვანეთ მათი ამსახველი მნემოსქემა. აღნიშნულმა ცვლილებებმა მნიშვნელოვნად გააუმჯობესა ტექნოლოგიის წარმადობა.



ნახ.14. ლითონის ვაკუუმური სისტემა პოლიპროპილენის ვაკუუმური მილგაყვანილობით, კვარცის რეაქტორითა და მინისგან დამზადებული ჰიდრაზინის ამპულით

მინისა და ლითონის ვაკუუმურ სისტემებზე დაფუძნებული დანადგარების შედარებამ გვიჩვენა, რომ გარდა მაღალი წარმადობისა, ორ ტექნოლოგიურ დანადგარს შორის რეალური განსხვავება არ არსებობს. რის გამოც ერთ დანადგარზე ოპტიმიზირებული ნანომავთულთა ზრდის ტექნოლოგიური პარამეტრები სრულიად ანალოგიურ შედეგებს გვაძლევენ მეორე დანადგარზეც, რაც მათ სრულ თავსებადობაზე მეტყველებს.

2.2 ჰიდრაზინის გაუწყლოება

ჰიდრაზინის გაუწყლოებისთვის საწყის მასალად გამოყენებული იყო 50 მოლ.% ჰიდრაზინის შემცველი ჰიდრაზინ-ჰიდრატი ($N_2H_4 \cdot H_2O$) (ყოფილი საბჭოთა სტანდარტებით : ЧДА, ГОСТ 5832-65).

მაღალკონცენტრირებული ჰიდრაზინის მისაღებად და მასში წყლის მინიმალურ შესაძლო რაოდენობამდე დასაყვანად გამოვიყენეთ მისი დისტილაცია მოდოფიცირებული რაშიგის მეთოდით [82], რაც იძლეოდა 97–98 მოლ.% ჰიდრაზინის მიღების საშუალებას. ჰიდრაზინ-ჰიდრატს გამოხდის წინ 2სთ-ის განმავლობაში NaOH-თან ერთად ვადულებდით $120^{\circ}C$ ტემპერატურაზე. ამ პროცესის განმავლობაში ჰიდრაზინ-ჰიდრატის ზედაპირზე ვატარებდით არგონის ნაკადს სიჩაქარით 100-150 სტანდარტული კუბური სმ წუთში. დისტილაციის შედეგად მიღებული ჰიდრაზინის კონცენტრაციას ვსაზღვრავდით მისი გაყინვის წერტილის განსაზღვრით და აგრეთვე გარდატეხის მაჩვენებლის მიხედვით, რომელსაც ვზომავდით რეფრაქტომეტრ ИРФ-22-ის საშუალებით. ნაპოვნი იყო, რომ ზემოაღწერილი მეთოდით მიღებული გაუწყლოებული ჰიდრაზინის გარდატეხის მაჩვენებელი $20^{\circ}C$ ტემპერატურაზე ტოლია $n_{D20}=1.471 \pm 1.001$, ხოლო გაყინვის ტემპერატურა მინუს $21 \pm 0.05^{\circ}C$, რაც შეესაბამება 97 მოლ.% ჰიდრაზინს.

2.3 ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია (ტემ)

ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია (ტემ) არის მიკროსკოპიის ტექნიკა, რომლის დროსაც ელექტრონების სხივი განჭოლავს ულტრათხელ ნიმუშს. ელექტრონების სხივის ნიმუშში გავლისას მასზე ურთიერთქმედების შედეგად იქმნება გამოსახულება. შემდეგ ხდება ამ გამოსახულების გადიდება და მისი გამოტანა ფლუორესცენციურ ეკრანზე,

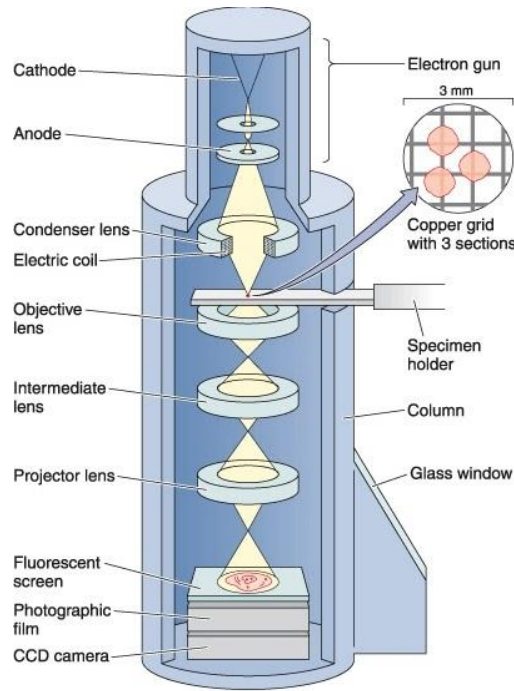
ფოტოფირზე ან ხდება გამოსახულების რეგისტრირება ფოტოსენსორზე, როგორცაა CCD კამერა.

პირველი ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპი 1931 წელს შეიქმნა Max Knoll და Ernst Ruska-ს მიერ. 1933წ შესაძლებელი გახდა ოპტიკურ მიკროსკოპზე მაღალი გარჩევისუნარიანობის მიღწევა. 1939 წელს კი პირველი კომერციული (ტემ) გამოვიდა.

ოპტიკური მიკროსკოპისგან განსხვავებით ელექტრონული მიკროსკოპი გამოირჩევა გაცილებით მაღალი გარჩევისუნარიანობით, რაც აიხსნება იმით რომ ელექტრონებს გააჩნიათ ხილულ სინათლეზე მოკლე ტალღის სიგრძე. ელექტრონების ტალღის სიგრძის კინეტიკურ ენერგიაზე დამოკიდებულება აისახება დე ბროილის განტოლებით [83].

$$\lambda \approx \frac{h}{\sqrt{2m_0 E \left(1 + \frac{E}{2m_0 c^2}\right)}} \quad (5)$$

სადაც h პლანკის მუდმივაა m_0 ელექტრონის წონასწორობის მასა, ხოლო E აჩქარებული ელექტრონის ენერგია. ამ განტოლებაში საჭირო ხდება რელატივისტური ეფექტების გათვალისწინება, რადგან (ტემ) მიკროსკოპში ელექტრონების სიჩქარე სინათლის სიჩქარეს უახლოვდება.



ნახ. 15. ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპის სქემა

ნახ.15-ზე ნაჩვენებია ტემ-ის ფუნქციონალური სქემა. ელექტრონების ნაკადის წარმოქმნა ხორციელდება თერმო-იონური ემისიის შედეგად. ტანგსტემის კათოდიდან მათი გამოტყორცნით. შემდეგ ხდება მათი აჩქარება ელექტრულ ველში. აჩქარებული ელექტრონების ნაკადის ფოკუსირება ოპტიკური მიკროსკოპისგან განსხვავებით ელექტროსტატიკური ან ელექტრომაგნიტური ლინზებით ხდება. განჭოლილი სხივი შეიცავს ინფორმაციას ელექტრონების სიმკვრივეზე, ფაზაზე და პერიოდულობაზე, რაც გამოსახულების მიღებისთვის გამოიყენება [84].

ნანომავთულების სტრუქტურული ანალიზი ჩატარდა ტემ მიკროსკოპზე FEI TALOS F200X და FEI TITAN THEMIS 200 S/TEM. ელექტრონთა წყაროდ გამოყენებული იყო ველის ემისიის წყარო. ამაჩქარებელი ძაბვა შეადგენდა 200კვ-ს, გარჩევისუნარიანობა TALOS F200X-

თვის შეადგენდა 0.25 ნმ–ს, ხოლო FEI TITAN THEMIS 200-თვის 0.9Å. სფერული და ქრომატული აბერაციების სიდიდეები შეადგენდა 1.3 მმ–ს და საშუალებას იძლეოდა მიგველო ატომარული გარჩევისუნარიანობის ტემ სურათები. გარდა ამისა, სტრუქტურის ანალიზისთვის ვიყენებდით ელექტრონთა დიფრაქციას შერჩეული არიდან (ე.წ. Selected Area Electron Diffraction –SAED) რომელიც საშუალებას გვაძლევდა მიკროსკოპის ცნობილი λ1 მუდმივას მნიშვნელობის გამოყენებით გაგვეთვალა სიბრტყეთაშორის მანძილები და კატალოგების მონაცემებთან შედარების გზით დაგვედგინა მიღებული ნანომასალების სტრუქტურა.

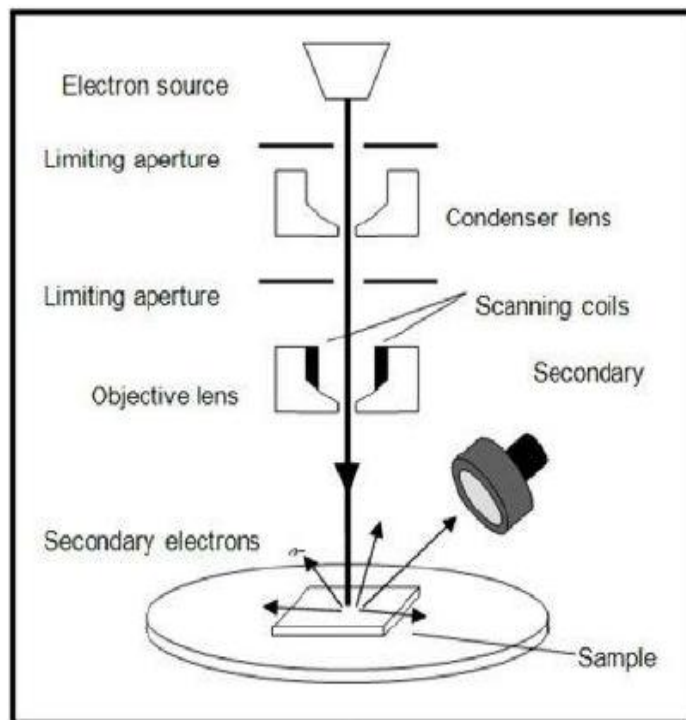
გარდა აღნიშნულისა, მიკროსკოპი აღჭურვილი იყო გონიომეტრით, რომელიც ნიმუშის დახრის შესაძლებლობას იძლეოდა $\pm 35^\circ$ -ის ფარგლებში ალფა და $\pm 30^\circ$ -ის ფარგლებში ბეტა მიმართულებით, რაც გვეხმარებოდა ზონის ღერძების გამოყვანისა და სიბრტყეთაშორის კუთხეების დადგენის დროს. მიღებული ტემ გამოსახულება მუხტკავშირიანი (CCD) კამერით გადაიღებოდა პირდაპირ კომპიუტერში, სადაც შესაძლებელი იყო მისი შემდგომი დამუშავება გაფილტრვის ან ოპტიკური ინფორმაციის გარდაქმნის სხვა მეთოდებით.

ელექტრონულ–მიკროსკოპული კვლევების დიდი ნაწილი ჩატარდა აშშ-ში, კოლუმბიის უნივერსიტეტის ელექტრონული მიკროსკოპიის დაპარტამენტში პროფ. ამირ ზანგიაბადის დახმარებით, რისთვისაც მას დიდ მადლობას ვუხდით. კვლევების ნაწილი ჩატარდა CUNY Advanced Research Center-ში, აშშ, ნიუ იორკი. პროფესორების შენგ ზანგ-ის და ტონგ ვანგის დახმარებით რომელთაც ასევე დიდი მადლიერებით მოვიხსენიებთ.

2.4 რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპია

რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპი (რემ) ელექტრონული მიკროსკოპის ერთ-ერთი სახეობაა, სადაც გამოსახულება მიიღება ნიმუშის ზედაპირის რასტრული სკანირებით ფოკუსირებული ელექტრონების

სხივით. ელექტრონები ურთიერთქმედებენ ნიმუშის ატომებთან, რის შედეგადაც ხდება სხვადასხვა სიგნალების გენერაცია (როგორცაა მეორადი ელექტრონები). ეს სიგნალები შეიცავენ ინფორმაციას ნიმუშის ზედაპირის მორფოლოგიაზე, ქიმიურ შემადგენლობაზე და კრისტალურ სტრუქტურაზე. გენერირებული სიგნალების დაფიქსირება ხდება დეტექტორის მეშვეობით, რის შედეგადაც გენერირდება 2D გამოსახულება, რომელიც ასახავს ამ სიგნალების ამპლიტუდის სივრცულ ვარიაციას.



ნახ. 16. რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპის სქემა

ნახ. 16-ზე ნაჩვენებია (რემ) მიკროსკოპის ფუნქციონალური სქემა, როგორც წესი ამ მიკროსკოპს, ისევე როგორც (ტემ)-ს აქვს სხვადასხვა ტიპის ანალიზის შესაძლებლობა. იმის და მიხედვით თუ რა ანალიზის გაკეთება გვინდა, შეგვიძლია ავირჩიოთ შესაბამისი რეჟიმი. მაგალითად: ელემენტური EDX ანალიზი, სადაც ელექტრონული სხივი

ურთიერთქმედებს ნიმუშის შემადგენელ ატომებთან, რის შედეგადაც აღიძვრება ელექტრონული გადასვლები და გამოსხივდება რენტგენის კვანტი. მისი ენერგიის ანალიზი მასალის შემადგენლობას გვაძლევს.

(რემ) ანალიზისთვის გამოყენებული იყო რემ მიკროსკოპი FEI Quanta FEG 600, რომელშიაც ელექტრონების ამაჩქარებელი ძაბვა 1–დან 30 კვ–მდე იცვლებოდა, ხოლო ელექტრონული სხივის დენის ძალა პიკოამპერებიდან 15 ნანოამპერამდე. მეორადი ელექტრონების ანალიზატორად გამოიყენებოდა ე.წ. ევერჰარტორნლის კოლექტორი. ხელსაწყო საშუალებას იძლევა დაგროვდეს რამდენიმე კადრი და საბოლოო სურათზე დაფიქსირდეს მათი გასაშუალოებული მნიშვნელობა, რომელიც გაწმენდილი იქნება დამახინჯებისაგან. გარჩევისუნარიანობა დიდადაა დამოკიდებული ნიმუშის გვარობაზე და საუკეთესო შემთხვევაში 10 – 50 ნმ–ს შეადგენს. ნიმუშის ზუსტი პოზიციონირებისათვის ვიყენებდით ჯერ მის ხელით გადაადგილებას, ხოლო საბოლოო ეტაპზე მის გადაადგილებას აკონტროლებდა პიუზოელექტრული გადამწოდი.

ვინაიდან ჩვენი ნიმუშები დიელექტრიკულ ნანომავთულებს წარმოადგენდნენ, ამიტომ რემ ანალიზისას ნიმუშის ზედაპირზე ვარჩევდით ისეთ არეებს, სადაც ნანომავთულთა რაოდენობა ან მათ მიერ შექმნილი დანაფარი მინიმალური იყო, გარდა ამისა, ფუძემრედე ვიყენებდით დაბალი, 0.1 ომ.სმ–ის წინაღობის სილიციუმს. თვით მიკროსკოპის სამუშაო კამერაში შესაძლებელი იყო წყლის ორთქლის შეშვება 1.5 ტორ წნევამდე, რაც ხელს უწყობდა დიელექტრიკული ნიმუშის ზედაპირზე დაგროვილი მუხტის ეფექტურ ნეიტრალიზაციას.

მიკროსკოპი აღჭურვილი იყო დასხივებული ელექტრონებით გამოწვეული მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივების ენერგო – დისპერსული ანალიზატორით (EDX), რომელიც საშუალებას გვაძლევდა დაგვედგინა ნიმუშების ქიმიური შემადგენლობა, ან მიგველო გამოსახულება შერჩეული ელემენტის მახასიათებელ გამოსხივებაში (Elemental Mapping).

2.5 რენტგენოფაზური ანალიზი

ნანომასალების რენტგენოფაზური ანალიზი ჩატარდა ორი რენტგენული დიფრაქტომეტრის გამოყენებით. ექსპრესული ფაზური ანალიზისთვის გამოვიყენეთ პორტატული დიფრაქტომეტრი PHYW-X4.0. გონიომეტრის კუთხის სიზუსტე შეადგენდა 0.1 გრადუსს, ამაჩქარებელი ძაბვა 35 კვ-ს, მილაკის დენი 1 მა-ს. გამოყენებული იყო სპილენძის $K\alpha$ გამოსხივება ტალღის სიგრძით $\lambda=0.1506$ ნმ. დიფრაქციის სპექტრს ვიწერდით ე.წ. $\Theta-2\Theta$ ბრეგ-ბრენტანოს კონფიგურაციით, რაც გულისხმობს რენტგენის მილაკის უძრავად დაფიქსირებას და სპექტრის ჩაწერას ნიმუშის Θ , ხოლო გონიომეტრის 2Θ კუთხით შემოტრიალებისას. მონოქრომატორის სახით გამოიყენებოდა ნიკელის 0.01 მმ სისქის კილიტა.

უფრო ზუსტი რენტგენოფაზური კვლევების ჩასატარებლად გამოყენებული იყო რენტგენოფაზური ანალიზატორი DPOH-3 და ფირმა „Carl Zeiss“-ის ავტომატური სპექტრომეტრი, მოდელი „HZG-4“. ხელსაწყო მიერთებული იყო გამოთვლით კომპლექს „Robotron-5120“-თან, სადაც ხდებოდა ინფორმაციის დამუშავება. გონიომეტრი საშუალებას იძლეოდა გამოგვეყვანა სასურველი კუთხე სიზუსტით 0.005° . რენტგენის სხივების წყაროდ გამოყენებული იყო სპილენძის $Cu K\alpha$ გამოსხივება, სპექტრს ვიწერდით 2Θ კუთხეების 12-დან 50 გრადუსამდე დიაპაზონში, რაც InP – ს ორივე α - და β -სტრუქტურული მოდიფიკაციის ხელსაწოს პროგრამული უზრუნველყოფა საშუალებას იძლეოდა გაგვეთვალა სიბრტყეთაშორისი მანძილები და მესრის პარამეტრები 0,001 ნმ სიზუსტით. რენტგენული სპექტრების იდენტიფიკაციისას ვიყენებდით ამერიკის მასალებისა და ტესტირების საზოგადოების (ASTM) მიერ შემუშავებული ფხვნილთა დიფრაქციების სტანდარტების გაერთიანებული კომიტეტის კატალოგებს (JCPDS). ანალიზისთვის გამოვიყენეთ დებაი-შერერის ე.წ. ფხვნილების მეთოდი, რომელიც გულისხმობს ნანომავთულთა ჩამოფხეკას ფუძემდრიდან, მათ შერევას მცირე რაოდენობის სპეციალურ ვაზელინში, მის წაცხებას დამჭერზე ~ 2 მმ სისქის ფენის სახით და რენტგენულ ანალიზს. ზოგ

შემთხვევაში, ფუძემდებელ ნანომავთულთა სქელი დანაფარის ჩამოყალიბებისას, დამჭერზე ვამაგრებდით თვითონ ნანომავთულებიან ფუძემდებს და ვახდენდით დანაფარის რენტგენულ შესწავლას.

2.6 ექსპერიმენტალურ კვლევებში გამოყენებული კომპიუტერული პროგრამები.

ოპტიკური გამოსახულებების დამუშავებისა და ანალიზისთვის გამოყენებული იყო პროგრამა Image J ვერსია 1.51. მისი მეშვეობით შესაძლებელი იყო, გამოსახულების გაწმენდა, შერჩეული არის ამოჭრა, სკალის ზუსტი გრადუირება და მისი გადატანა დამუშავებულ გამოსახულებაზე, აგრეთვე სურათზე წინასწარ შერჩეული ხაზის გასწვრივ წერტილოვანი სკანირება და ინტენსიობის სპექტრის დადგენა, სწრაფი ფურიე გარდაქმნის სურათის მიღება, ელექტრონთა დიფრაქციის სურათებზე რეფლექსებს შორის მანძილების ზუსტი გაზომვა და სხვ.

რიგ შემთხვევებში, სტრუქტურის ანალიზისთვის ვიყენებდით ატომარული გარჩევისუნარიანობით გადაღებულ ტემ სურათებს, რომელთა სწრაფი ფურიე გარდაქმნა გვაძლევს ელექტრონთა დიფრაქციის ანალოგიურ სურათს. მისი შემდგომი დამუშავება პროგრამა Image J-ს დახმარებით, საშუალებას გვაძლევდა ჩაგვეტარებინა გამოსახულების სრული ანალიზი და მიგვეღო ამომწურავი ინფორმაცია მესერში სიბრტყეთაშორის მანძილების შესახებ.

სიბრტყეთაშორის მანძილების შედარებას ლიტერატურაში არსებულ კრისტალოგრაფიულ მონაცემებთან ვახდენდით კომპიუტერული პროგრამის, Crystal Maker 10.1-ის საშუალებით. პროგრამას გააჩნია მონაცემთა ბაზა, რომელიც შეიცავს ინფორმაციას ათასობით მასალის კრისტალურ სტრუქტურაზე და კრისტალური მესერის პარამეტრებზე. გარდა ამისა პროგრამა იძლევა საშუალებას შევქმნათ ჩვენთვის სასურველი

კომბინირებული მასალა, თვითოეული მასალის კრისტალოგრაფიული პარამეტრების კომბინაციით, რაც გვადლევს ამ კომბინირებული სტრუქტურის კრისტალური მესერის პარამეტრებს.

ჩვენს მიერ შემუშავებულ ტექნოლოგიაში მიმდინარე ქიმიური რეაქციების თერმოდინამიკური ანლიზისთვის გამოვიყენეთ პროგრამა HSC Chemistry 6.0. ამ პროგრამის ერთ–ერთ ოპერაციას წარმოადგენს მორეაგირე ნივთიერებების თერმოდინამიკური პარამეტრების საფუძველზე, მათ შორის მიმდინარე ქიმიური რეაქციებისთვის გიბსის თავისუფალი ენერგიების გათვლა. მიღებული შედეგები საშუალებას გვადლევს დავასკვნათ შესაძლებელია თუ არა ასეთი რეაქციის მიმდინარეობა მოცემულ ტემპერატურაზე. როგორც მომდევნო თავში ვნახავთ, ხშირად რეაქციის მიმდინარეობას განსაზღვრავს კინეტიკური ფაქტორი. გამოყენებული პროგრამის ერთ–ერთ უპირატესობას წარმოადგენს ისიც, რომ მასში წინასწარვე არსებობს სხვადასხვა ნივთიერებათა თერმოდინამიკური პარამეტრების ბაზა, რაც აადვილებს რეაქციებისთვის გიბსის ენერგიების გათვლას.

