

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

დავით ყანჩაველი

ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მიღება და კვლევა

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარდგენილი
დისერტაციის

ა ვ ტ ო რ ე ფ ე რ ა ტ ი

სადოქტორო პროგრამა საინჟინრო ფიზიკა შიფრი 0404

თბილისი

2018 წელი

სამუშაო შესრულებულია საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტში
ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი
საინჟინრო ფიზიკის დეპარტამენტი

ხელმძღვანელი: პროფ. დ. ჯიშიაშვილი

რეცენზენტები:

დაცვა შედგება 2018 წლის "-----" -----, ----- საათზე
საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ინფორმატიკისა და
მართვის სისტემების ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს კოლეგიის
სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია ----- მისამართი:
0175, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს ბიბლიოთეკაში, ხოლო
ავტორეფერატისა - ფაკულტეტის ვებგვერდზე: www.gtu.ge/lms/

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი: პროფ. თ. კაიშაური

შესავალი

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 ღირებულების 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 კითხვები. უამრავი თვისებები, პარამეტრები და ზრდის ტექნოლოგიები ჯერ კიდევ გამოსაკვლევა და დასაწერად. 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 1.34 ევ და ის სილიციუმისა და GaAs-ის 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-ის, 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 საფუზველზე 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 ნანომაკრულების 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 პირობითი ტექნოლოგია, რომელიც საშუალებას გვაძლევს შევამციროთ ზრდის ტემპერატურა ლიტერატურაში აღწერილ ანალოგებთან შედარებით.
2. გამოკვლეულია ის თერმოქიმიური საფუძვლები, რომლებიც InP-ის, Ga-ის და Zn-ის წყაროს გამოწვისას წარმოქმნიან ჯერ აქროლად სუბოქსიდებს, ხოლო შემდეგ კი იწვევენ ნანომაკრულოთ სინთეზს;
3. დადგენილია ის ტემპერატურული ინტერვალები, რომლებშიც InP-ის ნანომაკრულების სინთეზისას ხდება ზრდის მექანიზმის ცვლა ორთქლი-მყარიდან ორთქლი-სითხე-მყარ მექანიზმზე.
4. მიღებულია InP/Zn₃(PO₄)₂ გული-გარსი ტიპის ნანომაკრულები, სადაც მაღალი ლუმინესცენციური თვისებების მქონე კრისტალური InP-ის გულს გარს არტყავს ამორფული (არატოქსიკური) თუთიის სულფატის გარსი, რაც მათი ბიოლოგიურ მარკერებში გამოყენების პერსპექტივას იძლევა.

ნაშრომის ძირითადი შედეგები შემდეგში მდგომარეობს:

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 ვიურტიტის 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.

ნაშრომის პრაქტიკულ ღირებულებას განსაზღვრავს ის, რომ ჩვენს მიერ შემუშავებული ნანოსტრუქტურების ზრდის პირობითი ტექნოლოგია საშუალებას გვაძლევს შევამციროთ ზრდის ტემპერატურა ლიტერატურაში აღწერილ ანალოგებთან შედარებით. ჰიდრაზინის დაშლის აქტიური წინაპროდუქტების გამოყენებით ჩვენ შევძელით მიგვეღო InP-ის კრისტალური თუთიის ფოსფიდის სტრუქტურის ნანომავთულები 440°C ტემპერატურაზე, რაც 810°C-ით ნაკლებია ვიდრე ლიტერატურაში არსებული იგივე მასალის ნანომავთულების ზრდის ტემპერატურაზე 1250°C. გარდა ამისა ერთ პროცესში სინთეზირებულია InP+Zn₃(PO₄)₂ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები, სადაც მაღალი ლუმინესცენციის მქონე კრისტალური InP-ის გული იფარება Zn