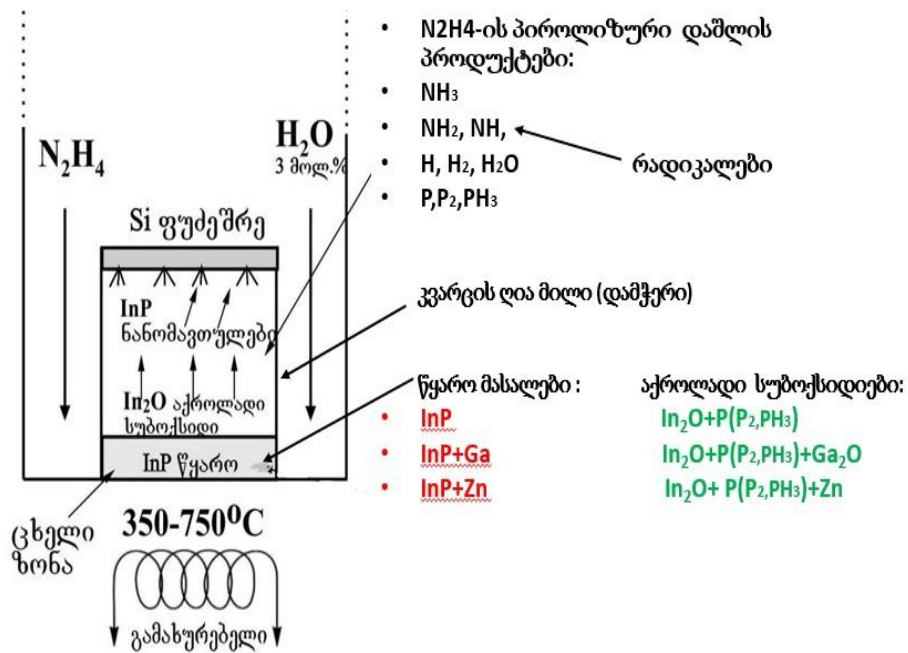
თავი III

ინდიუმის ფოსფიდის (InP) ერთგანზომილებიანი

ნანოსტრუქტურების მიღება და კვლევა

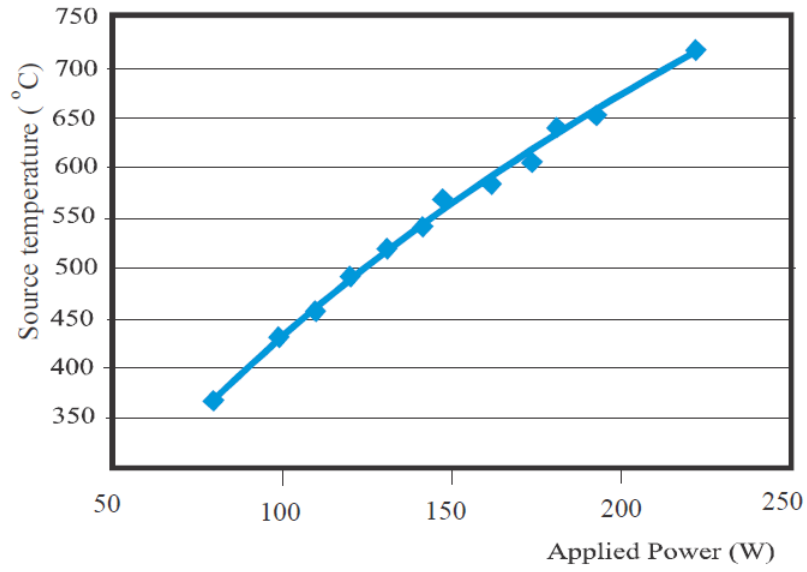
ამ თავში განვიხილავთ InP-ის საფუძველზე ნანომავთულების ჰიდრაზინის ორთქლის არეში გაზრდის მეთოდს, რომელიც კატალიზატორის გარეშე მიმდინარეობს [85]. ასევე განვიხილავთ ნანომავთულების ფორმირებისთვის საჭირო InP-ის წინაპროდუქტების წარმოქმნის მექანიზმს და ზრდის პარამეტრების დამოკიდებულებას ნანომავთულების სტრუქტურასა და მორფოლოგიაზე. ექსპერიმენტალური ნაწილის მომდევნო თავებში განვიხილავთ გული-გარსი ტიპის InP+Ga, InP+Zn და InP+ZnO ნანომავთულების ფორმირების მექანიზმს, აგრეთვე მიღებული ჰეტეროსტრუქტურების მახასიათებლების (სტრუქტურა, შედგენილობა, მორფოლოგია) კვლევას და მათ ტექნოლოგიურ პარამეტრებთან კავშირს.

ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულების მისაღებად გამოყენებული იყო ორთქლის ფაზიდან ნანომავთულების გაზრდის ჩვენს მიერ შემუშავებული პიროლიზური ტექნოლოგია. ამისათვის კვარცის რეაქტორის (ნახ.17) 10^{-5} ტორ წნევამდე გამოტუმბვის შემდეგ სისტემაში ვუშვებდით 3 მოლ% წყლის შემცველ ჰიდრაზინს, რის შემდეგაც ხდებოდა რეაქტორის ვაკუუმური სისტემიდან იზოლირება. რეაქტორში ოთახის ტემპერატურაზე ჰიდრაზინის ნაჯერი ორთქლის წნევა შეადგენდა ($\sim 1.3 \times 10^{-3}$ პა.) რეაქტორის ფსკერზე ვათავსებდით კრისტალურ InP-ს, InP+Ga, InP+Zn ან InP+ZnO წყაროს, რომელსაც ვახურებდით ჰიდრაზინის ორთქლის არეში (400-750 °C) ტემპერატურულ დიაპაზონში. წყაროდან 2 სმ მანძილზე ე.წ. ცივ ზონაში ვათავსებდით Si-ის ან მინის ფუძეშრეს, სადაც ხდებოდა წყაროს ატომების გადატანა და ნანომავთულების ზრდა.

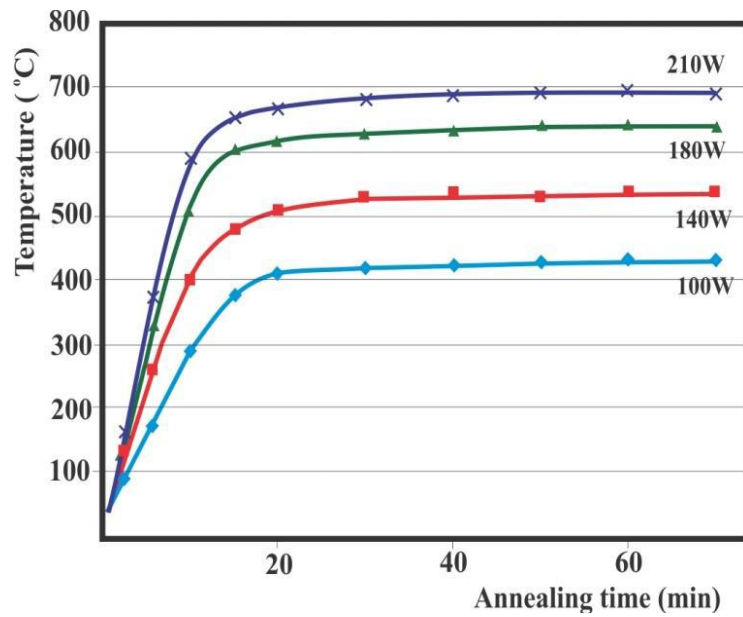


ნახ 17. კვარცხანის რეაქტორის სქემა

ნახ 18-ზე ნაჩვენებია InP-ს წყაროს გახურების დინამიკა რეზისტულ ღუმელზე მოდულულ სხვადასხვა ძაბვაზე. ინერციულობის გამო წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურა მიიღწეოდა მხოლოდ გამახურებლის ჩართვიდან გარკვეული დროის გავლის შემდეგ. ყოველი ფიქსირებული სიმძლავრისთვის წყარო ჯერ თანდათან ხურდებოდა, ხოლო შემდეგ მისი ტემპერატურა (TS) სტაბილიზირდებოდა.



ნახ 18. წყაროს ტემპერატურის დამოკიდებულება გამახურებელზე მოდებულ სიმძლავრეზე



ნახ 19. წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურის დამოკიდებულება დროზე, გამახურებელზე მოდებული სხვადასხვა სიმძლავრისთვის

სტაბილური ტემპერატურის მიღწევას დაახლოებით 15–20 წუთი სჭირდებოდა. გახურების სიჩქარე დამოკიდებული იყო მოდებულ სიმძლავრეზე. მაგალითად, 120 ვტ–ზე გახურების სიჩქარე შეადგენდა 21°C/წთ (TS=480°C), ხოლო 160 ვტ–ზე 36°C/წთ (TS=580°C). ასეთი გრაფიკი საშუალებას გვაძლევს მარტივად განვსაზღვროთ წყაროს ტემპერატურა, თუმცა კონკრეტულ შემთხვევებში, უფრო ზუსტი გაზომვებისთვის გამოიყენებოდა ე.წ. K–ტიპის თერმოწყვილი, რომელის ანათვლის აღების ინტერვალი კომპიუტერით რეგულირდებოდა.

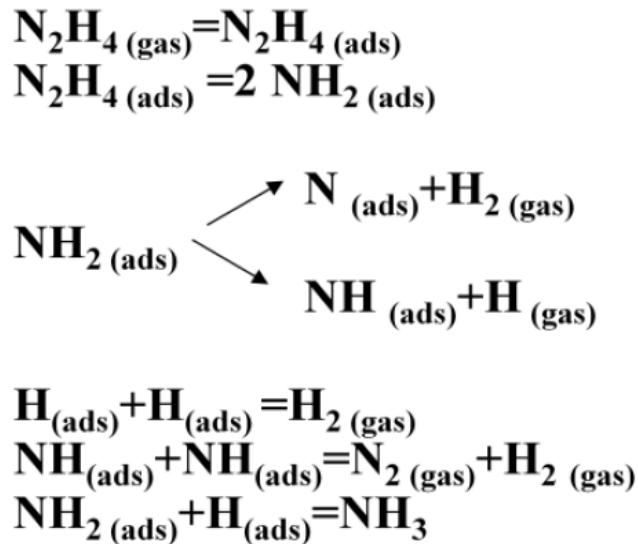
ნახ.19. გვიჩვენებს წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურის დამოკიდებულებას მოდებულ სიმძლავრეზე. როგორც ვხედავთ, ყოველ ფიქსირებულ სიმძლავრეზე მიიღწევა შესაბამისი მაქსიმალური ტემპერატურა, რომელიც გარკვეული დროის შემდეგ სტაბილიზირდება. ნაწინამავთულების ზრდის ტიპური პროცესი გრძელდებოდა 40-60 წუთს.

3 მოლ% წყლის შემცველი ჰიდრაზინის პიროლიზული დეკომპოზიციის შედეგად წარმოიქმნება რეაქტიული რადიკალები (NH₃, NH₂, NH, H₂, H), რომლებიც ხელს უწყობენ InP-ს დისოციაციას [86,87,88]. ქვემოთ მოყვანილია ის სავარაუდო რეაქციები, რომლებიც იწვევენ ჰიდრაზინის დისოციაციას:



ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ ნახავარგამტარების ზედაპირები ჰიდრაზინის ორთქლის ადსორბციისას ასრულებენ კატალიზატორების როლს, რის შედეგადაც დამლის ენერგია მიახლოებით სამჯერ მცირდება. კატალიზური დამლა კი ძალზე სწრაფი, ჯაჭვური რეაქციის სახით

მიმდინარეობს, რომლის ექსპონენტისწინა ფაქტორიც საკმაოდ დიდია და 10^{13} წმ⁻¹-ს აღწევს [89].



ნახ.20. ჰიდრაზინის ადსორბციისა და საბოლოო სტაბილური პროდუქტების N₂, H₂ და NH₃-ის მიღების ძირითადი სქემები.

ნახ.20–ზე ნაჩვენებია ჰიდრაზინის ადსორბციისა და საბოლოო სტაბილური პროდუქტების N₂, H₂ და NH₃-ის მიღების ძირითადი სქემები. სწორედ ეს აქტიური რადიკალები იწვევენ, ნიტრირების და მათ შორის ნანომასალათა სინთეზის ტემპერატურის შემცირებას ჰიდრაზინის არეში.

ჩვენს ექსპერიმენტებში ჰიდრაზინი 3 მოლ.% წყალს შეიცავდა. რაც წარმოადგენდა ჩვენს ტექნოლოგიურ პროცესებში ჟანგბადის იმ ძირითად წყაროს, რომლის მეშვეობითაც წყაროს მასალაზე მიიღებოდა აქროლადი სუბოქსიდები, რომელთა მეშვეობითაც ხორციელდებოდა წყაროს ატომების ცივ ზონაში მოთავსებულ ფუძემრეზე გადატანა და შემდგომი სინთეზი. დაშლის პროდუქტების ანალიზი გვიჩვენებს, რომ აირად ფაზაში ერთდროულად არსებობს დამჟანგველი (წყალი), აღმდგენი (წყალბადი) და

მანიტრირებელი (აზოტშემცველი რადიკალები) წინაპროდუქტები. ტექნოლოგიურ პროცესში წინაპროდუქტების ასეთი მრავალფეროვნება წარმოქმნის ნანომასალათა ქიმიური სინთეზითვის ბევრ სხვადასხვა ალტერნატიულ გზას, რომელთა რეალიზაციაც დამოკიდებულია არა მარტო წყაროს გვარობაზე და წმინდა თერმოქიმიურ პარამეტრებზე (გიბსის ენერგია, კინეტიკური ფაქტორი), არამედ ლოკალურ არეებში არსებულ ტემპერატურაზე, წნევაზე, გადაცივებაზე და სხვა. როგორც ქვემოთ იქნება ნაჩვენები, ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის ჩამოთვლილი პროდუქტებით შესაძლებელია მივიღოთ სხვადასხვა წყარომასალების გამოყენებით როგორც სუფთა ნანომასალები, ისე ოქსიდები, ნიტრიდები და ოქსინიტრიდები, რაც კარგად წარმოაჩენს ჰიდრაზინიდან მიღებული წინაპროდუქტების მრავალფეროვნების პრაქტიკულ რეალიზაციას და შესაძლებლობებს.

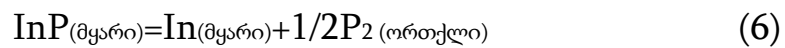
3.1 ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულების სინთეზი ჰიდრაზინის ორთქლის არეში.

ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულების კვარცის რეაქტორის (ნახ.17) 10^{-5} ტორ წნევამდე გამოტუმბვის შემდეგ სისტემაში ვუშვებდით 3 მოლ% წყლის შემცველ ჰიდრაზინს, რის შემდეგაც ხდებოდა რეაქტორის ვაკუუმური სისტემიდან იზოლირება. რეაქტორში ოთახის ტემპერატურაზე ჰიდრაზინის ნაჯერი ორთქლის წნევა შეადგენდა ($\sim 1.3 \times 10^{-3}$ პა.) რეაქტორის ფსკერზე ვათავსებდით კრისტალურ InP-ს წყაროს, რომელსაც ვახურებდით ჰიდრაზინის ორთქლის არეში (400-540 °C) ტემპერატურულ დიაპაზონში. წყაროდან 2 სმ მანძილზე ე.წ. ცივ ზონაში ვათავსებდით Si-ის ან მინის ფუბეშრეს,

გამოტუმბულ რეაქტორში InP-ს 3 მოლ% წყლის შემცველ ჰიდრაზინის არეში სუბლიმაციის შედეგად წარმოიქმნებიან P_2 , P_3 და PH_3 ნაწილაკები, რომლებიც ურთიერთქმედებენ ჰიდრაზინის დაშლის

პროდუქტებთან. შედეგად წარმოიქმნება ფოსფორის ორთქლი და ინდიუმის აქროლადი სუბოქსიდი. ისინი მიემართებიან ცივი სილიციუმის ფუძემშრეზე და წარმოქმნიან InP-ს ნანომავთულებს.

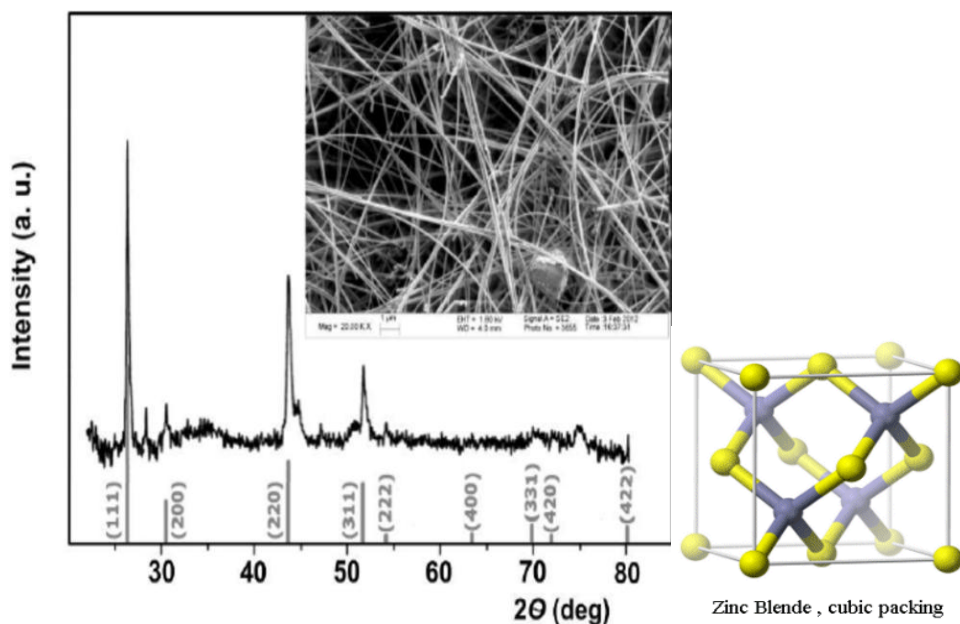
აღსანიშნავია, რომ ექსპერიმენტის პირობების მიხედვით InP-ს დისოციაცია სხვადასხვანაირად მიმდინარეობს: 1) InP-ს დისოციაცია იწყება 615°C ტემპერატურაზე როდესაც ფოსფორის ნაჯერი ორთქლის წნევა მოაღწევს 7.4×10^{-4} ტორს [90]. 2) ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ რეაქტორში ჰიდრაზინის დეკომპოზიციის შედეგად წარმოქმნილი წყალბადის ატომების არსებობა იწვევს InP-ის დისოციაციის ტემპერატურის 230 გრადუს ცელსიუსამდე შემცირებას. შედეგად წარმოიქმნებიან P₂, P₃ და PH₃ ნაწილაკები [91].



დისოციაციის რეაქციის აქტივაციის ენერგია მცირდება 154 კჯ დან 38,9კჯ მდე და როდესაც წყალბადის ატომების კონცენტრაცია შეადგენს 10¹⁵სმ⁻³-ს, InP იშლება 230°C ტემპერატურაზე. ჩვენს რეაქტორში, რომლის მოცულობა იყო 0.7 ლ N₂H₄ მოლეკულების კონცენტრაცია 10 ტორ პარციალურ წნევაზე შეადგენდა 4,8x10¹⁷. ჰიდრაზინის ასეთი რაოდენობა საკმარისია წყალბადის ატომების ლიტერატურაში მოყვანილი კონცენტრაციის მისაღწევად. სწორედ ეს გახლავთ ჩვენს ცდებში InP-ს დისოციაციის ტემპერატურის შემცირების მიზეზი.

ინდიუმის გადატანა ფუძემშრეზე ხორციელდება შემდენგაირად: In-ის ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტებთან ურთიერთქმედებისას წარმოიქმნება ინდიუმის აქროლადი სუბოქსიდი In₂O, რომელიც ფოსფორის ორთქლთან ერთად მიემართება ფუძემშრესკენ, სადაც ხდება მათი სინთეზი და შედეგად იზრდება ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულები.

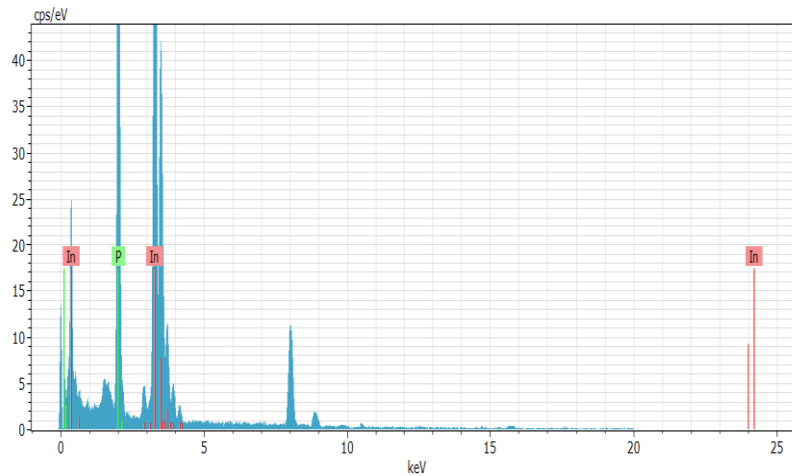
როგორც კვლევებმა გვიჩვენა რეაქციის პარამეტრები, ფუძემშრის მასალა და დაფენის ტემპერატურა გადამწყვეტ როლს თამაშობენ InP-ს ნანომავთულების მორფოლოგიასა და ფაზის ერთგვაროვნებაზე. მაგალითად: მინის ფუძემშრის შემხვევაში ვღებულობთ InP და In ფაზათა კომბინაციას, ხოლო სილიციუმის ფუძემშრის შემთხვევაში კი მხოლოდ სუფთა InP-ს ფაზა გვაქვს, რომელსაც თუთიის კუბური კრისტალური სტრუქტურა გააჩნია. ნახ.21-ზე მოყვანილია 440°C-ზე გაზრდილი InP-ის ნანომავთულების (რემ) სურათი და რენტგენული სპექტრი, რომელმაც გვიჩვენა, რომ ნანომავთულების სტრუქტურა მოცულობითი InP-ს მსგავსია და ის ZnS-ის ანუ თუთიის სულფიდის კუბური ტიპისაა.



ნახ 21. 440°C-ზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (რემ) სურათი და რენტგენული სპექტრი. ნანომავთულებს გააჩნიათ მოცულობითი InP-ს ანალოგიური თუთიის სულფიდის კუბური (ZnS) სტრუქტურა.

EDX ანალიზმა გვიჩვენა რომ ნანომავთულში ჟანგბადის კონცენტრაცია (რომლის პიკიც 5 ევ-ზე უნდა ვლინდებოდეს) ფონის

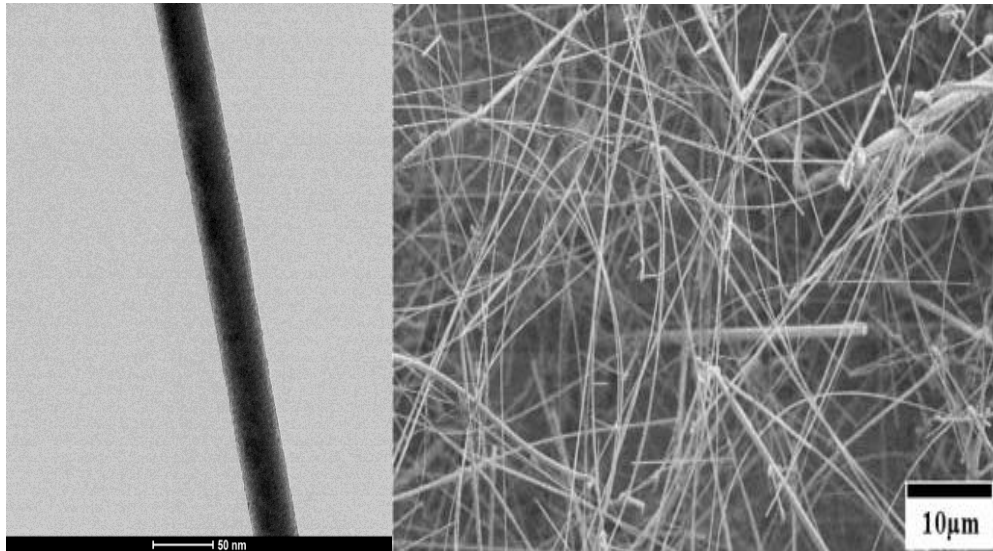
დონეზეა (ნახ.22), რაც იმას ადასტურებს რომ ჰიდრაზინში 3 მოლ% წყლის შემცველობა ხელს არ უშლის სუფთა, უჟანგბადო InP-ს ნანომავთულების ზრდას. ჟანგბადის კონცენტრაცია თავის მხრივ ხელს უწყობს არასტაბილური ინდიუმის სუბოქსიდის (In₂O) მოლეკულების წარმოქმნას რაც InP-ის ნანომავთულების ზრდის წინაპროდუქტს წარმოადგენს.



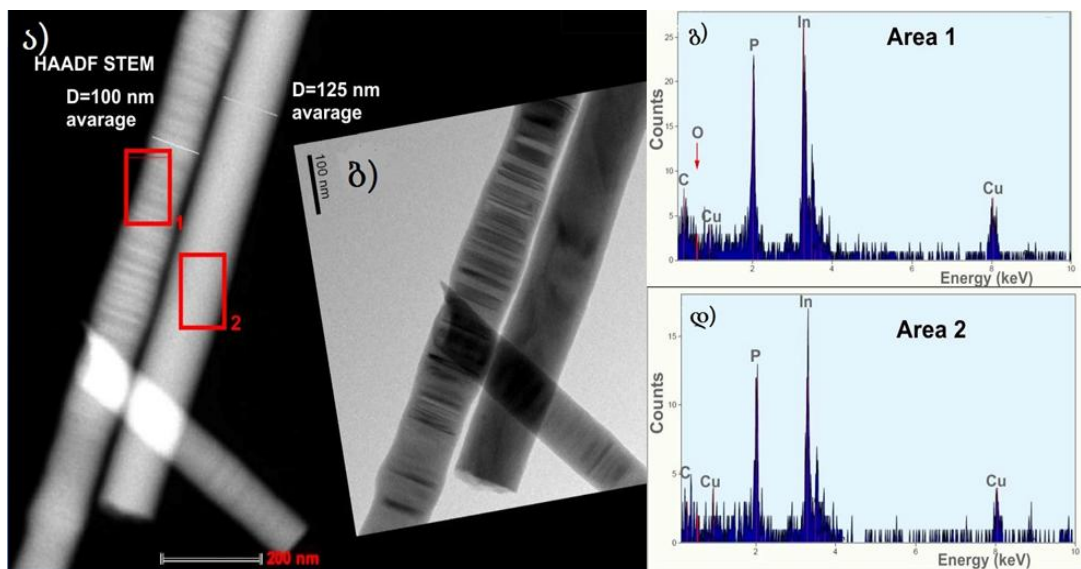
ნახ. 22. InP-ს ნანომავთულის EDX სპექტრი.

ფუძემდრის ტემპერატურა დიდ გავლენას ახდენს InP-ს ნანომავთულების მორფოლოგიასა და კრისტალურ სტრუქტურაზე. შესაძარებლად ავიღეთ ფუძემდრის ორი ტემპერატურული რეჟიმი და მოვახდინეთ მიღებული ნანომავთულების ანალიზი. 440 °C ტემპერატურაზე InP-ს ნანომავთულების დიამეტრი შეადგენდა <40 ნმ-ს, ხოლო სიგრძე >80 მკმ.

ნახ. 23-ზე მოყვანილია 440 °C ტემპერატურაზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (ტემ) და (რემ) სურათები. ნანომავთულებზე კატალიზატორის წვეთების არ არსებობა მეტყველებს იმაზე, რომ ზრდა მიმდინარეობდა ორთქლი-მყარი (ომ) მექანიზმით.



ნახ. 23. 440 °C ტემპურატურაზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (ტემ) და (რემ) სურათები.



ნახ. 24. InP ნანომავთულების ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპიული სურათები. (ა) 1 სეგმენტი InP ნანომავთული სტრუქტურული დეფექტებით, ორეულებით. 2 სეგმენტი სუფთა InP-ს ნანომავთული. (გ,დ) 1 და 2 სეგმენტების ელემენტური EDX ანალიზის სპექტრები.

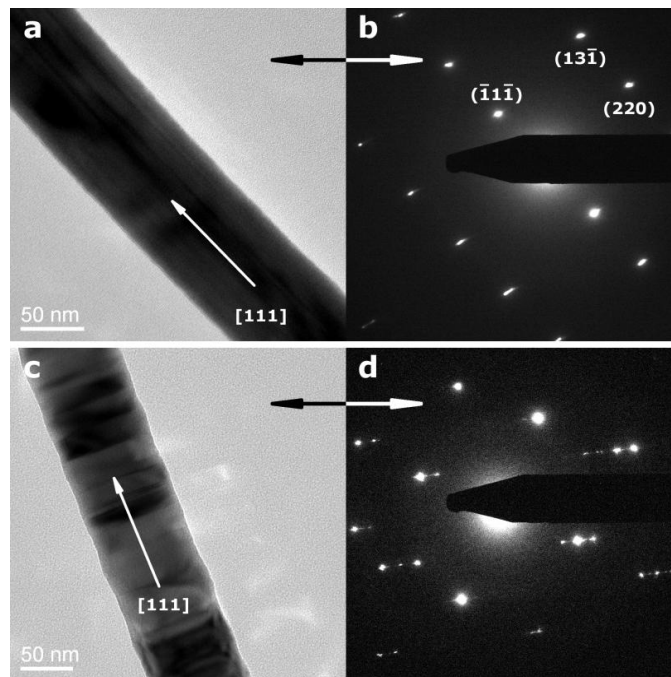
440°C ტემპერატურაზე გაზრდილი ნანომავთულების ტრანსმისიულ ელექტრონულ მიკროსკოპიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ერთ პროცესში იზრდება ორი სხვადასხვა ტიპის ნანომავთულები: 1) იზრდება ZnS-ის სტრუქტურის მსგავსი კუბური სტრუქტურის InP ნანომავთულები. 2) მეორე ტიპის InP-ს ნანომავთულები შეიცავენ სტრუქტურულ დეფექტებს, ე.წ. ორეულებს. ასეთი ორეულები ხშირად წარმოიქმნება ინდიუმის ფოსფიდში. ის შედგება სიბრტყეებისგან, რომლებიც სარკულ ანარეკლებს წარმოადგენენ და ასეთი ანარეკლების წარმოქმნას ძალიან მცირე ენერგია, მილი ელექტრონვოლტები სჭირდება. ნახ.24-ზე ნაჩვენებია ორი ნანომავთულის (ტემ) სურათი. (ა) სურათი გადაღებულია ელექტრონთა დიდი გაზნევის კუთხითა და წრიული დეტექტორით რასტრულ რეჟიმში, (ე.წ. High Angle Anular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) რაც ზრდის სტრუქტურისადმი მგრძობიარობას.

(ბ) სურათი ჩვეულებრივი ტემ სურათია. ვხედავთ, რომ მარცხენა ნანომავთულში უამრავი ორეულია, ხოლო მარჯვენაში არც ერთი არ ფიქსირდება, იმისდამიუხედავად, რომ ორივე ერთ პროცესშია სინთეზირებული. ჩვენ შევამჩნიეთ, რომ თუ ერთი ორეული მაინც გაჩნდა ნანომავთულში, მერე ჩნდება სულ ორეულები, მაგრამ თუ არ გაჩნდა, მაშინ საერთოდ არ ჩნდება.

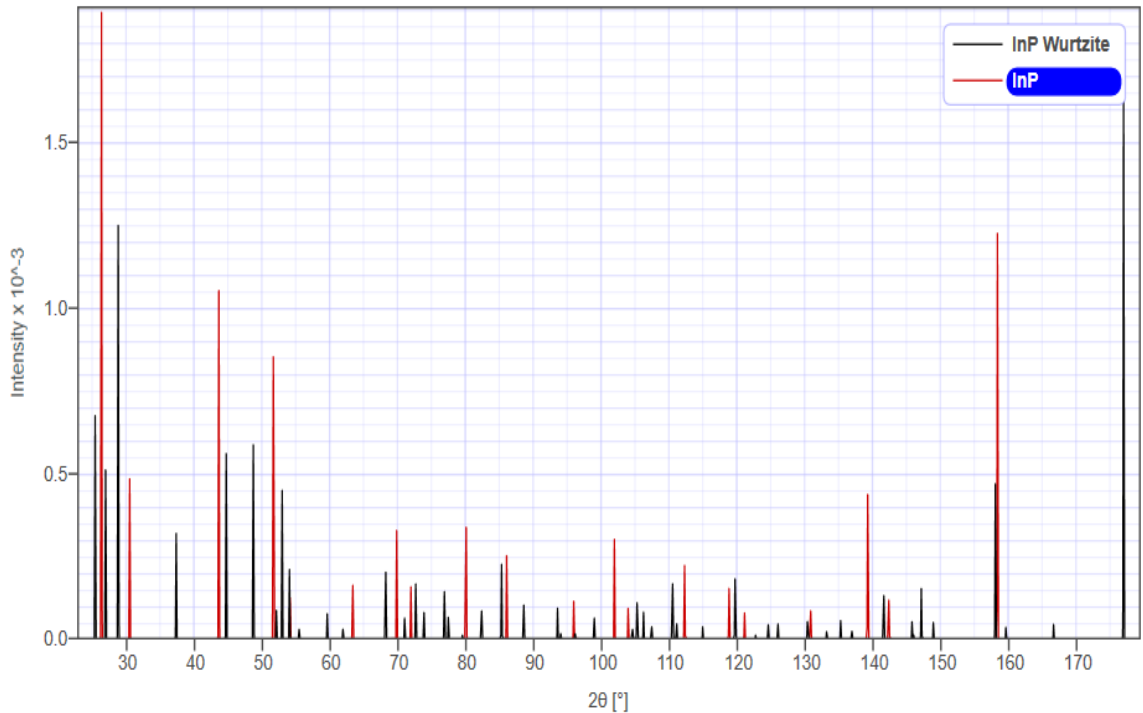
ელემენტურმა EDX ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ორივე ნანომავთული ინდიუმის ფოსფიდია და მათ შედგენილობაში შესამჩნევი განსხვავება არ არის. ნახ.24-ზე (გ) სპექტრი შეესაბამება ორეულებიან ნანომავთულს, ხოლო (დ) უდეფექტო InP-ს ნანომავთულს. ყველაზე მნიშვნელოვანი არის ის ფაქტი, რომ არ ხდება ოქსიდის და ნიტრიდის ფორმირება. სავარაუდოდ 440 °C ტემპერატურა არ არის საკმარისი InN-ის ჩამოსაყალიბებლად. ოქსიდის წარმოქმნისთვის საჭირო ჟანგბადის რაოდენობას ამცირებს წყალბადის ატომები, რომლებიც ჰიდრაზინის დაშლის შედეგად წარმოიქმნებიან.

აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ ორივე ტიპის ნანომავთულები [111] მიმართულებით იზრდება. ნახ.25(a)-ზე მოყვანილია InP-ს უდეფექტო

ნანომავთულის (ტემ) სურათი და მისი შესაბამისი დიფრაქციული სურათი ნახ.25(b), სადაც (111) სიბრტყეთა შორის მანძილი შეადგენს $d_{111}=0.340$ ნმ, რაც სრულიად ემთხვევა ლიტერატურაში არსებულ კუბური InP-ის (111) სიბრტყეთა შორის მანძილს (ცხრ.1). ნახ.25(c)-ზე, მოყვანილია ორეულებიანი InP-ს ნანომავთულის (ტემ) სურათი და შესაბამისი დიფრაქციული სურათი (ნახ.25 (d)), რომლის ანალიზმაც გვიჩვენა, რომ გვაქვს ვიურციტის სტრუქტურის სეგმენტები, რომლებიც თუთიის კუბური კრისტალური სტრუქტურის მქონე სეგმენტებს შორის არიან მოთავსებული. წარმოქმნილი ორეულების მიმართულება ერთმანეთისგან 39° -ით არის შეცვლილი, რის გამოც ნანომავთულებს არაწრფივი კედლები აქვთ.



ნახ. 25. 440°C ტემპერატურაზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (ტემ) სურათები და მათი შესაბამისი დიფრაქციული სურათები. (a,b) InP-ს (ტემ) და დიფრაქციული სურათები ორეულების გარეშე. (c,d) ორეულებიანი InP-ს (ტემ) და დიფრაქციული სურათები.

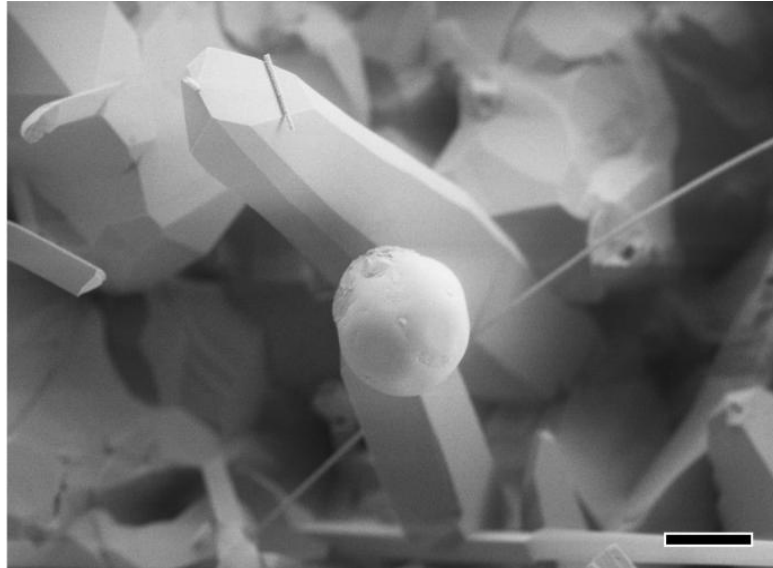


No.	h	k	l	d [Å]	2θ	Intensity	I/I _{max}	m	N	Lp
00001	1	1	1	3.38830	26.2795	2.0158E+2	100.00%	8	3	8.962
00002	0	0	2	2.93435	30.4362	5.1787E+1	25.69%	6	4	6.555
00003	0	2	2	2.07490	43.5821	1.1199E+2	55.55%	12	8	2.979
00004	1	1	3	1.76948	51.6084	9.0831E+1	45.06%	24	11	2.031
00005	2	2	2	1.69415	54.0853	1.3752E+1	6.82%	8	12	1.825
00006	0	0	4	1.46718	63.3349	1.7693E+1	8.78%	6	16	1.280
00007	1	3	3	1.34637	69.7926	3.5576E+1	17.65%	24	19	1.042
00008	0	2	4	1.31228	71.8824	1.6898E+1	8.38%	24	20	0.983
00009	2	2	4	1.19794	80.0283	3.6029E+1	17.87%	24	24	0.813
00010	3	3	3	1.12943	85.9971	6.8302E+0	3.39%	8	27	0.739
00011	1	1	5	1.12943	85.9971	2.0491E+1	10.16%	24	27	0.739

ცხრილი 1. კუბური InP-ს სიბრტყეთა შორის მანძილების და შესაბამისი ინდექსების მნიშვნელობები (Crystal Maker 10.2)

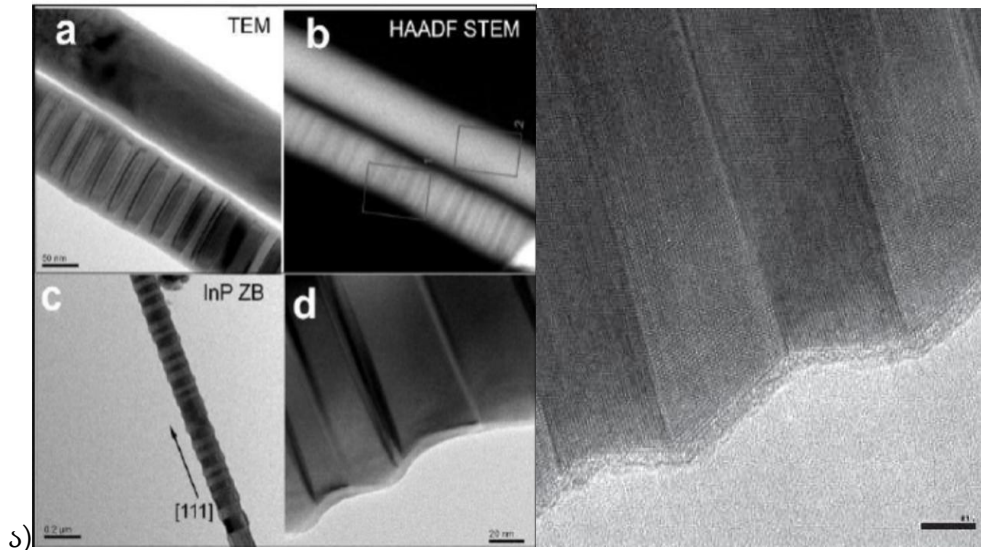
რადიკალურად განსხვავებული შედეგი მივიღეთ როდესაც ფუძემშრის ტემპერატურა გავზარდეთ 540°C-მდე. ნახ.26-ზე მოყვანილია 540 °C ტემპერატურაზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (რემ) სურათი. ტემპერატურის მომატების შედეგად სინთეზირებული ნანომავთულები გამოირჩეოდნენ შედარებით დიდი, რამოდენიმე მიკრომეტრის ზომის დიამეტრით. განსაკუთრებით დიდი ყურადღება მიიპყრო იმ ფაქტმა, რომ

ნანომავთულებს გააჩნდათ კატალიზატორის წვეთები, რაც მიუთითებს იმაზე, რომ შეიცვალა ზრდის მექანიზმიც, ორთქლი-მყარი (ომ)-დან ორთქლი-სითხე-მყარი (ოსმ)-მდე.

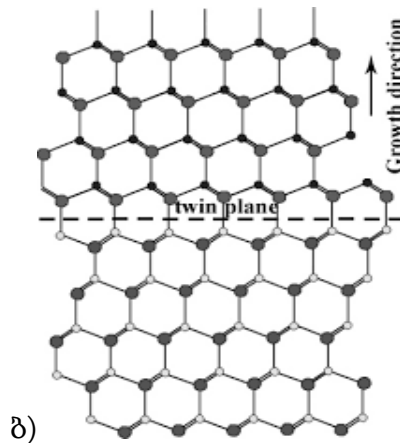


ნახ. 26. 540 °C ტემპურატურაზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (რემ) სურათი. (სამასშტაბო ხაზი = 2 μm)

აღსანიშნავია, რომ ზოგიერთ ნანომავთულში შეიმჩვენოდა თანაბრად განლაგებული ორეულების გაჩენა. ნახ.27 (ა)-ზე მოყვანილია თუთიის სულფიდის კუბური სტრუქტურის InP-ს ნანომავთულები ორეულების შედარებით თანაბარი განაწილებით. ანუ ჯერ იზრდება ნორმალური თუთიის სულფიდის კუბური მესერი, ხოლო შემდეგ მისი სარკული ორიენტაციის მესერი.



ა)

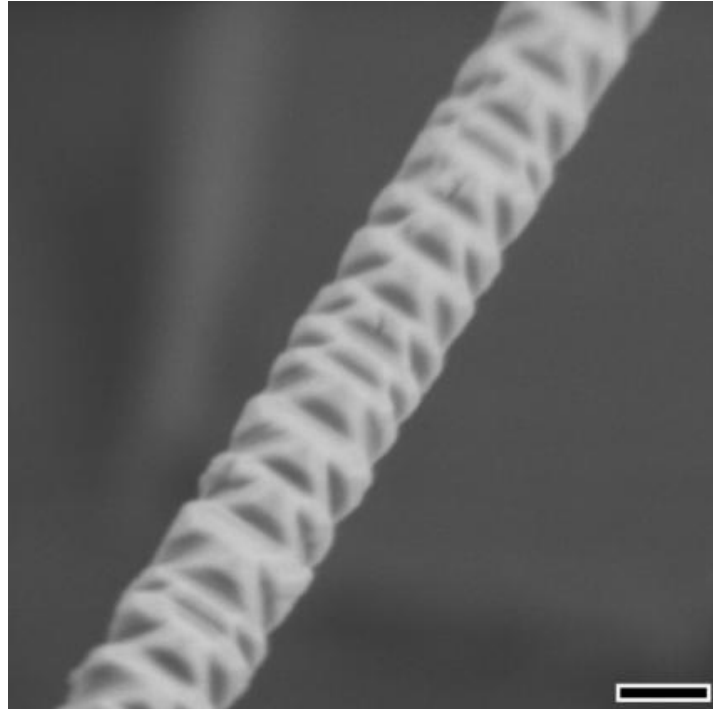


ბ)

ნახ. 27. ორეულების გაჩენით გამოწვეული მორფოლოგიური ცვლილებები InP-ს ნანომავთულებში (D.Jishiashvili et al., Materials, 2013)

ნახ.27 ბ)-ზე ზედა სიბრტყე ქვედა სიბრტყის სარკულ ანაბეჭდს წარმოადგენს, ანუ ატომალურ დონეზე ჩანს, რომ სამი ატომური ფენა ერთი მიმართულებით იზრდება, შემდეგ ოთხი ფენა სხვაგვარად, პირველი სამი ფენის სარკულად იზრდება. შემდეგ შეიძლება ისევ ქვედა სიბრტყის მორფოლოგიას დაუბრუნდეს, რადგან InP-ში ასეთი სარკული ორეულების წარმოქმნის ენერგია ძალიან მცირეა და პატარა თერმულ ფლუქტუაციას ორეულის წარმოქმნა შეუძლია. იგივე სხვა მკვლევარებთანაცაა აღწერილი [92]. ორეულების ინტენსიური და გარკვეული ფიქსირებული

პერიოდულობით წარმოქმნას შეუძლია შექმნას ე.წ. რომბულად დეკორირებული InP-ს ნანომავთულები.



ნახ. 28. რომბულად დეკორირებული InP-ს ნანომავთულის (რემ) სურათი.
(სამასშტაბო ხაზი = 200 ნმ)

ნახ.28-ზე ნაჩვენებია რომბულად დეკორირებული თუთიის სულფიდის კუბური სტრუქტურის მქონე InP-ს ნანომავთული, რომლის გაზრდა მინის ფუძეში რეზე 540°C ტემპერატურაზე მიმდინარეობდა. ასეთი მორფოლოგიის მქონე ნანომავთულები განსაკუთრებულ ინტერესს იმსახურებენ ოპტოელექტრონული ხელსაწყოების შესაქმნელად, რადგან მათ გააჩნიათ უნიკალური სტრუქტურული და ოპტიკური თვისებები, მაგალითად ლიტერატურის მიხედვით მათ ლუმინესცენციის გაუმჯობესებული გამოსავალი აქვთ, სტრუქტურაში წარმოქმნილი მექანიკური დაძაბულობების გამო [93, 94].

3.2 InP+Ga გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები

როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ, დღეისათვის გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურების შექმნა წარმოადგენს კვლევის დიდ ინტერესს. ისინი წარმოადგენენ საშენ მასალებს თანამედროვე ნანოტექნოლოგიური ხელსაწყოების მოწყობილობების შესაქმნელად [95-97]. გული-გარსი ნანოსტრუქტურების უნიკალური თვისებები განისაზღვრება არა მხოლოდ ზედაპირის ფართობის დომინირებით გამოწვეული კვანტური შეზღუდვებით, არამედ იმ პროცესებით, რომლებიც მიმდინარეობენ გარსის მასალაში გული/გარსი საზღვართან. გულის მასალის აკრძალული ზონის სიგანე შეგვიძლია ვარეგულიროთ მისი ზომების ცვლილების გარეშე, სასურველი შემადგენლობის გარსის შერჩევით და მისი სისქის ცვლილებით [98-101].

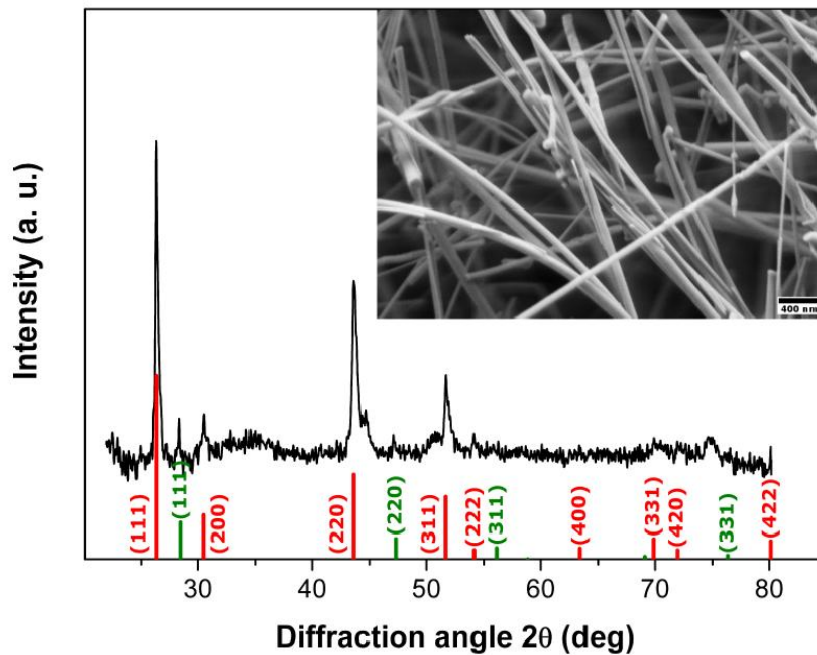
ნულგანზომილებიანი 0D გული-გარსი ნანოკრისტალები და ერთგანზომილებიანი 1D ნანოსტრუქტურები (ნანომავთულები, ნანომილაკები, ნანოძელები, ნანოსარტყელები და ა.შ.) წარმოადგენენ პერსპექტიულ ნანომასალებს მათი სხვადასხვა სფეროში და მოწყობილობებში გამოსაყენებლად. მაგალითად: გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების საფუძველზე შექმნილია ზემგრძნობიარე ტოქსიკური გაზის სენსორები [102-105]. ასევე შექმნილია სინათლის გამომსხივებელი დიოდები [106-108] და ცალკეულ ნანომავთულებზე მომუშავე ლაზერები [109].

1D ერთგანზომილებიანი გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურებში, InP-ის გულის მასალად გამოყენება ძალზედ მომგებიანია, რადგან მას გააჩნია უნიკალური ელექტრული და ოპტიკური თვისებები. ყოველივე ეს დიდ პერსპექტივებს სახავს მათი სხვადასხვა სფეროში გამოყენებისთვის, დაწყებული ტელეკომუნიკაციებიდან, დამთავრებული ბიოსამედიცინო სფეროთი. მაგალითად მაღალი ლუმინესცენტური თვისებების InP-ის ნანოსტრუქტურები შეგვიძლია გამოვიყენოთ ბიოლოგიური მარკირებისთვის

მაღალტოქსიკური CdTe-ის ნაცვლად, რომელიც დღეს ფართოდ გამოიყენება. ვინაიდან InP ადვილად იჟანგება, საჭიროა სტაბილური მასალის გარსის არსებობა რომელიც ხელს უშლის InP-ს გულის ოქსიდაციას და აუმჯობესებს მის ფოტოსტაბილურობას. აქედან გამომდინარე აქტუალური ხდება InP-ის საფუძველზე გული-გარსი ნანოსტრუქტურების ფორმირება.

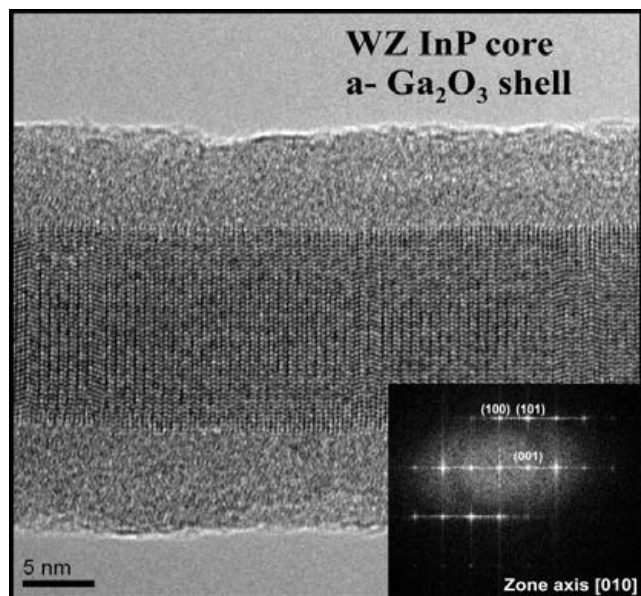
გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების მისაღებად წყაროდ გამოვიყენეთ არა სუფთა InP, არამედ 400 მკმ სისქის კრისტალურ InP-ს დავუმატეთ სუფთა გალიუმი. InP:Ga წონითი თანაფარდობა შეადგენდა 30:1. ნანომავთულების გაზრდა მიმდინარეობდა 350-425°C ტემპერატურულ ინტერვალში, 3 მოლ% წყლის შემცველ ჰიდრაზინის არეში, რომლის ნაჯერი ორთქლის წნევა შეადგენდა ~10 ტორს. რეაქტორში კომბინირებული წყაროს გახურებისას ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტებთან ურთიერთქმედების შედეგად ხდებოდა აქროლადი სუბოქსიდების წარმოქმნა InP და Ga-ის ზედაპირზე. ეს სუბოქსიდები სუბლიმირებდნენ სილიციუმის ფუძემშრისკენ, რომელიც წყაროდან 2სმ-ის დაშორებით მდებარეობდა. შედეგად ხდებოდა ფაზათა სეგრეგაცია და ერთგანზომილებიანი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ზრდა. აღსანიშნავია, რომ მიღებულ ნანომავთულებში არ შეიმჩვენოდა კატალიზატორის წვეთები (ნახ.29). რაც მიაჩნებოდა იმაზე, რომ ზრდა მიმდინარეობდა ორთქლი-მყარი მექანიზმით.

InP+Ga₂O₃ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ტრანსმისიულ ელექტრონულ მიკროსკოპიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ნანომავთულებს გააჩნიათ კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდის გული და ამორფული გალიუმის ოქსიდის გარსი. ნანომავთულების გულების დიამეტრი 15 ნმ-ზე მცირეა (ნახ.30), რაც InP-თვის ბორის ექსიტონის რადიუსზე პატარაა ($r_B=15$ ნმ) [110], ეს ნიშნავს იმას, რომ მასალის თვისებები ქვანტური შეზღუდვის ეფექტებით იმართება.

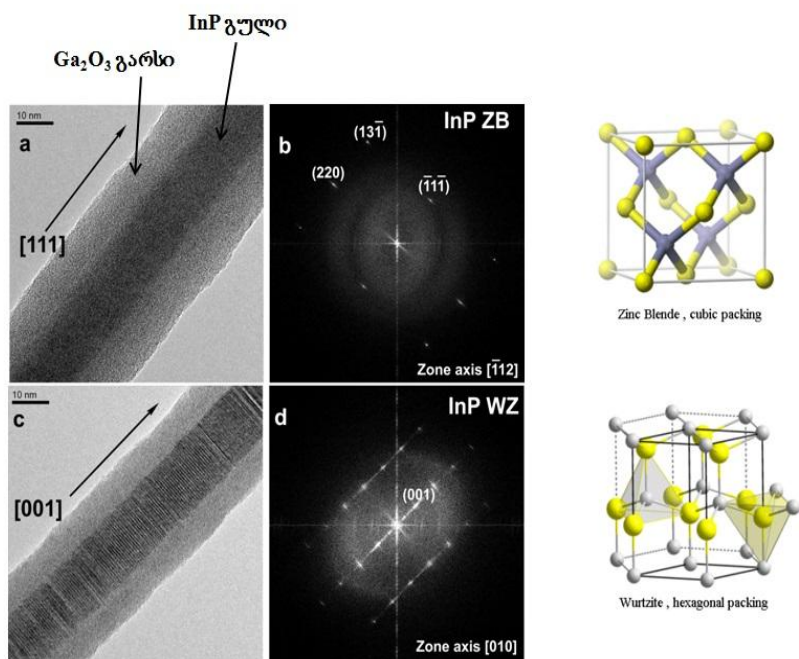


ნახ. 29. 350 °C ტემპურატურაზე მიღებული InP+Ga გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების რენტგენოფაზური ანალიზი და (რემ) სურათი. (წითელი ფერით აღნიშნულია არაორგანული კრისტალური სტრუქტურის ორიენტაციები ICSD მონაცემთა ბაზიდან 73-1983; მწვანე ფერი ეკუთვნის Si-ის ფუძემოეს)

აღსანიშნავია, რომ ასეთ სტრუქტურებში გვხვდება როგორც ZnS-ის კუბური (ნახ.31a,b), ისე ვიურციტის სტრუქტურის მქონე InP-ს ნანომავთულების გულები [111] (ნახ.31c,d). ვიურციტის ფაზა ამ მასალაში ნაკლებად სტაბილურია ვიდრე ZnS-ის კუბური ფაზა, ანუ ის მეტ ენერგიას შეიცავს. ამის მიუხედავად ოსტვალდის ფაზათა მონაცვლეობის კანონის



ნახ. 30. InP+Ga წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის მაღალი გარჩევისუნარიანობის (ტემ) სურათი.

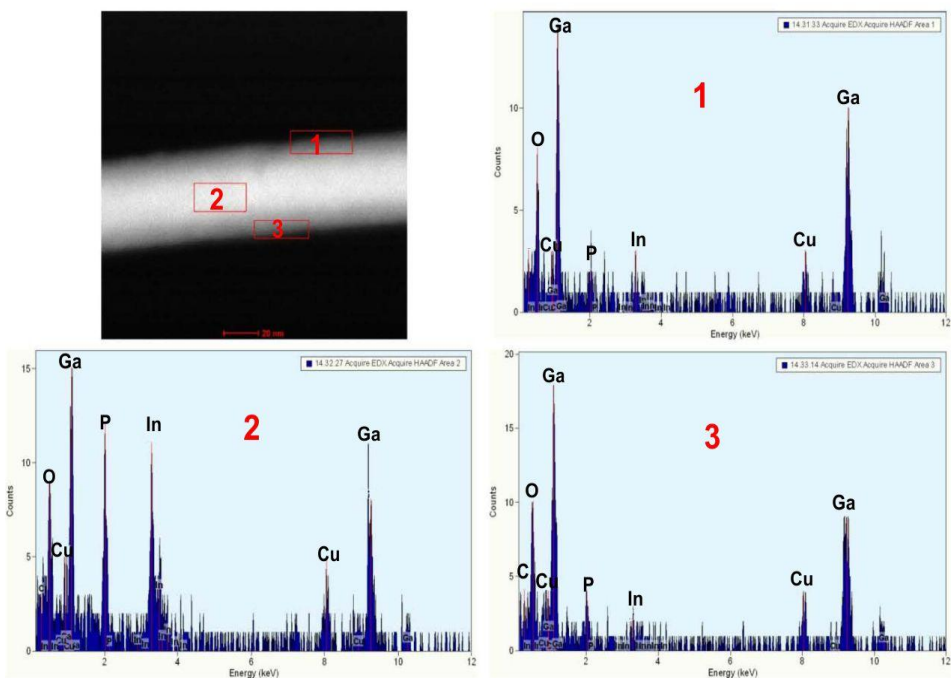
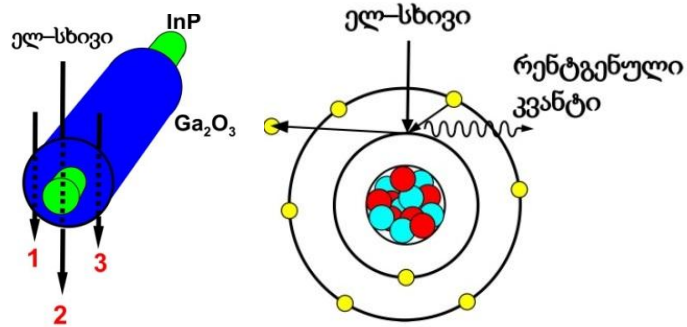


ნახ. 31. InP+Ga₂O₃ გული-გარსი ნანოსტრუქტურების ტემ სურათები და შესაბამისი ელექტრონთა დიფრაქციები

შესაბამისად, ჩანასახის შექმნის ეტაპზე შეიძლება გაჩნდეს ნაკლებად სტაბილური, მაგრამ ზრდის მეტი სიჩქარის მქონე ფაზა, რომლის სტრუქტურაც შეიძლება ზრდის მომდევნო ეტაპზეც შენარჩუნდეს. ეს განსაკუთრებით ნანომასალებს ეხებათ.

გავზომეთ კრისტალური InP-ს გულების სიბრტყეთა შორის მანძილები, რომლებიც აბსოლუტურად შეესაბამებოდა ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებს. ანუ არ დაფიქსირებულა მესერის პარამეტრის შემცირება, რაც გულში Ga-ის გარკვეული რაოდენობის არსებობით შეიძლება გამოწვეულიყო [112]. ნანომავთულების გულები Ga-ს არ შეიცავდნენ, მიუხედავად იმისა, რომ 400°C ტემპერატურაზე მისი ნაჯერი ორთქლის წნევა 10^{-8} ტორს შეადგენდა. შემადგენლობის ანალიზი ჩატარდა მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივების (EDX) მეთოდით. კერძოდ, მიკროსკოპის ელექტრონული სხივი მართკუთხა რასტრით განჭოლავს მარტო გარსს ან გარსს გულს და ისევ გარსს. შემადგენელ ატომებში აღიძვრება ელექტრონული გადასვლები და გამოსხივდება რენტგენული კვანტი. მისი ენერგიის ანალიზი შემადგენლობას გვაძლევს (ნახ.30).

ნახ.32-ზე წარმოდგენილია InP+Ga₂O₃ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების შედგენილობის ანალიზი. პირველ და მესამე არეში გადაღებული სპექტრები აღწერენ გარსის შემადგენლობას, და ის გალიუმის ოქსიდს შეესაბამება. მეორე არეში კი სიგნალი მოდიოდა როგორც გარსებიდან, ისე გულიდან. ამიტომ გალიუმისა და ჟანგბადის პიკებთან ერთად ვხედავთ ინდიუმისა და ფოსფორის პიკებსაც.

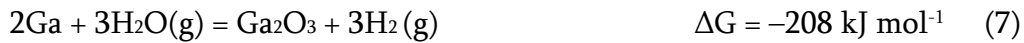


ნახ. 32. InP+Ga₂O₃ ნანომავთულების შემადგენლობის ანალიზი მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივებით

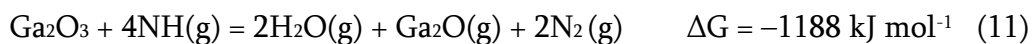
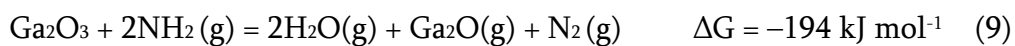
ზემოთ მოყვანილი კვლევების შედეგად დავადგინეთ, რომ InP+Ga წყაროს გამოყენებით იზრდება გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები, სადაც გული კრისტალური InP-ია, გარსი კი ამორფული Ga₂O₃. ასეთი ტიპის ნანომავთულებს გააჩნიათ უნიკალური ლითონ-დიელექტრიკ გადასასვლელი და წარმოადგენენ პერსპექტიულ მასალას შემოხვეულსაკეტიან ლითონ-დიელექტრიკ-ნახევარგამტარი (ლდნ) ტრანზისტორების შესაქმნელად.

გალიუმის გადატანა ფუბეშრეზე ორ ეტაპად მიმდინარეობს: 1) გალიუმის ზედაპირი ჯერ იჟანგება ჰიდრაზინში შემავალი წყლით ან ნარჩენი ჟანგბადით Ga₂O₃-დე (7-8 რეაქციები). 2) შემდეგ აღდგება NH რადიკალებით ან წყალბადით, აქროლად Ga₂O-დე (9-10 რეაქციები).

1 ეტაპი:



2 ეტაპი:



გალიუმთან ერთად წყაროში გვაქვს InP-ც მაგრამ მისი გადატანა ფუბეშრეზე ზემოთ აღვწერეთ. გალიუმის სუბოქსიდი Ga₂O მიემართება ფუბეშრისკენ ინდიუმის სუბოქსიდთან, In₂O-თან ერთად, შემდეგ ისინი რეაგირებენ ფოსფორის შემცველ წინაპროდუქტებთან თერმო-ქიმიური რეაქციებით, რომლებიც ქვემოთაა მოყვანილი. შედეგად ხდება ფაზათა სეგრეგაცია და იზრდება InP+Ga₂O₃-ის გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები.

ჩვენ შევისწავლეთ ის სავარაუდო თერმო-ქიმიური რეაქციები რომლებიც შეიძლება მიმდინარეობდნენ InP+Ga₂O₃ ნანომავთულების ფორმირებისას Ga₂O-ის , In₂O-ის, აგრეთვე ჰიდრაზინისა და InP-ს პიროლიზური დაშლის წინაპროდუქტების მონაწილეობით:

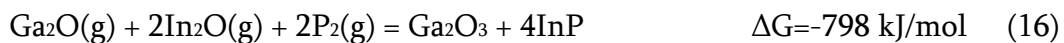
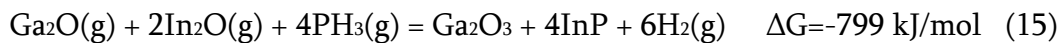
რეაქციები, რომლებიც NH₃, NH₂ და NH წინაპროდუქტებიდან GaN-ის ფაზის მიღებას იწვევენ:



რეაქციები, რომლებიც Ga_2O_3 -ის ფაზის მიღებას იწვევენ:



ქიმიური რეაქციები, რომლებიც InP -ს და Ga_2O_3 -ის ფაზების სპონტანურ სეგრეგაციასა და გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის ჩამოყალიბებას იწვევენ.

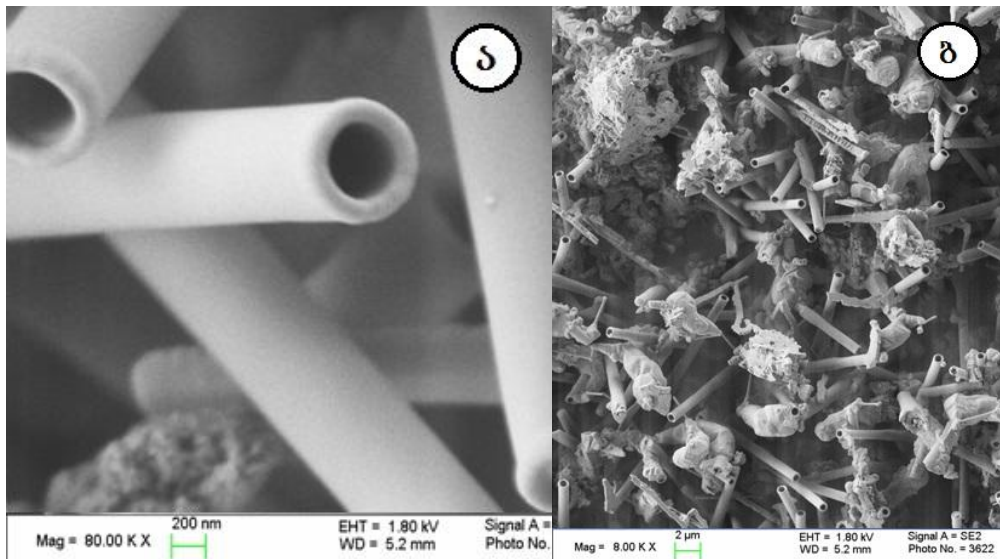


როგორც ვხედავთ (15; 16; 17) რეაქციებს გააჩნიათ ძალიან დიდი უაროფითი გიბსის ენერგიები, რის შედეგადაც ეს რეაქციები სპონტანურად მიმდინარეობენ, რის შედეგადაც ვლუბულობთ ფაზათა სეგრეგაციას და ინდიუმის ფოსფიდის გულს და გალიუმის ოქსიდის გარსს. ამრიგად ფაზათა ასეთი სეგრეგაცია და გული-გარსის ტიპის სტრუქტურის ჩამოყალიბება თერმოდინამიკურად მომგებიანია [113]. სინთეზის ეს ტემპერატურა, ანუ 400 გრადუსი საკმარისია კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდის გულის ჩამოსაყალიბებლად, მაგრამ არ არის საკმარისი გალიუმის ოქსიდის დასაკრისტალეზლად და ის ამორფული სტრუქტურისაა.

ვინაიდან ჩვენ ერთდროულად გვაქვს, დამჟანგველი და ნიტრიდის წარმომქმნელი არე, ამიტომ შევაფასეთ ნიტრიდისა (12 რეაქცია) და ოქსიდის (13 და 14 რეაქციები) მიღების გიბსის ენერგიების სხვაობები. როგორც ვხედავთ გალიუმის ნიტრიდის წარმოქმნას საკმაოდ დაბალი ΔG

აქვს. ოქსიდს შედარებით მაღალი. ხოლო რაც შეეხება InP და Ga₂O₃ ფაზათა სეგრეგაციის რეაქციებს, მათ ძალიან დიდი უარყოფითი ΔG გააჩნიათ და სწორედ ასეთი სეგრეგაცია ყველაზე ალბათური.

მოგეხსენებათ, რომ ამორფული ნანომასალების მორფოლოგიური კონტროლი ძალზედ რთულ ამოცანას წარმოადგენს. მათი იზოტროპიულობის და სტრუქტურული მოუწესრიგებლობის გამო შეუძლებელი ხდება 1D ამორფული ნანოსტრუქტურების გაზრდა, გარდა იმ შემთხვევისა, როდესაც ხდება ეგრეთწოდებული შაბლონის გამოყენება ან სხვა სპეციალური მეთოდის მეშვეობით ხდება ამორფულ მასალისთვის კონკრეტული მიმართულების მიცემა [15]. გარსის ფორმირების მექანიზმის შესასწავლად, წყაროში ჩავდეთ მცირე რაოდენობის InP.



ნახ. 33 მცირე რაოდენობის InP-ს შემცველობის InP+Ga წყაროდან 540°C ტემპერატურაზე გაზრდილი ნანოსტრუქტურების (რემ) სურათები. ა) მაღალი გადიდებით, ბ) დაბალი გადიდებით.

ნახ.33-ზე ნაჩვენებია InP+Ga-ის წყაროდან 540°C ტემპურატურაზე გაზრდილი ნანოსტრუქტურების (რემ) სურათები, რომელიც შეიცავდა მცირე რაოდენობის InP-ს (InP/Ga წონითი თანაფარდობა შეადგენდა 0,6). ა) სურათზე ნაჩვენებია ნანომილაკები რომელთა ზრდა მიმდინარეობდა ორ ეტაპად: ზრდის საწყის ეტაპზე ხდებოდა გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ზრდა (17) ფაზათა სეგრეგაციის რეაქციით, სადაც გულის სახით გამოიყოფოდა კრისტალური InP, ხოლო გარსი წარმოადგენდა ამორფულ Ga₂O₃-ს. ზრდის მეორე ეტაპზე, InP-ის ამოწურვის შემდეგ Ga₂O₃-ის გარსი ნანომილაკის სახით განაგრძობდა ზრდას (14) თერმოქიმიური რეაქციით.

ნახ. 33 (ბ)- ზე ზოგიერთი მილაკი შევსებულია InP-ს გულით, მაგრამ უმეტესობა მილაკებისა გულის გარეშეა. რაც ადასტურებს იმას, რომ თავიდან ხდება გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის ზრდა, ხოლო InP-ს ამოწურვის შემდეგ გულის ზრდა წყდება. ამავე დროს რეაქტორში Ga₂O₃-ის გარსის ფორმირებისთვის საჭირო წინაპროდუქტები (Ga და O) ისევ გვაქვს, რის შედეგადაც გარსი Ga₂O₃-ის ნანომილაკის სახით განაგრძობს ზრდას.

ყოველივე ეს ადასტურებს იმას, რომ წყაროში მცირე რაოდენობის InP-ის შემთხვევაში ხდება Ga₂O₃-ის ნანომილაკების ზრდა ე.წ. შაბლონური მეთოდით, სადაც InP-ის გარშემო ხდება Ga₂O₃-ის შაბლონის ფორმირება, რომელიც ნანომილაკის სახით განაგრძობს ზრდას.

ნანომავთულების ზრდის ზემოთხსენებული მეთოდი გამოიცხავს ნანომავთულების გვერდით (ლატერალურ) ზრდას, და შესაძლებელს ხდის გავზარდოთ შაბლონის მსგავსი მორფოლოგიის ამორფული ნანოსტრუქტურები.

ანალოგიური შედეგები მივიღეთ InP+Zn წყაროს შემთხვევაშიც, სადაც წყაროში მცირე რაოდენობის InP-ის არსებობისას იგივე, შაბლონური

მექანიზმით ხდებოდა $Zn_3(PO_4)_2$ ნანომილაკების ზრდა. $Zn_3(PO_4)_2$ ნანომილაკების შაბლონური ზრდის მექანიზმი უფრო დაწვრილებით შემდეგ თავშია განხილული.

3.3 InP+Zn გული–გარსი ტიპის ნანომავთულები

პრაქტიკულად იგივე ტიპის გული–გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურები მივიღეთ InP+Zn წყაროებიდანაც. სადაც გულის სახით გამოიყოფა კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდი, ხოლო გარსის სახით თუთიის სულფატი $Zn_3(PO_4)_2$ (დიელექტრიკული მარილი), რომელიც წარმოადგენს ძალზედ საინტერესო მასალას გული-გარსი ტიპის სტრუქტურების შესაქმნელად. გარდა სხვა დანარჩენი უნიკალური თვისებებისა თუთიის სულფატი სრულიად არატოქსიკური და ადამიანისთვის სრულიად უსაფრთხო ნივთიერებაა. იგი 19-ე საუკუნიდან გამოიყენება სტომატოლოგიაში ბჟენის დასამზადებლად [114]. ვინაიდან InP ადვილად იჟანგება, საჭიროა სტაბილური მასალის გარსის არსებობა რომელიც ხელს უშლის InP-ს გულის ოქსიდაციას და აუმჯობესებს მის ფოტოსტაბილურობას. ასე, რომ ლუმინესცენციის უნარის მქონე InP-ს ასეთ ინერტულ და უვნებელ გარსში გამოხვევა ბიოლოგიური მარკერებისთვის ძალზე მომგებიანი იქნება.

InP+ $Zn_3(PO_4)_2$ გული–გარსი ტიპის ნანომავთულების მისაღებად ერთ შემთხვევაში InP+Zn-ის, ხოლო მეორეში InP+ZnO-ის წყაროებს კვარცის რეაქტორში ვახურებდით 650 °C ტემპერატურამდე, რაც სილიციუმის ფუძემდრეზე (რომელიც წყაროდან 2სმ-ის დაშორებით მდებარეობდა) გვაძლევდა 420°C -ს.

როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ InP გახურებისას იშლება, წარმოიქმნება აირადი ფოსფორი და In. ეს უკანასკნელი ურთიერთქმედებს ჰიდრაზინში

არსებულ H_2O -ს ორთქლთან, რის შედეგადაც წარმოიქმნება აქროლადი ინდიუმის სუბოქსიდი In_2O .

Zn-ის ფხვნილს გააჩნია დაბალი დნობის ტემპერატურა ($420\text{ }^{\circ}\text{C}$), რის გამოც ის ადვილად სუბლიმირებს. მისი ნაჯერი ორთქლის წნევა მაღალია დაბალ ტემპერატურებზეც (მაგ: 10^{-4} ტორ 250°C -ზე) [115]. ZnO-ს პირიქით გაცილებით მაღალი დნობის (1975°C) და დისოციაციის ტემპერატურა გააჩნია [116,117] საერთოდ ZnO-ს წყაროს შემთხვევაში აქროლადი Zn ნაწილაკების მისაღებად და შემდეგ მათი ფუძემშრეზე გადასატანად იყენებენ წყალბადს და ჰალოგენებს [118-120].

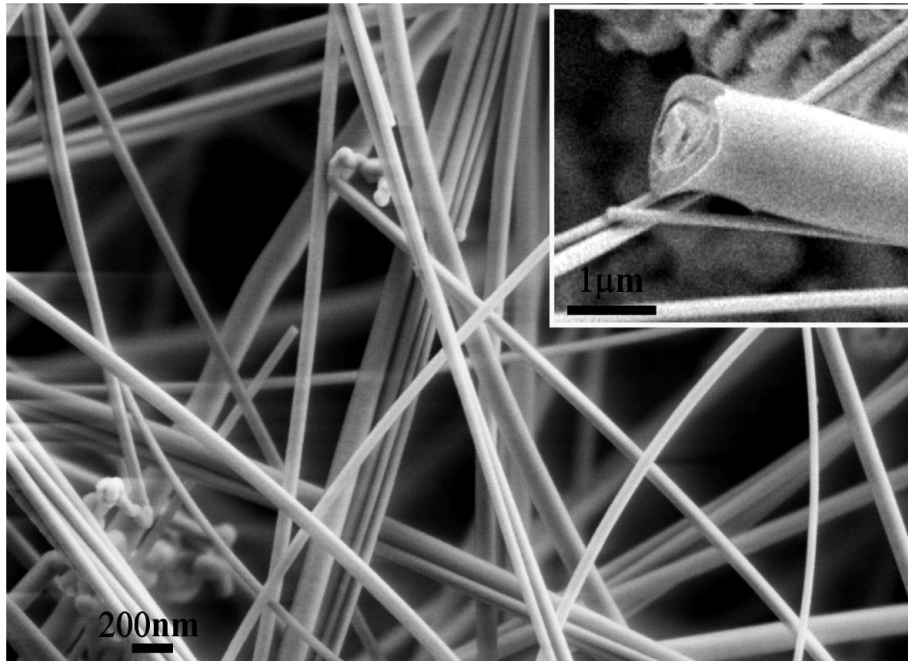
ამ დროს პროცესის არსი მდგომარეობს ZnO დან Zn-ის გამოცალკევებში და შემდეგ მის სუბლიმაციაში. მიუხედავად იმისა, რომ ეს მეთოდი გვამღევს რეაქციის ტემპერატურის შემცირების საშუალებას 1000°C -მდე [121,122], ZnO დან Zn-ის გამოცალკევების რეაქციას მაინც დადებითი გიბსის ენერგია გააჩნია.

როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ, ჰიდრაზინის დეკომპოზიციის შედეგად ატომურ და მოლეკულურ წყალბადთან ერთად წარმოიქმნება NH და NH_2 აქტიური რადიკალები [123]. სწორედ ამ რადიკალების არსებობა უწყობს ხელს ZnO-ს დეკომპოზიციის ტემპერატურის შემცირებას.



როგორც (18) რეაქციიდან ვხედავთ (რომელიც 420°C -ზე მინდინარეობდა), NH რადიკალების მეშვეობით ZnO დან Zn-ის განცალკევების რეაქციას მაღალი უარყოფითი გიბსის ენერგია გააჩნია, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ 420°C -ზე ჩვენი ტექნოლოგიით სავსებით შესაძლებელია Zn-ის ნაწილაკების მიღება. წყლის მოლეკულები, რომლებიც

(18) რეაქციის შედეგად გამოიყოფა მონაწილეობენ რეაქტორის ცივ ზონაში ოქსიდების ფორმირებაში, ან აქროლადი In_2O_3 -ების წარმოქმნაში.



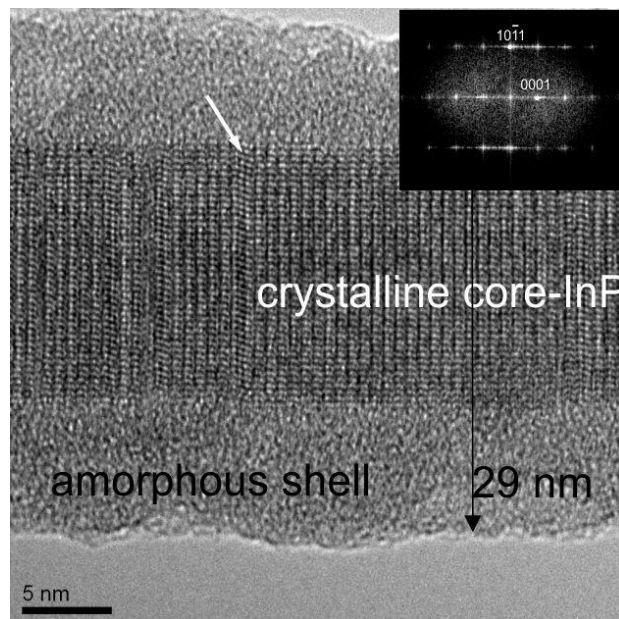
ნახ. 34. $\text{InP}+\text{Zn}$ წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულების (რემ) სურათი. (სურათზე გადიდებულ ჩანართზე გამოსახულია ნანომავთულის კვეთა).

ნახ.34-ზე ნაჩვენებია 420°C ტემპურატურაზე $\text{InP}+\text{Zn}$ -ის წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულების (რემ) სურათი. ზრდა მიმდინარეობდა Si -ის ფუძეშერზე. სურათზე გადიდებულ ჩანართზე გამოსახულია გადატეხილი ნანომავთულის კვეთა. როგორც სურათიდან ჩანს ნანომავთულებს გააჩნიათ ერთგვაროვანი დიამეტრი. მათი სიგრძე რამოდენიმე მიკრომეტრს შეადგენს, ხოლო დიამეტრი 20-40 ნმ. კატალიზატორის წვეთების არ არსებობა მიუთითებს იმაზე, რომ ზრდა მიმდინარეობდა ორთქლი-მყარი (ომ) მექანიზმით.

ნახ. 35-ზე წარმოდგენილია $\text{InP}+\text{Zn}$ -ის წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის მაღალი გარჩევისუნარიანობის მქონე ტრანსმისიულ ელექტრონული მიკროსკოპიური სურათი, რომელიც

შედგება კრისტალურ გულისა და ამორფული გარსისგან. ნანომავთულის დიამეტრი 29 ნმ-ია. კრისტალური გულის დიამეტრი კი 14 ნმ-ს შეადგენს.

სურათის ჩანართზე ნაჩვენებია კრისტალური გულის სწრაფი ფურიე გარდაქმნა. გულისკრისტალოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ იგიშეიცავს ვიურციტის სტრუქტურის InP-ს, [0001] მიმართულებით იზრდება.



ნახ. 35. InP+Zn₃(PO₄)₂ გული–გარსი ტიპის ნანომავთულის მაღალი გარჩევისუნარიანობის (ტემ) სურათი და შესაბამისი სწრაფი ფურიე გარდაქმნა FFT. (ისრით მითითებულია გულის კრისტალური სტრუქტურის დამახინჯება, გამოწვეული InP-ს კუბური სეგმენტების ჩანაცვლებით ვიურციტის სტრუქტურის InP-ს გულში)

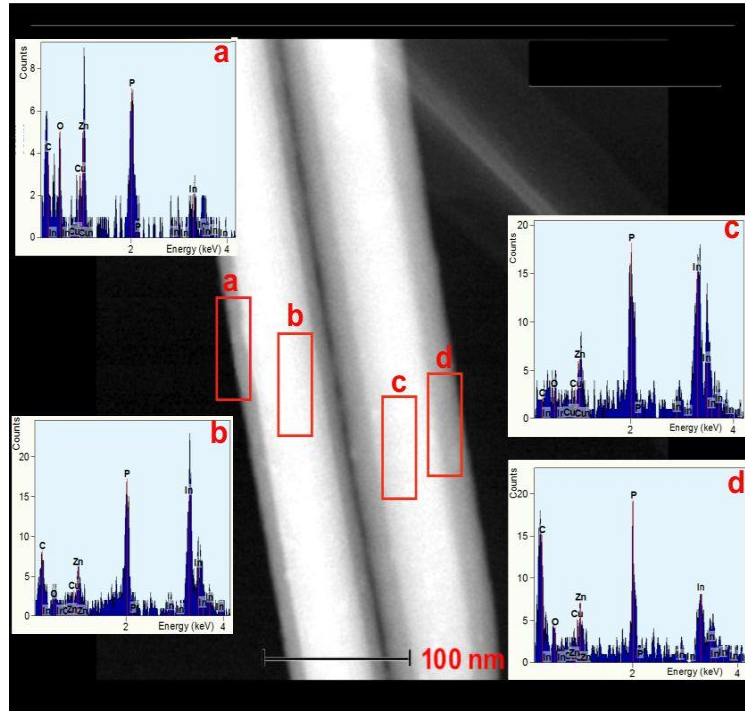
ლიტერატურიდან ცნობილია, რომ InP-ს მოცულობითი კრისტალი მხოლოდ თუთიის სულფიდის კუბური სტრუქტურისაა, მაგრამ 1D InP-ს ნანომავთულებში ხშირად გვხვდება ვიურციტის ჰექსაგონალური სტრუქტურაც. ამის მიზეზი გახლავთ ის, რომ ნანომავთულებს გააჩნიათ მაღალი ზედაპირი/მოცულობაზე თანაფარდობა, რაც ნანომავთულში ვიურციტის სტრუქტურის ჩამოყალიბებას უწყობს ხელს. ასეთ

ნანომავთულებს გააჩნიათ თუთიის სულფიდის ნანომავთულებზე დაბალი ზედაპირული ენერჯია [124,125].

A^{III}-B^V ჯგუფის ნახევარგამტარების ნანომავთულებში ხშირად შეიმჩნევა პოლიტიპიურობა [126]. ნახ.35-ზე მაღალი გარჩევისუნარიანობის (ტემ) სურათზე გამოსახული ვერტიკალური ხაზების ფორმირება ხდება ინდიუმის და ფოსფორის ატომური შრეების ტეტრაედრული ბმის შედეგად, რომლებიც მოწესრიგებულად არიან განლაგებულნი. თანმიმდევრულად განლაგებული შრეებს შორის ბმის კუთხე 60°-ით არის მობრუნებული (ე.წ A და B შრეები). თუთიის სულფიდის ტიპის InP-ში მეზობელი შრეები ერთმანეთთან იგივე მიმართულებით არიან დაკავშირებული, შემდეგ შემდეგი სამი შრე წანაცვლებულია, წარმოიქმნება ABC თანმიმდევრობის შრეები. შემდეგ იგივე მეორდება. ვიურციტის სტრუქტურაში ერთი თუთიის სულფიდის სტრუქტურის მქონე შრის ჩამატება იწვევს სტრუქტურული დეფექტების გაჩენას, რომლებიც ნახ.35-ზე თეთრი ისრით არის ნაჩვენები. ამავე სურათის ჩანართზე გამოსახული კრისტალური გულის სწრაფი ფურიე გარდაქმნა გვიჩვენებს, რომ შრეების მიმართულება [0001] -ია, რაც დეფექტების არსებობის კიდევ ერთი დამადასტურებელ ნიშანს წარმოადგენს.

გარსის ელემენტური შემადგენლობის დასადგენად გამოვიყენეთ EDS და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული მეთოდები. ნახ.36-ზე ნაჩვენებია InP+Zn₃(PO₄)₂ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების შედგენილობის EDS ანალიზის და დიდი გაბნევის კუთხითა და წრიული დეტექტორით რასტრულ რეჟიმში გადაღებული ტრანსმისიული ელექტრონულ მიკროსკოპიული სურათები. (ე.წ.High Angle Annular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy HAADF STEM). წითელი მართკუთხა მარკერებით მონიშნულია ის ადგილები საიდანაც ხდებოდა EDS სიგნალების დაფიქსირება. (a) და (d) შეესაბამება გარსის შემადგენლობას, ხოლო (b) და (c) გვამღევეს ინფორმაციას ნანომავთულის გულის შემადგენლობაზე. შემადგენლობის ანალიზიდან ნათლად ჩანს, რომ გულში

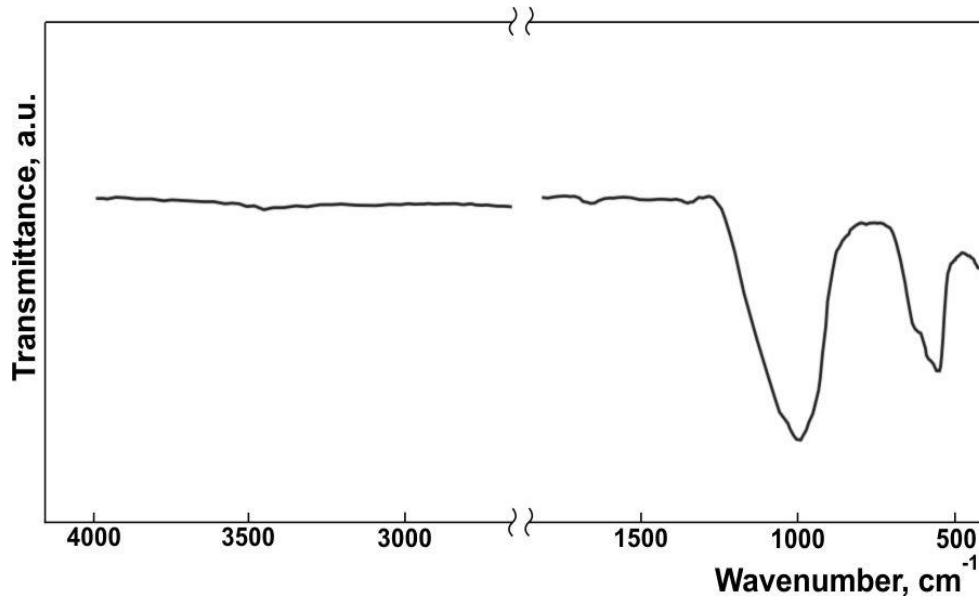
In-ის კონცენტრაცია გაცილებით მეტია გარსში არსებული In-ის კონცენტრაციაზე. აგრეთვე უდაოა ის ფაქტიც, რომ In, P, და Zn ნანომავთულების მთავარი შემადგენელი ელემენტებია.



ნახ. 36. InP+Zn წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების HAADF ტემ სურათი და (a, b, c, d) მონიშნული ადგილების შემადგენლობის EDS ანალიზი.

(b) და (c) არეებში სიგნალი მოდიოდა როგორც გულიდან, ასევე ელექტრონების სხივი განჭოლავდა გარსებსაც. ამიტომ ინდიუმის და ფოსფორის პიკებთან ერთად ვხედავთ თუთიის პიკებსაც.

გარსის მასალის გამოსაკვლევად გამოვიყენეთ ინფრაწითელი სპექტროსკოპია. ამისათვის ნანომავთულები ავფხიკეთ სილიციუმის ზედაპირიდან, შემდეგ შევურიეთ კალიბრომი ფხვნილი და ჩავწნებთ სპეციალურ კაფსულაში. ნახ.37-ზე ნაჩვენებია InP+Zn წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულების ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული ანალიზის სურათი.

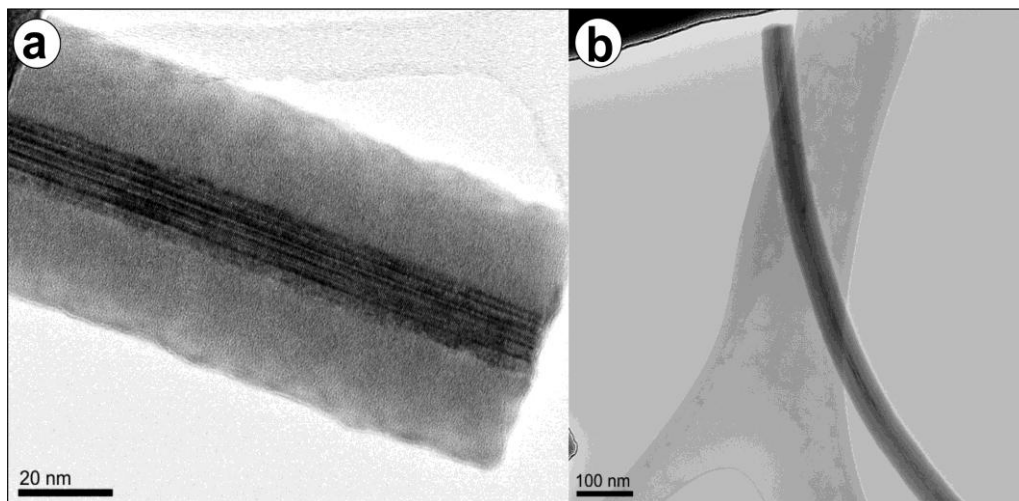


ნახ. 37. InP+Zn წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული ანალიზი

ანალიზმა გვიჩვენა, რომ გარსი შედგება ამორფული თუთიის სულფატისგან $Zn_3(PO_4)_2$ [127,128,129]. ფართო შთანთქმის პიკები, რომლებიც ~ 1000 და ~ 550 cm^{-1} -ზე ვლინდება მიეკუთვნება $Zn_3(PO_4)_2$ ჯგუფს. პიკების გაფართოვება მიუთითებს იმაზე, რომ გარსის მასალა ამორფული სტრუქტურისაა. ~ 1650 და ~ 3425 cm^{-1} პიკების არ არსებობა, რომლებიც -OH-ს მიეკუთვნება მიუთითებს იმაზე, რომ არ მოხდა $Zn_3(PO_4)_2$ -ის გარსის ჰიდრატაცია [130,131].

როგორც ჩვენმა კვლევებმა გვიჩვენეს, In+Zn წყაროს გამოყენების შემთხვევაში იზრდება გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები, სადაც გული კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდია, ხოლო გარსი ამორფული თუთიის ფოსფატი ($Zn_3(PO_4)_2$).

აბსოლუტურად იდენტური სტრუქტურის და შემადგენლობის მქონე ნანომავთულები მივიღეთ როდესაც წყაროში Zn ჩავანაცვლეთ ZnO-ით. განსხვავება ის გახლდათ, რომ ZnO-ს შემთხვევაში გაიზარდა გარსის სისქე.



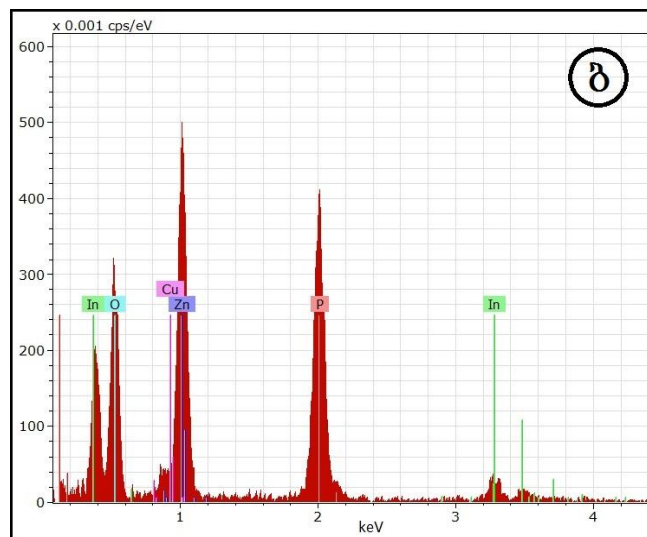
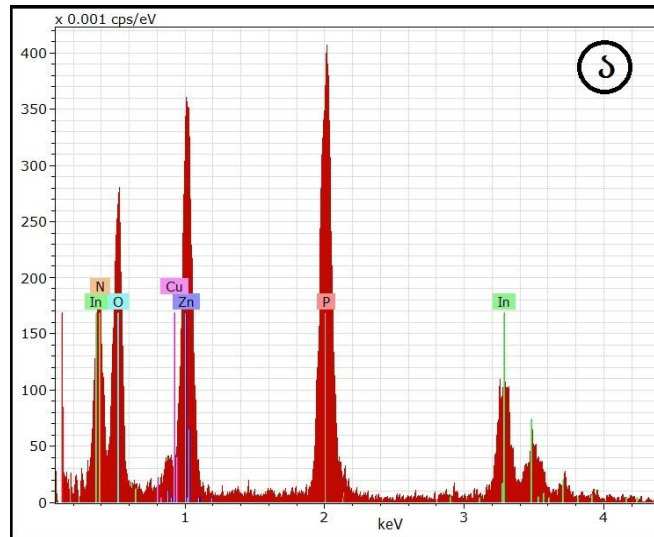
ნახ. 38. InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი InP-Zn₃(PO₄)₂ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების a) მაღალი გარჩევისუნარიანობის (ტემ) და b) (ტემ)სურათები.

ნახ.38-ზე ნაჩვენებია 420°C ტემპერატურაზე InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულის (a) მაღალი გარჩევისუნარიანობის და (b) ჩვეულებრივი (ტემ) სურათები. როგორც ვხედავთ გარსის სისქე InP+Zn წყაროდან გაზრდილ ნანომავთულებთან შედარებით (ნახ.35) გაზრდილია 2.8-ჯერ. ამავდროულად ნანომავთულების გულების დიამეტრები ნახ.38 და ნახ.35-ზე აბსოლუტურად იდენტურია და შეადგენს ~14 ნმ-ს.

გარსის სისქის ასეთი მკვეთრი მომატება შეიძლება აიხსნას ჰიდრაზინის ორთქლში ZnO-ს აღდგენის რეაქციების მაღალი ეფექტურობით. გარდა ამისა, ამ რეაქციების შედეგად წარმოიქმნება წყლის მოლეკულები, რაც ზრდის ჟანგბადის შემცველ Zn₃(PO₄)₂-ის ფორმირებას და შესაბამისად იწვევს გარსის სისქის გაზრდას. ჩვენმა წინამდებარე შედეგებმა გვიჩვენა, რომ Zn₃(PO₄)₂-ის გარსის სისქე შეგვიძლია ვარეგულიროთ InP+Zn წყაროში კონტროლირებული რაოდენობის ZnO-ს ფხვნილის დამატებით.

InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ელემენტურმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ წყაროში Zn-ის ZnO-ით ჩანაცვლებით ნანომავთულების შემადგენლობა არ იცვლება. ნახ.

39-ზე მოყვანილია InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ელემენტური EDS ანალიზის სპექტრები. (ა) სურათზე

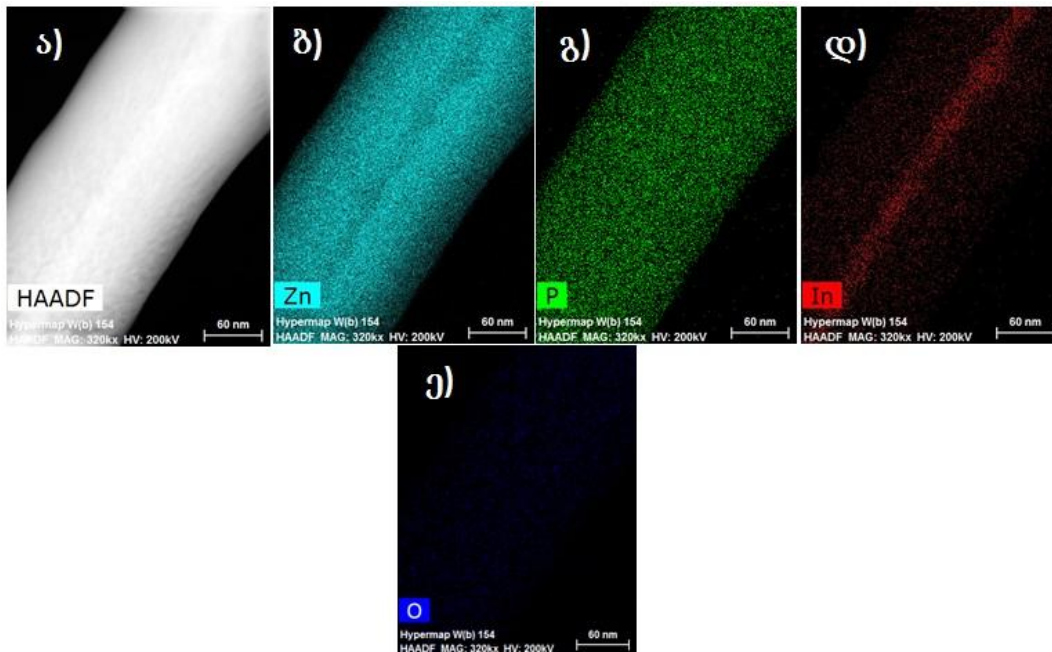


ნახ. 39. InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი InP–Zn₃(PO₄)₂ გული–გარსი ტიპის ნანომავთულების შემადგენლობის EDS ანალიზი. (ა) გული, (ბ) გარსი.

ნაჩვენებია გულის ელემენტური ანალიზის სპექტრი, ხოლო (ბ) სურათი აღწერს გარსის ელემენტურ შემადგენლობას. როგორც (ა) სურათიდან ჩანს, გულში In-ის და ფოსფორის პიკებთან ერთად გვაქვს Zn-ის და ჟანგბადის პიკებიც, რაც აიხსნება იმით, რომ ელექტრონების სხივი განჭოლავდა ჯერ

გარსს, შემდეგ გულს და შემდეგ ისევ გარსს, ანუ სიგნალი მოდიოდა როგორც გარსებიდან, ისე გულიდან. (ბ) სურათზე In-ის პიკი ფონის დონეზეა, რაც ადასტურებს იმას, რომ გარსში ინდიუმი არ გვაქვს.

ნახ.40-ზე ნაჩვენებია InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულის ელემენტთა განაწილების რუკა. ა) სურათზე ნაჩვენებია InP+Zn₃(PO₄)₂ ნანომავთულის დიდი გაბნევის კუთხითა და წრიული დეტექტორით რასტრულ რეჟიმში გადაღებული სურათი (ე.წ. High Angle Anular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy HAADF STEM).



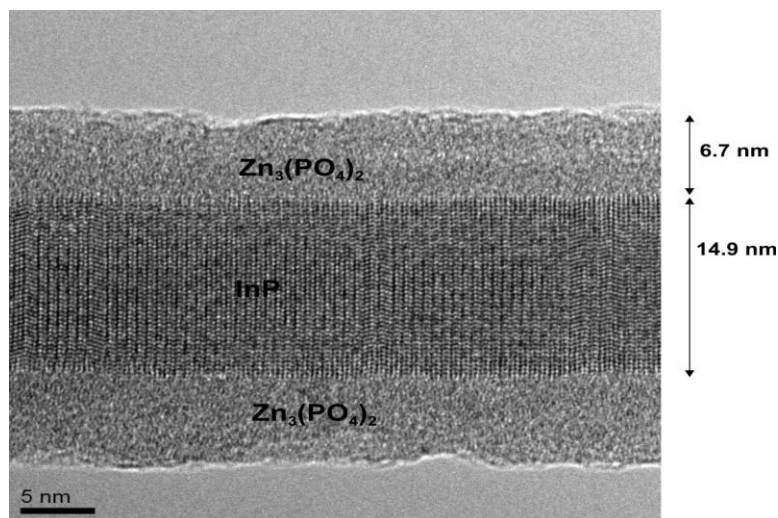
ნახ. 40. InP+ZnO წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულის ელემენტთა განაწილების რუკა. ა) InP+Zn₃(PO₄)₂ ნანომავთულის დიდი გაბნევის კუთხითა და წრიული დეტექტორით რასტრულ რეჟიმში გადაღებული სურათი (ე.წ. High Angle Anular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy HAADF STEM). ბ) თუთიის შემადგენლობა. გ) ფოსფორის შემადგენლობა. დ) In-ის შემადგენლობა. ე) ჟანგბადის შემადგენლობა.

ბ) თუთიის შემადგენლობა. გ) სურათზე ფოსფორის შემადგენლობაა ნაჩვენები, რომელიც მიუთითებს იმაზე, რომ ფოსფორი გვაქვს როგორც გარსში, ასევე გულშიც. დ) სურათზე ნაჩვენებია ინდიუმის შემადგენლობა,

სადაც ნათლად ჩანს, რომ In მხოლოდ გულშია და გარსში არ გვაქვს. ე) სურათზე ნაჩვენებია ჟანგბადის შემადგენლობა. ბ) და ე) სურათებზე თუთიის და ჟანგბადის ელემენტთა განაწილების რუქებზე ნანომავთულის გულის არეში სუსტი სიგნალი იმის დამადასტურებელია, რომ თუთიაც და ჟანგბადიც მხოლოდ გარსში გვაქვს.

ჰიდრაზინის არეში პიროლიზული ტექნოლოგიით გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების გაზრდა ერთიან პროცესში ხდება, როდესაც ერთად ხდება ორთქლის ფაზიდან მასალის კონდენსაცია და იმავდროულად, სპონტანურად ხდება ფაზათა სეგრეგაცია, გულში გამოიყოფა კრისტალური ფოსფიდი, ხოლო გარსში კი ამორფული დიელექტრიკი. ანუ კონდენსაციისას არ ხდება არც ამ მასალების ჰომოგენური ნაერთის და არც მათი ერთიანი მექანიკური, ევტექტიკურის მსგავსი ნარევის მიღება. ასევე ცხადია, რომ ერთგანზომილებიან ზრდას განაპირობებს კრისტალური ფოსფიდის ზრდა, რადგან ამორფული ნივთიერება ასეთი 1D განზომილების სახით არ იზრდება.

ფაზათა ასეთი სპონტანური სეგრეგაცია ძალიან მომგებიანი ტექნოლოგიური პროცესია, რადგან ერთიან პროცესში ყალიბდება ნანომავთულის მონოკრისტალური გული და მის ზედაპირთან კარგად შეთავსებული ამორფული დიელექტრიკული გარსი. ახლა რჩება მხოლოდ საკეტის ელექტროდის დაფენა და ტრანზისტორის მთავარი ელემენტი არხი, დიელექტრიკი და საკეტი უკვე მზადაა. სხვა ტექნოლოგიებში ჯერ ზრდიან ცალკე ნანომავთულს, მერე ცალკე მას შემოაფენენ ჯერ დიელექტრიკს მერე ლითონს [132]. დაფენისას ძნელია არხის გარშემო თანაბარი სისქის ფენის შექმნა, რაც იწვევს ტრანზისტორების არაერთგვაროვან პარამეტრებს. ჩვენ პროცესში კი სეგრეგაცია საკმაოდ თანაბარი სისქის ფენას ქმნის. გარდა ამისა, თუ დავაკვირდებით ნახევარგამტარი-დიელექტრიკი გამყოფ საზღვარს, ისიც ატომარულ დონეზე საკმაოდ სწორი და თანაბარია (ნახ.41).



ნახ. 41. ატომარული გარჩევისუნარიანობით გადაღებული InP+Zn₃(PO₄)₂ გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურა

ის საკმაოდ მცირე სიმკვრივის დეფექტებს უნდა შეიცავდეს. (ლდნ) ტრანზისტორმა რომ ნორმალურად იმუშაოს დეფექტებისა და ჩამჭერი ცენტრების სიმკვრივე არ უნდა აღემატებოდეს 10¹¹ ცალს 1 სმ²-ზე, თორემ საკეტზე მოდებული მთელი ძაბვა ამ დეფექტების გადამუხტვას მოხმარდება და არა არხის გაღება-დაკეტვას, ესეთი მცირე სიმკვრივეები ჩვენს შემთხვევაში სავსებით მიღწევადია.

ფაზათა სეგრეგაციის რეაქციები	ΔG
$3ZnO + 5InP + 2.5O_2(g) = Zn_3(PO_4)_2 + 5In + 3P$	$\Delta G = -1200 \text{ kJ/mol}$
$3Zn + 5InP + 4O_2(g) = Zn_3(PO_4)_2 + 5In + 3P$	$\Delta G = -2000 \text{ kJ/mol}$
$3Zn + P_2(g) = Zn_3P_2$	$\Delta G = -212 \text{ kJ/mol}$
$ZnO + H_2(g) = Zn + H_2O(g)$	$\Delta G = +67 \text{ kJ/mol}$
$ZnO + 2OH(g) = Zn + H_2O(g) + O_2(g)$	$\Delta G = +14 \text{ kJ/mol}$
$ZnO + 2NH(g) = Zn + H_2O(g) + N_2(g)$	$\Delta G = -654 \text{ kJ/mol}$
$2Zn + O_2(g) = 2ZnO$	$\Delta G = -545 \text{ kJ/mol}$
$4Zn + 2H_2O(g) = 4ZnO + H_2(g)$	$\Delta G = -67 \text{ kJ/mol}$
$3Zn + 8H_2O(g) + 2InP = Zn_3(PO_4)_2 + 2In + 8H_2(g)$	$\Delta G = -559 \text{ kJ/mol}$
$3Zn + 8H_2O(g) + 2P(g) = Zn_3(PO_4)_2 + 8H_2(g)$	$\Delta G = -1092 \text{ kJ/mol}$
$3Zn + 4O_2(g) + 2InP = Zn_3(PO_4)_2 + 2In$	$\Delta G = -2199 \text{ kJ/mol}$
$3Zn + 4O_2(g) + 2P(g) = Zn_3(PO_4)_2$	$\Delta G = -2733 \text{ kJ/mol}$
$3Zn + 8In_2O(g) + 9P_2(g) = Zn_3(PO_4)_2 + 16InP$	$\Delta G = -2717 \text{ kJ/mol}$
$3Zn + 8In_2O(g) + 18PH_3(g) = Zn_3(PO_4)_2 + 16InP + 27H_2(g)$	$\Delta G = -2724 \text{ kJ/mol}$
$3Zn + 8In_2O(g) + 8P(g) = Zn_3(PO_4)_2 + 16InP$	$\Delta G = -6447 \text{ kJ/mol}$

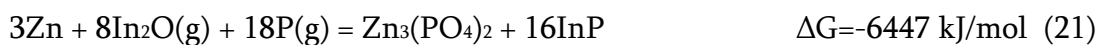
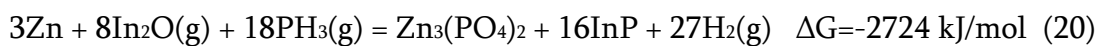
ცხრილი 2. InP+Zn წინაპროდუქტების სავარაუდო ქიმიური რეაქციები, რომლებსაც $Zn_3(PO_4)_2$ და InP–ს ფაზათა სპონტანურ სეგრეგაციასა და გული–გარსი ტიპის ნანომავთულების ჩამოყალიბებასთან მივყავართ (HSC Chemistry 6).

იმისათვის რომ გაგვეჩვენოს თუ რა იწვევს ფაზების ასეთ სეგრეგაციას ჩვენ შევისწავლეთ ის სავარაუდო რეაქციები, რომლებიც შეიძლება

მიმდინარეობდნენ რეაქტორში არსებულ წინაპროდუქტებს შორის (ცხრ.2). კრიტერიუმად აღებული იყო გიბსის ენერჯის ცვლილება, ანუ მიღებული პროდუქტების და საწყისი პროდუქტების გიბსის ენერჯების სხვაობები ΔG . ΔG -ს უარყოფითი მნიშვნელობა გვიჩვენებს, რომ ეს რეაქცია მოცემულ ტემპერატურაზე სპონტანურად, თავისთავად მიმდინარეობს. რეაქციის სიჩქარეები არ შეგვიფასებია.

როგორც ცხრ.2-დან ჩანს ყველაზე დიდი უარყოფითი ΔG რომელიც გააჩნიათ ფაზათა სეგრეგაციის რეაქციებს, 6000 კილოჯოულსაც კი აჭარბებს.

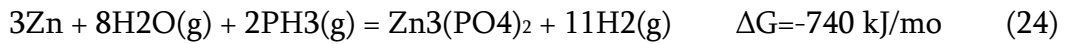
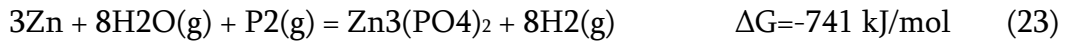
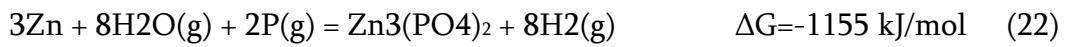
ამორფული $Zn_3(PO_4)_2$ -ის გარსის ანალიზი იმსახურებს განსაკუთრებულ ყურადღებას. თუ გარსის ფორმირება ფაზათა სეგრეგაციის ამ რეაქციებით მოხდა (19; 20; 21):



მაშინ იმ ნანომავთულებს, რომლებსაც ერთნაირი დიამეტრის გულები ქონდათ გარსებიც ერთნაირი სისქის უნდა ქონოდათ. ყოველივე ეს მიუთითებს იმაზე, რომ არსებობს სხვა $Zn_3(PO_4)_2$ -ის წყარო, რომელიც ცვლის გარსის სისქეს. გარდა ამისა ამ რეაქციების თანახმად InP-ს კონცენტრაცია ბევრად უნდა აღემატებოდეს $Zn_3(PO_4)_2$ -ის კონცენტრაციას, თუმცა ნახ.32 და ნახ.35-ზე გარსების სისქე აღემატება InP-ს გულების დიამეტრს, რაც კიდევ ერთხელ ადასტურებს იმას, რომ არსებობს $Zn_3(PO_4)_2$ -ის სხვა წყარო.

როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ, ჩვენს ტექნოლოგიაში არსებობს $Zn_3(PO_4)_2$ -ის წარმოქმნის რამოდენიმე თერმოდინამიულად მომგებიანი

რეაქციები. სამი ასეთი რეაქცია (22; 23; 24) რომელთაც გააჩნიათ მაღალი უარყოფითი გიბსის ენერგია ქვემოთაა წარმოდგენილი:

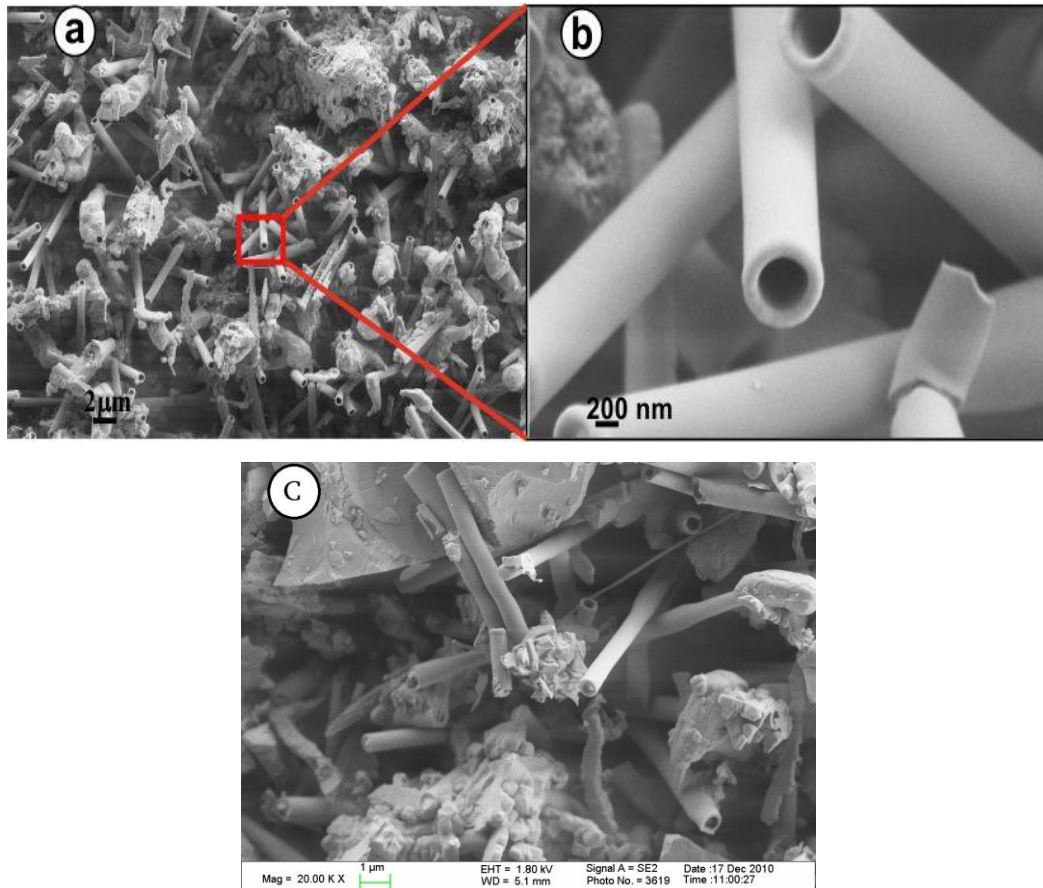


ნანომავთულის გაზრდისას მის ზედაპირზე თუთიის ფოსფატის მოლეკულების ფორმირებამ შეიძლება გამოიწვიოს ნანომავთულების ძირებში კედლების შესქელება. ამ შემთხვევაში მიიღება ნანომავთულები ძირებში უფრო დიდი დიამეტრის გარსით, რომელიც წვერში წვრილდება. ეს მექანიზმი შეგვიძლია გამოვრიცხოთ, რადგან ჩვენს მიერ მიღებულ ნანომავთულებს თანაბარი დიამეტრის გარსი აქვთ (ნახ. 38 a,b).

იმისათვის რომ შეგვესწავლა გარსის ფორმირების მექანიზმი, წყაროში ჩავდეთ მცირე რაოდენობის InP. ნახ.42-ზე ნაჩვენებია InP+Zn-ს წყაროდან 540°C ტემპერატურაზე გაზრდილი ნანომავთულების რემ სურათები, რომელიც შეიცავდა მცირე რაოდენობის InP-ს (InP/Zn წონითი თანაფარდობა შეადგენდა 0,6).

სურათზე ნათლად ჩანს მილაკები, რომელთა ფორმირება სილიციუმის საფენის ზედაპირზე მოხდა. მათი დიამეტრი დაახლოებით 600 ნმ-ს შეადგენს. ზოგიერთი მილაკი შევსებულია InP-ს გულით (ნახ. 42 c), მაგრამ უმეტესობა მილაკებისა გულის გარეშეა. თავიდან ხდება გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის ზრდა, ხოლო InP –ს ამოწურვის შემდეგ გულის ზრდა წყდება. ამავე დროს რეაქტორში $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ -ის გარსის ფორმირებისთვის საჭირო წინაპროდუქტები (ფოსფორი, Zn და H_2O) ისევ გვაქვს, რის შედეგადაც გარსი $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ -ის ნანომილაკის სახით განაგრძობს ზრდას. $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ -ის გარსის კვეთა (ნახ.39 b) რომელიც გარს

არტყავდა InP-ს კრისტალურ გულს წარმოადგენს ეგრეთწოდებულ შაბლონს $Zn_3(PO_4)_2$ -ის მილაკების გასაზრდელად. ზრდის ასეთი მეთოდები ფართოდ გამოიყენება კრისტალური და ამორფული ნანომასალების შესაქმნელად [133-136].



ნახ. 42 მცირე რაოდენობის InP-ს შემცველობის InP+Zn წყაროდან 540°C ტემპერატურაზე გაზრდილი ნანომავთულების რემ სურათები. a) დაბალი გადიდებით, b) მაღალი გადიდებით. c) InP-ს გულით შევსებული ნანომილაკები.

ამორფული მასალების თვისებების იზოტროპიულობის და სტრუქტურული მოუწესრიგებლობის გამო შეუძლებელი ხდება 1D ამორფული ნანოსტრუქტურების გაზრდა, გარდა იმ შემთხვევისა, როდესაც ხდება ეგრეთწოდებული შაბლონის გამოყენება ან სხვა სპეციალური

მეთოდის მეშვეობით ხდება ამორფულ მასალისთვის კონკრეტული მიმართულების მიცემა [15]. ეს მეთოდები გამოირიცხავენ ნანომავთულების გვერდით (ლატერალურ) ზრდას, და შესაძლებელს ხდიან გავზარდოთ შაბლონის მსგავსი მორფოლოგიის ამორფული ნანოსტრუქტურები.

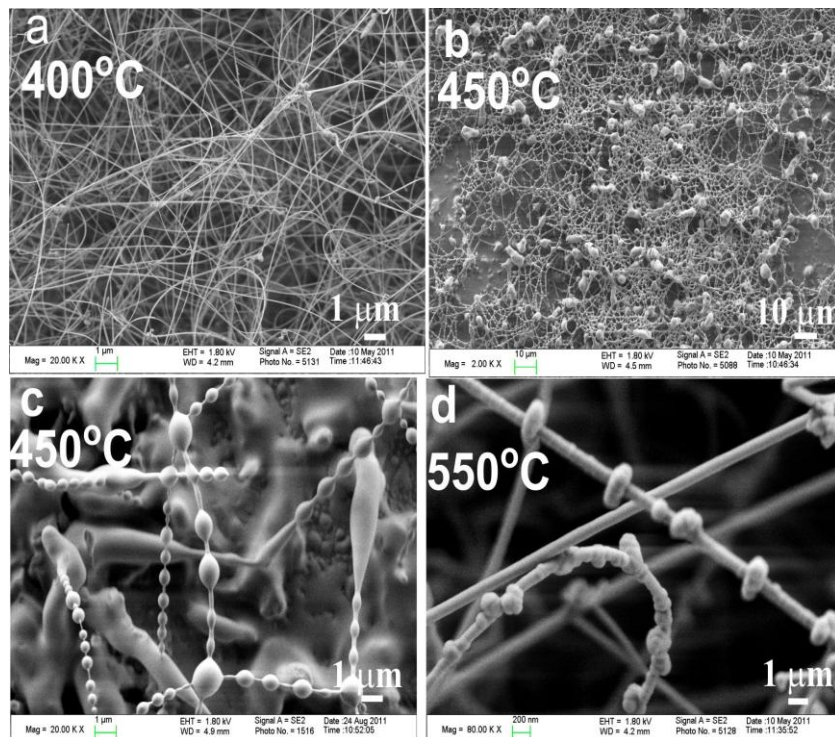
კვლევის შედეგებმა გვაჩვენა, რომ (19), (20) და (21) ფაზათა სეგრეგაციის რეაქციების შედეგად ხდება ამორფული $Zn_3(PO_4)_2$ -ის გარსის მხოლოდ ნაწილის ფორმირება. ანუ ნანომავთულების ზრდის დასაწყისში ჯერ იქმნება ეგრეთწოდებული შაბლონური გული-გარსი ტიპის ძირი, ხოლო შემდეგ ამორფული გარსი მილაკის სახით აგრძელებს ზრდას.

გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების გაზრდა შეიძლება ფაზათა სეგრეგაციის გარეშეც მიმდინარეობდეს. ამ დროს InP-ს ნანომავთული ასრულებს საფენის როლს, რომლის გარშემოც ხდება $Zn_3(PO_4)_2$ -ის გარსის დაფენა. InP-ს ნანომავთულზე შემოხვეული ამორფული $Zn_3(PO_4)_2$ -ის გარსი გამოიყენება როგორც შაბლონი, მილაკის სახის ნანოსტრუქტურის გასაზრდელად [133].

ჩვენს ექსპერიმენტებში თუთიის ფოსფატის მილაკის სახით ზრდის მიზეზი შეიძლება ყოფილიყო ის ფაქტი, რომ მაღალ ტემპერატურაზე $Zn_3(PO_4)_2$ -ის გარსის ზრდის სიჩქარე აღემატებოდა კრისტალური InP-ის გულის ზრდის სიჩქარეს, თუმცა კვებებმა გვიჩვენა, რომ მილაკების ფორმირება ხდება მხოლოდ მაშინ, როდესაც წყაროში ნაკლები რაოდენობის InP გვაქვს. რაც გამოირიცხავს ზრდის სიჩქარის გავლენას.

როგორც ზემოთ ავღნიშნეთ, თუთიის და ფოსფორის ნაჯერი ორთქლის წნევა საკმაოდ მაღალი იყო. თუთიის სინთეზის მთავარ მალიმიტირებელ ფაქტორს წარმოადგენდა რეაქტორში H_2O -ს კონცენტრაცია, რომელიც (18) რეაქციის შედეგად იზრდება როდესაც წყაროში ვიყენებთ ZnO-ს. შესაბამისად იზრდება ამორფული თუთიის ფოსფატის გარსის სისქე იმ ნანომავთულებში სადაც წყაროს სახით ვიყენებდით InP+ZnO-ს (ნახ.38).

ნანოზომების ამორფული მასალები მიეკუთვნებიან ახალი ტიპის მყარი ტანის მასალათა ჯგუფს [133]. ასეთი მასალების მორფოლოგიური კონტროლი ძალზედ რთულია მათი შიდა სტრუქტურის ატომური იზოტროპიულობის გამო [133,136]. ამორფული თუთიის ფოსფატის ნანომილაკების და $\text{InP}+\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურების ზრდის მექანიზმის შემუშავება ძალზედ მნიშვნელოვან მიღწევას წარმოადგენს. განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ის ფაქტი, რომ თუთიის ფოსფატის გარსი თავის მხრივ სრულიად არატოქსიკურ, არაკოროზიულ და ბიოლოგიურად უსაფრთხო მასალას წარმოადგენს.

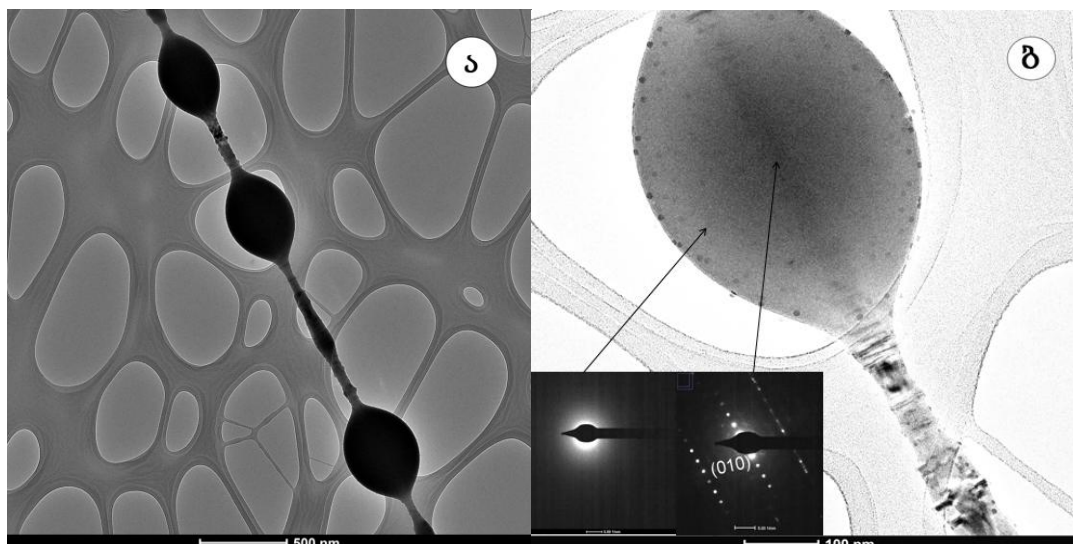


ნახ. 43. $\text{InP}+\text{Zn}$ წყაროდან სხვადასხვა ტემპერატურაზე სინთეზირებული ნანომავთულების რემ სურათები.

აღსანიშნავია, რომ ფუძემზის ტემპერატურის ცვილება იწვევს ნანომავთულების მორფოლოგიის ცვილებას. შვეისწავლეთ ფუძემზის ტემპერატურის დამოკიდებულება InP+Zn გული გარსი ტიპის ნანომავთულების მორფოლოგიაზე. ამისათვის შვეარჩიეთ სამი ტემპერატურული რეჟიმი: 400°C; 450°C; და 550°C. ნახ. 43-ზე მოყვანილია InP+Zn წყაროდან სხვადასხვა ტემპერატურაზე სინთეზირებული ნანომავთულების რემ სურათები.

(ა)-სურათზე ნაჩვენებია InP+Zn წყაროდან 400°C ტემპერატურაზე გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები. როგორც სურათიდან ჩანს ნანომავთულების საკმაოდ მცირე ზომის დიამეტრები გააჩნიათ დაახლოებით 20-40ნმ. ტემპერატურის 450°C-მდე მომატებით გარსი წარმოქმნის წვეთებს ნახ.43 (b,c). აღსანიშნავია, რომ ასეთი წვეთების წარმოქმნისას გულის მორფოლოგია არ იცვლება, იცვლება მხოლოდ გარსის დიამეტრი. ეს ფაქტი ტრანსმისიულ ელექტრონულ მიკროსკოპიულმა ანალიზმა დაგვიდასტურა. ფუძემზის ტემპერატურის შემდგომი მომატებით 550°C-მდე წარმოიქმნება შემცხვარი ნაწილაკები ნახ.43 (d).

ნახ. 44-ზე მოყვანილია InP+Zn წყაროდან 450°C ტემპერატურაზე გაზრდილი წვეთებიანი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების (ტემ) და ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები. (ა) სურათზე მოყვანილია შედარებით დაბალი გადიდების სურათი, ხოლო (ბ) სურათზე მოყვანილია წვეთის მაღალი გარჩევის უნარიანობის სურათი.



ნახ. 44. InP+Zn წყაროდან 450°C ტემპურატურაზე გაზრდილი წვეთებიანი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების (ტემ) და დიფრაქციული სურათები.

(ბ) სურათიდან ნათლად ჩანს, რომ წვეთებს გარსი წარმოქმნის, ხოლო InP-ის გული უცვლელი რჩება. ამავე სურათზე მოყვანილია ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები, რომლებმაც დაგვიდასტურა რომ გარსი ამორფული სტრუქტურისაა (ნახ,44 ბ მარცხენა ჩანართი), ხოლო გული კი კრისტალური InP, რომელსაც გააჩნია ჰექსაგონალური ვიურციტის სტრუქტურა (ნახ,44 ბ მარჯვენა ჩანართი).

დისერტაციის თემათ გამოქვეყნებული შრომათა სია

1. D. Jishiasvili, A.Chirakadze, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, A.Jishiashvili, D.Kanchaveli, D.Sukhanov, V. Gobronidze. Growth of InP based composite nanowires. Journal of Low Dimensional Systems, v. 2 (1), 2018 pg 23-27.
2. D.Kanchaveli, A.Jishiashvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, D. Jishiashvili*, A. Chigladze, D. Sukhanov. Influence of Water on the Growth Process of Ge₃N₄ and InP Nanowires. ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY 2017, Vol. 33, No. (3): Pg.1103-1110
3. The peculiarities of annealing of defects of the E_c- 0.17 eV level in irradiated n-Si crystals Pagava T.A., Kharashvili O.G., Maisuradze N.I., Khasia N.I., Kanchaveli D.E. Georgian engineering news No.2, 2006
4. D. Jishiasvili, E. Kutelia, V. Gobronidze, D. Kanchaveli, G. Kiladze. Fabrication of internally – strained layers for producing one -dimension nanostructures. Proceedings of the Institute of Cybernetics, 2006.
5. D. Jishiasvili, V. Gobronidze, E. Kutelia, D. Kanchaveli. Formation of macro porous and micro tubes in the nanocrystalline Ge: GeO₂ films. The international Congress of Nanotechnology ICNT 2006, October 30-November 2, San-Francisco, California, USA.2006.
6. D. Jishiashvili, V. Gobronidze, Z. Shiolashvili, D. Kanchaveli. Si and Ge Nanocrystals. Embedded in the Alumina Film. 13th International Metallurgy-Materials Congress 09-11 November 2006 (IMMC 2006), Istanbul, Turkey.
7. D. Jishiashvili, E. Kutelia, V. Gobronidze, Z. Shiolashvili, D. Kanchaveli. Nanoporous films produced by the magnetron sputtering of Ge in oxygen plasma. International workshop on nanostructured materials. Nanomat 2006, Antalya, Turkey, June 21-23, 2006.
www.metucenter.metu.edu.tr/nano2006
8. A. Jishiashvili¹, Z. Shiolashvili¹, N. Makhatadze¹, D. Jishiashvili¹*, D. Sukhanov¹ and D. Kanchaveli¹. InP/Zn₃(PO₄)₂ core-shell nanowires synthesized by a one-step pyrolytic process. To be published in ORIENTAL JOURNAL OF CHEMISTRY

დასკვნები

1. შემუშავებულია InP-ს საფუძველზე ნანომავთულების მიღების ტექნოლოგია, რომელიც ჰიდრაზინის (N_2H_4) ორთქლის გამოყენებას ეფუძნება;
2. $440^{\circ}C$ -ზე InP-ს წყაროდან Si-ს ფუძეშრეზე გაზრდილია InP-ს ნანომავთულები. მათ გააჩნიათ თუთიის სულფიდის (ZnS) სტრუქტურა. მიღებულია ნანომავთულები როგორც წყობის დეფექტების გარეშე ისე მრავალჯერადი, ან რეგულარული ორეულებით;
3. InP-ს წყაროს შემთხვევაში ფუძეშრის ტემპერატურის $540^{\circ}C$ -მდე მომატებით იცვლება ნანომავთულების მორფოლოგია. იზრდება რამოდენიმე მიკრომეტრის დიამეტრის ნანომავთულები კატალიზატორის წვეთებით, რაც მიუთითებს ზრდის მექანიზმის ცვლილებაზეც ორთქლი-მყარი მეთოდიდან ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდზე;
4. InP+Ga და InP+Zn წყაროდან მიღებულია გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები, რომლებშიაც გული წარმოადგენს კრისტალურ InP-ს, ხოლო გარსი ამორფულ Ga_2O_3 ან $Zn_3(PO_4)_2$;
5. InP+Ga წყაროდან მიღებულ გული-გარსის ტიპის ნანომავთულში InP-ს გულს შეიძლება გააჩნდეს როგორც თუთიის სულფიდის, ისე ვიურტციტის სტრუქტურა. ამ უკანასკნელი სტრუქტურის არსებობა მხოლოდ ნანოზომის InP-ში დაიმზირება ;
6. InP+Zn და InP+Ga წყაროებში InP-ს მცირე შემცველობისას თავიდან იზრდება გული-გარსის ტიპის ნანომავთული, ხოლო InP-ს ამოწურვის შემდეგ გარსი განაგრძობს ზრდას $Zn_3(PO_4)_2$ -ის ან Ga_2O_3 ნანომილაკის სახით;

7. InP+Zn წყაროს ნაცვლად InP+ZnO წყაროს გამოყენება იწვევს InP+Zn₃(PO₄)₂ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულში გარსის სისქის გაზრდას რაც რეაქტორში ჟანგბადის კონცენტრაციის ზრდით აიხსნება.

8. შესწავლილია InP+Zn წყაროდან ნანომავთულების სინთეზი ფუძემდრის სხვადასხვა ტემპერატურულ რეჟიმებში 400°C; 450°C; და 550°C. ტემპერატურის მომატებით იცვლება ნანომავთულების მორფოლოგია კერძოდ, მაღალ ტემპერატურაზე გარსი ჯერ წარმოქმნის წვეთებს, შემდეგ კი შემცხვარ ნაწილაკებს.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Shen, G.; Chen, P.-C.; Bando, Y.; Golberg, D.; Zhou, Ch. Pearl-like ZnS-decorated InP nanowire heterostructures and their electric behaviors. *Chem. Mater.* 2008, 20, 6779–6783.
2. Feynman, R.P. "There's plenty of room at the bottom (data storage)". *Journal of Microelectromechanical Systems*. 1 (1): 60–66. doi:10.1109/84.128057. A reprint of the talk. (1 March 1992).
3. Moore, Gordon E. "Cramming more components onto integrated circuits". *Electronics*. Retrieved *Electronics*, Volume 38, Number 8, April 19, 1965 pp.114 ff.
4. Jerry Wu,^{1,2} Yin-Lin Shen,^{1,2} Kitt Reinhardt,³ Harold Szu,^{1,2} and Boqun Dong^{1,2} A Nanotechnology Enhancement to Moore's Law. *Applied Computational Intelligence and Soft Computing* Volume 2013 (2013), Article ID 426962, 13 pages <http://dx.doi.org/10.1155/2013/426962>
5. Shivendu Ranjan, Nandita Dasgupta, Eric Lichtfouse. *Nanoscience in Food and Agriculture* 4. pp.79
6. Madan Singh *, Sekhants'o Lara, Spirit Tlali. Effects of size and shape on the specific heat, melting entropy and enthalpy of nanomaterials. *Journal of Taibah University for Science*. Volume 11, Issue 6, November 2017, Pages 922-929
7. Koole R., Groeneveld E., Vanmaekelbergh D., Meijerink A., de Mello Donegá C. *Size Effects on Semiconductor Nanoparticles*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014, pp 13-51.
8. Kuncser V., Miu L. *Size effects in nanostructures. Basics and applications*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2014, 325 p.
9. Pedersen K. *Quantum size effects in nanostructures Lecture notes to the course Organic and Inorganic Nanostructures.*, 2006.
10. ზ.ჯაბუა. ნანომასალაბი. თბილისი 2012.
11. H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L. W. Wang, and W. E. Buhro, Two-versus three-dimensional quantum confinement in indium phosphide wires and dots. *Nat Mater.* 2003 Aug; 2(8):517-20.
12. J. D. Holmes, K. P. Johnston, R. C. Doty, and B. A. Korgel. Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires *Science* (2000) Vol. 287, Issue 5457, pp. 1471-1473

13. R. S. Wagner and W. C. Ellis, VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH *Appl. Phys. Lett.* 4, 89 (1964); <https://doi.org/10.1063/1.1753975>
14. Y. Wu and P. Yang, Melting and Welding Semiconductor Nanowires in Nanotubes *Adv. Mater.* 13, 520 (2001).
15. A. M. Morales and C. M. Lieber, A laser ablation method for the synthesis of crystalline semiconductor nanowires. *Science* Vol. 279, Issue 5348, pp. 208-211 (1998)
16. X. Duan and C. M. Lieber, General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires *Adv. Mater.* Vol. 12, Issue 4, pp 298–302 February (2000).
17. Z. Zhong, F. Qian, D. Wang, and C. M. Lieber, Synthesis of p-Type Gallium Nitride Nanowires for Electronic and Photonic Nanodevices. *Nano Lett.* 3 (3), pp. 343-346 (2003)
18. J. J. Wu and S. C. Liu, Low-Temperature Growth of Well-Aligned ZnO Nanorods by Chemical Vapor Deposition. *Adv. Mater.* Vol. 14, issue 3, pp. 215-218 (2002).
19. T. Kuykendall, P. Pauzauskie, S. Lee, Y. Zhang, J. Goldberger, and P. Yang, Metalorganic Chemical Vapor Deposition Route to GaN Nanowires with Triangular Cross Sections. *Nano Lett.* Vol. 3, No. 8 pp. 1063-1066 (2003).
20. K. Hiruma, M. Yazawa, K. Haraguchi, K. Ogawa, T. Katsuyama, M. Koguchi, and H. Kakibayashi, J. GaAs free-standing quantum-size wires. *Appl. Phys.* 74, 3162 (1993).
21. B. J. Ohlsson, M. T. Björk, M. H. Magnusson, K. Deppert, L. Samuelson, and L. R. Wallenberg, Size, shape, and position-controlled GaAs nano-whiskers, *Appl. Phys. Lett.* 79, 3335 (2001).
22. Klaus, D. Sattler *Handbook of Nanophysics: Nanotubes and Nanowires.* CRC Press, 2010 pp 17-4

23. Yung-Jung Hsu and Shih-Yuan Lu. Vapor-Solid Growth of Sn Nanowires: Growth Mechanism and Superconductivity. *J. Phys. Chem. B* 2005, 109, pp 4398-4403
24. Y. Wu, R. Fan, and P. Yang, Block-by-Block Growth of Single-Crystalline Si/SiGe Superlattice Nanowires, *Nano Lett.* 2,(2), pp 83–8683 (2002).
25. L. J. Lauhon, M. S. Gudiksen, D. Wang, and C. M. Lieber, Epitaxial core-shell and core-multishell nanowire heterostructures *Nature* 420(6911), pp57-61 (2002).
26. Buchholz DB, Liu J, Marks TJ, Zhang M, Chang RPH. Control and characterization of the structural, electrical, and optical properties of amorphous zinc–indium–tin oxide thin films. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2009, 1: 2147–2153
27. Cowell Iii EW, Knutson CC, Wager JF, Keszler DA. Amorphous metal/oxide nanolaminate. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2010, 2:1811–1813
28. Liu J, Buchholz DB, Hennek JW, et al. All-amorphous-oxide transparent, flexible thin-film transistors. Efficacy of bilayer gate dielectrics. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11934–11942
29. Yang Y, Fei H, Ruan G, Xiang C, Tour JM. Efficient electrocatalytic oxygen evolution on amorphous nickel–cobalt binary oxide nanoporous layers. *ACS Nano*, 2014, 8: 9518–9523
30. Tian L, Cheng YQ, Shan ZW, et al. Approaching the ideal elastic limit of metallic glasses. *Nat Commun*, 2012, 3: 609
31. Liaw BJ, Chiang SJ, Chen SW, Chen YZ. Preparation and catalysis of amorphous CoNiB and polymer-stabilized CoNiB catalysts for hydrogenation of unsaturated aldehydes. *Appl Catal A-General*, 2008, 346: 179–188
32. Lee I, Kim D, Kal J, et al. Quasi-amorphous colloidal structures for electrically tunable full-color photonic pixels with angle-independency. *Adv Mater*, 2010, 22: 4973–4977
33. Wang XL, Han WQ, Chen H, et al. Amorphous hierarchical porous GeOx as high-capacity anodes for Li ion batteries with very long cycling life. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 20692–20695

34. Hall JW, Membreno N, Wu J, et al. Low-temperature synthesis of amorphous FeP₂ and its use as anodes for Li ion batteries. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 5532–5535
35. Nguyen DT, Nguyen CC, Kim JS, Kim JY, Song SW. Facile synthesis and high anode performance of carbon fiber-interwoven amorphous nano-SiO_x/graphene for rechargeable lithium batteries. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2013, 5: 11234–11239
36. Suryanto BHR, Lu X, Zhao C. Layer-by-layer assembly of transparent amorphous Co₃O₄ nanoparticles/graphene composite electrodes for sustained oxygen evolution reaction. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 12726–12731
37. Morales-Guio CG, Hu X. Amorphous molybdenum sulfides as hydrogen evolution catalysts. *Acc Chem Res*, 2014, 47: 2671–2681
38. Ko M, Chae S, Jeong S, Oh P, Cho J. Elastic a-silicon nanoparticle backboneed graphene hybrid as a self-compacting anode for highrate lithium ion batteries. *ACS Nano*, 2014, 8: 8591–8599
39. Wang W. The nature and properties of amorphous matter. *Prog Phys*, 2013, 33: 177–351
40. Hirata A, Kang LJ, Fujita T, et al. Geometric frustration of icosahedron in metallic glasses. *Science*, 2013, 341: 376–379
41. Hirata A, Guan P, Fujita T, et al. Direct observation of local atomic order in a metallic glass. *Nat Mater*, 2011, 10: 28–33
42. Sheng HW, Luo WK, Alamgir FM, Bai JM, Ma E. Atomic packing and short-to-medium-range order in metallic glasses. *Nature*, 2006, 439: 419–425
43. Miracle DB. A structural model for metallic glasses. *Nat Mater*, 2004, 3: 697–702
44. Zeng Q, Sheng H, Ding Y, et al. Long-range topological order in metallic glass. *Science*, 2011, 332: 1404–1406
45. Deringer VL, Zhang W, Lumeij M, et al. Bonding nature of local structural motifs in amorphous GeTe. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 10817–10820
46. Buchholz DB, Ma Q, Alducin D, et al. The structure and properties of amorphous indium oxide. *Chem Mater*, 2014, 26: 5401–5411
47. Wang J, Li R, Hua N, Zhang T. Co-based ternary bulk metallic glasses with ultrahigh strength and plasticity. *J Mater Res*, 2011, 26: 2072–2079
48. Liu YH, Wang G, Wang RJ, et al. Super plastic bulk metallic glasses at room temperature. *Science*, 2007, 315: 1385–1388

49. Smith RDL, Prevot MS, Fagan RD, et al. Photochemical route for accessing amorphous metal oxide materials for water oxidation catalysis. *Science*, 2013, 340: 60–63
50. Wang JQ, Liu YH, Chen MW, et al. Rapid degradation of azo dye by Fe-based metallic glass powder. *Adv Funct Mater*, 2012, 22: 2567–2570
51. Luo Q, Zhao DQ, Pan MX, Wang WH. Magnetocaloric effect in Gd-based bulk metallic glasses. *Appl Phys Lett*, 2006, 89: 081914
52. Luo Q, Zhao DQ, Pan MX, Wang WH. Magnetocaloric effect of Ho-, Dy-, and Er-based bulk metallic glasses in helium and hydrogen liquefaction temperature range. *Appl Phys Lett*, 2007, 90: 211903
53. Huo JT, Zhao DQ, Bai HY, Axinte E, Wang WH. Giant magnetocaloric effect in Tm-based bulk metallic glasses. *J Non-Cryst Solids*, 2013, 359: 1–4
54. Burda C, Chen X, Narayanan R, El-Sayed MA. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. *Chem Rev*, 2005, 105: 1025–1102
55. Zhou K, Li Y. Catalysis based on nanocrystals with well-defined facets. *Angew Chem Int Ed*, 2012, 51: 602–613
56. Huang X, Tang S, Mu X, et al. Freestanding palladium nanosheets with plasmonic and catalytic properties. *Nat Nanotechnol*, 2011, 6: 28–32
57. Nai J, Chen Z, Li H, et al. Structure-dependent electrocatalysis of Ni(OH)₂ hourglass-like nanostructures towards L-histidine. *Chem Eur J*, 2013, 19: 501–508
58. Zhang DF, Zhang H, Guo L, et al. Delicate control of crystallographic facet-oriented Cu₂O nanocrystals and the correlated adsorption ability. *J Mater Chem*, 2009, 19: 5220–5225
59. Shang Y, Zhang D, Guo L. CuCl-intermediated construction of short-range-ordered Cu₂O mesoporous spheres with excellent adsorption performance. *J Mater Chem*, 2012, 22: 856–861
60. Shang Y, Sun D, Shao Y, et al. A facile top-down etching to create a Cu₂O jagged polyhedron covered with numerous {110} edges and {111} corners with enhanced photocatalytic activity. *Chem Eur J*, 2012, 18: 14261–14266
61. Wang H, Gao J, Guo T, et al. Facile synthesis of AgBr nanoplates with exposed {111} facets and enhanced photocatalytic properties. *Chem Commun*, 2012, 48: 275–277
62. Xu D, Bliznakov S, Liu Z, Fang J, Dimitrov N. Composition-dependent electrocatalytic activity of Pt-Cu nanocube catalysts for formic acid oxidation. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 1282–1285
63. Abe H, Matsumoto F, Alden LR, et al. Electrocatalytic performance of fuel oxidation by Pt₃Ti nanoparticles. *J Am Chem Soc*, 2008, 130: 5452–5458

64. Talapin DV, Shevchenko EV, Bodnarchuk MI, et al. Quasicrystalline order in self-assembled binary nanoparticle superlattices. *Nature*, 2009, 461: 964–967
65. Shang Y, Shao YM, Zhang DF, Guo L. Recrystallization-induced self-assembly for the growth of Cu₂O superstructures. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 11514–11518
66. Shen JM, Xu L, Liu YG, et al. Wet chemistry self-seeded surfacodeposition process toward amorphous carbon nanotubes and their electrochemical application. *Chem Mater*, 2008, 20: 3034–3041
67. Choi SH, Hwang D, Kim DY, et al. Amorphous zinc stannate (Zn₂SnO₄) nanofibers networks as photoelectrodes for organic dye-sensitized solar cells. *Adv Fun Mater*, 2013, 23: 3146–3155
68. Zheng J, Song X, Li X, Pu Y. Large-scale production of amorphous silicon oxynitride nanowires by nickel-catalyzed transformation of silicon wafers in NH₃ plasma. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 27–34
69. Kobayashi K, Kokai F, Sakurai N, Yasuda H. Silicon-catalyzed growth of amorphous SiO_x nanowires by laser vaporization of Si and Si/SiO₂. *J Phys Chem C*, 2013, 117: 25169–25174
70. Cui LF, Ruffo R, Chan CK, Peng H, Cui Y. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes. *Nano Lett*, 2009, 9: 491–495
71. Adachi MM, Anantram MP, Karim KS. Optical properties of crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires. *Nano Lett*, 2010 10: 4093–4098
72. Jianwei Nai, Jianxin Kang and Lin Guo* Tailoring the shape of amorphous nanomaterials: recent developments and applications. *Sci China Mater* 2015, Vol 58: pp 44–59
73. B. Messer, J. H. Song, and P. Yang, Microchannel Networks for Nanowire Patterning
J. Am. Chem. Soc. (2000) 122(41), pp10232-10233
74. F. Kim, S. Kwan, J. Akana, and P. Yang, Langmuir–Blodgett Nanorod Assembly
J. Am. Chem. Soc. (2001) 123(18),pp4360-4361.
75. P. Yang, Nanotechnology: Wires on water, *Nature* (2003) 425, pp 243-244.
76. Yang-Kyu Choi, Ji Zhu, Jeff Grunes, Jeffrey Bokor, and Gabor. A. Somorjai*. Fabrication of Sub-10-nm Silicon Nanowire Arrays by Size Reduction Lithography
J. Phys. Chem. B 2003, 107, 3340-3343.

77. J. Vac. Nanofabrication of high aspect ratio (50:1) sub-10nm silicon nanowires using inductively coupled plasma etching *Sci. Technol. B* 30, 06FF02 (2012); 10.1116/1.4755835
78. F. Panciera, Y.-C. Chou, M. C. Reuter, D. Zakharov, E. A. Stach, S. Hofmann & F. M. Ross Synthesis of nanostructures in nanowires using sequential catalyst reactions
Nature Materials 14, pp 820–825 (2015) doi:10.1038/nmat4352
79. Huang S., Qi X., Liu T., Wang K., Zhang W., Li J., Zhang Q. Towards Safer Rocket Fuels: Hypergolic Imidazolylidene-Borane Compounds as Replacements for Hydrazine Derivatives. *Chemistry*, 2016, 22, 10187-93.
80. Cummins D.R., Martinez U., Sherehiy A., Kappera R., Martinez-Garcia A., Schulze R.K., Jasinski J., Zhang J., Gupta R.K., Lou J., Chhowalla M., Sumanasekera G., Mohite A.D., Sunkara M.K., Gupta G. Efficient hydrogen evolution in transition metal dichalcogenides via a simple one-step hydrazine reaction. *Nature Communications*, 2016, 7, 11857-67.
81. Huang S., Qi X., Zhang W., Liu T., Zhang Q., Exploring Sustainable Rocket Fuels: [Imidazolyl–Amine–BH₂]⁺-Cation-Based Ionic Liquids as Replacements for Toxic Hydrazine Derivatives. *Chemistry, an Asian Journal*, 2015, 10, 2725–2732.
82. Perry D.L. *Handbook of Inorganic Compounds*. New York: CRC Press, 2011, 581p.
83. Fultz, B & Howe, J (2007). *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. Springer. ISBN 3-540-73885-1.
84. Champness, P. E. (2001). *Electron Diffraction in the Transmission Electron Microscope*. Garland Science. ISBN 978-1859961476.
85. Jishiashvili, D.; Kapaklis, V.; Devaux, X.; Politis, C.; Kutelia, E.; Makhatadze, N.; Gobronidze, V.; Shiolashvili, Z. Germanium nitride nanowires produced by thermal annealing in hydrazine vapor. *Adv. Sci. Lett.* 2009, 2, 40–44.
86. Santos L.B., Ribeiro C.A., Capela J.M.V. Kinetic parameters for thermal decomposition of hydrazine. *J. Therm. Anal. Calorim .*, 2013, 113, 1209–1216.
87. Pakdehi S., Salim M., Rasoolzadeh M. A Review on Decomposition of Hydrazine and Its Kinetics as a Novel Approach for CO-Free H₂ Production. *Res. Appl. Mech. Eng.*, 2014, 3, 21–25.

88. Dirtu D., Odochian L., Pui A. Thermal decomposition of ammonia. N₂H₄-an intermediate reaction product. *Centr. Eur.J. Chem.*, 2006, 4, 666–673.
89. Rzhhanov A.V. Silicon nitride in electronics.(in Russian), Novosibirsk: Nauka, 1982, 197p.
90. Ilegems, M.; Panish, M.B.; Arthur, J.R. Phase-equilibria and vapor-pressures in Ga + P system. *J.Chem. Thermodyn.* 1974, 6, 157–177.
91. Ren, F. III-Nitride based Semiconductor Electronics and Optical Devices and Thirty-Fourth State-of-the-Art Program on Compound Semiconductors (SOTAPOCS XXXIV): Proceedings of the International Symposia; The Electrochemical Society: Pennington, NJ, USA, 2001.
92. R. Woo et al. Effect of Twinning on the Photoluminescence and Photoelectrochemical Properties of Indium Phosphide Nanowires Grown on Silicon (111) Nano Letters, V8, N12, 2008, pp. 4664-4669.
93. Tsuzuki H. Cesar, D.F.; de Sousa Dias, M.R.; Castelano, L.K.; Lopez-Richard, V.; Rino, J.P.; Marques, G.E Tailoring Electronic Transparency of Twin-Plane 1D Superlattices. *ACS Nano*, V5 , N7, 2011, pp.5519–5525.
94. Shen, G.; Bando, Y.; Liu, B.; Tang, C.; Golberg, D. Unconventional zigzag indium phosphide single-crystalline and twinned nanowires. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 20129–20132.
95. Qi, W., Luo, L., Qian, H.-Sh., Ouyang, G., Nanda, K. K., Obare, Sh. O., (Eds.). Core-Shell Nanostructures: Modeling, Fabrication, Properties, and Applications. *J. Nanomater.* 2012 – Special Issue.
96. Reiss, P., Protiere, M., Li, L., Core/Shell Semiconductor Nanocrystals. *Small*, 2009, 5, 154.
97. Choi. H.-J., In: *Nano Science and Technology* (Ed. G.-C. Yi), Berlin – Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
98. Lei, D., Shen, Y. T., Feng, Y., Feng. W., Recent progress in the fields of tuning the band gap of quantum dots. *Sci. China: Technol. Sci.*, 2012, 55, 903-912.
99. Kim, S., Shim, W., Seo, H., Bae, J. H., Sung, J., Choi, S. H., Moon, W. K., Lee, G., Lee, B., Kim, S.-W., Semiconductor quantum dots. *Chem. Commun.*, 2009, 10, 1267
100. Lu, M.-Y., Zhou, X., Chiu, C.-Y., Crawford, S., Gradečak, S., From GaN to ZnGa₂O₄ through a low-temperature process: nanotube and heterostructure arrays. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, 6, 882.
101. Marcu, A., Enculescu, I., Vizireanu, S., Birjega, R., Porosnicu, C., *Dig. J. Nanomater. Biost.*, 2013, 8, 597.

102. Li, X., Li, X., Chen, N., Li, X., Zhang, J., Yu, J., Wang, J., Tang, Zh., Systematic evaluation and mechanistic investigation of antioxidant activity of fullerenols using β -carotene bleaching assay. *J. Nanomater.*, 2014, 2014, 7 pp.
103. Le, D. T. T., Trung, D. D., Chinh, N. D., Binh, B. T. T., Hong, H.S., Duy, N. V., Hoa, N. D., Hieu, N. V., Curr. Facile synthesis of SnO₂-ZnO core-shell nanowires for enhanced ethanol-sensing performance. *Appl. Phys.*, 2013, 13, 1637.
104. Jang, Y.-G., Kim, W.-S., Kim, D.-H., Hong, S.-H., J. Fabrication of Ga₂O₃/SnO₂ core-shell nanowires and their ethanol gas sensing properties. *Mater. Res.*, 2011, 26, 2322.
105. Chen, C., Lin, Sh.-Sh., Lin, T.-J., Hsu, Ch.-L., Hsueh, T. J., Shieh, T.-Y., The Assessment for Sensitivity of a NO₂ Gas Sensor with ZnGa₂O₄/ZnO Core-Shell Nanowires—a Novel Approach *Sensors*, 2010, 10, 3057.
106. Park, S., Jun, J., Kim, H. W., Lee, C., J. The Structure and the Photoluminescence Properties of SiO_x-Passivated Ga₂O₃ Nanowires. *Korean Phys. Soc.*, 2009, 55, 1591.
107. Zhong, M. Y. Li, Tokizono, T., Zheng, M., Yamada, I., Delaunay, J.-J., *J. Nanopart. Res.*, 2012, 14, 10 pp.
108. Hayden, O., Greytak, A. B., Bell, D. C., Core-Shell Nanowire Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* 2005, 17, 701.
109. Choi, H.-J., Johnston, J.C., He, R., Lee, S. K., Kim, F., Pauzauskie, P., Goldberger, J., Saykally, R. J., Yang, P. J. Self-Organized GaN Quantum Wire UV Lasers. *Phys. Chem. B*, 2003, 107, 8721.
110. Byun, H.J.; Lee, J.C.; Yang, H. Solvothermal synthesis of InP quantum dots and their enhanced luminescent efficiency by post-synthetic treatments *J. Colloid Interface Sci.* 2011, 355, 35–41.
111. Akiyama, T., Nakamura, K., Ito, T., Structural stability and electronic structures of InP nanowires: Role of surface dangling bonds on nanowire facets. *Phys. Rev. B.*, 2006, 73, 235308, 6 pp.
112. Wang, S.Q.; Ye, H.Q. A plane-wave pseudopotential study on III-V zinc-blende and wurtzite semiconductors under pressure. *J. Phys. Condens. Matter* 2002, 14, 9579–9587.
113. D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, A. Jishiashvili, V. Gobronidze, D. Sukhanov. Vapor-solid growth of InP and Ga₂O₃ based Composite Nanowires *Eur. Chem. Bull.*, 2015, 4(1), 24-29
114. Wagh, A.S. *Chemically Bonded Phosphate Ceramics: Twenty-First Century Materials with Diverse Applications.* Elsevier, 2004.

115. Klimova, A. M.; Ananichev, V. A.; Arif, M.; Blinov, L. N. Investigation of the Saturated Vapor Pressure of Zinc, Selenium, and Zinc Selenide. *Glass Phys. Chem.* 2005, 31, 760-762.
116. Schunk, L.O.; Steinfeld, A. Ablative heat transfer in a shrinking packed-bed of ZnO undergoing solar thermal dissociation. *AIChE Journal.* 2009, 55, 1497-1503.
117. Chambon, M.; Abanades, S.; Flamant, G. Thermal dissociation of compressed ZnO and SnO₂ powders in a moving-front solar thermochemical reactor. *AIChE Journal.* 2011, 57, 2264-2273.
118. Colibaba, G.V. Halide-hydrogen vapor transport for growth of ZnO single crystals with controllable electrical parameters. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 2016, 43, 75-81.
119. Wang, J.; Isshiki, M. *Wide-Bandgap II–VI Semiconductors: Growth and Properties.* Springer, 2006.
120. Colibaba, G.V. ZnO:HCl single crystals: Thermodynamic analysis of CVT system, feature of growth and characterization. *Solid State Sci.* 2016, 56, 1-9.
121. Anthrop, D.F.; Searcy, A.W. Sublimation and Thermodynamic Properties of Zinc Oxide. *J. Phys. Chem.*, 1964, 68, 2335–2342.
122. Ntep, J.-M.; Barbé, M.; Cohen-Solal, G.; Bailly, F.; Lusson, A.; Triboulet, R. ZnO growth by chemically assisted sublimation. *Journal of Crystal Growth*, 1998, 184–185, 1026-1030.
123. Jishiashvili, A.; Shiolashvili, Z.; Malhatadze, N.; Jishiashvili D.; Chirakadze A.; Sukhanov, D.; Kanchaveli, D. Influence of Water on the Growth Process of Ge₃N₄ and InP Nanowires. *Orient. J. Chem.* 2017, 33, 1103-1110.
124. Algra, R.E.; Verheijen, M.A.; Borgström, M.T.; Feiner, L.-F.; Immink, G.; van Enckevort, W.J.P.; Vlieg, E.; Bakkers, Twinning superlattices in indium phosphide nanowires. *E.P.A.M. Nature.* 2008, 456, 369–372.
125. Moewe, M.; Chuang, L. C.; Dubrovskii, V. G.; Chang-Hasnain, C. Growth mechanisms and crystallographic structure of InP nanowires on lattice-mismatched substrates. *J. Appl. Phys.* 2008, 104, 044313-4.
126. Caroff, P.; Bollinsson, J.; Johansson, J. Crystal Phases in III--V Nanowires: From Random Toward Engineered Polytypism. *IEEE J. of Sel. Top. Quant. Elec.*, 2011, 17, 829-846.
127. Bach, S.; Celinski, V.R.; Dietzsch, M.; Panthöfer, M.; Bienert, R.; Emmerling, F.; Schmedt auf der Günne, J.; Tremel, W. Thermally Highly Stable Amorphous Zinc Phosphate Intermediates during the Formation of Zinc Phosphate Hydrate. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 2285–2294.

128. Jung, S.H.; Oh, E.; Shim, D.; Park, D.H.; Cho, S.; Lee, B.R.; Jeong, Y.U.; Lee, K.H.; Jeong, S.H. Sonochemical Synthesis of Amorphous Zinc Phosphate Nanospheres Bull. Korean Chem. Soc. 2009, 30, 2280-2282.
129. Frost, R. L. An infrared and Raman spectroscopic study of natural zinc phosphates Spectrochim. Acta. 2004, 60, 1439-1445.
130. Zhou, X.; Du, H.; Ma, H.; Sun, L.; Cao, R.; Li, H. J. An Electron Acceptor Challenging Fullerenes for Efficient Polymer Solar Cells. Phys. Chem. Solids. 2015, 78, 1-7.
131. Ning, Z.L.; Li, W.J.; Sun, Ch.Y.; Che, P.; Chang, Zh.D. Synthesis and optical properties of zinc phosphate microspheres Trans. Nonferrous Met. Soc. China 2013, 23, 718-724.
132. Fabrication of Sub-10-nm Silicon Nanowire Arrays by Size Reduction Lithography Yang-Kyu Choi, Ji Zhu, Jeff Grunes, Jeffrey Bokor, and Gabor. A. Somorjai*. J. Phys. Chem. B 2003, 107, 3340-3343.
133. Nai, J.; Kang, J.; Guo, L. Tailoring the shape of amorphous nanomaterials: recent developments and applications Sci. China Mater. 2015, 58, 44-59.
134. Huczko, A. Template-based synthesis of nanomaterials Appl. Phys. A, 2000, 70, 365-376.
135. Xie, Y.; Kocaefe, D. ; Chen, C.; Kocaefe, Y. Review of Research on Template Methods in Preparation of Nanomaterials. Journal of Nanomaterials. 2016, 2016, 2302595-10.
136. Mao, L.B.; Xue, L.; Gebauer, D.; Liu, L.; Yu, X.F.; Liu, Y.Y.; Colfen, H.; Yu, Sh.H. Anisotropic nanowire growth via a self-confined amorphous template process: A reconsideration on the role of amorphous calcium carbonate Nano Res. 2016, 9, 1334-1345.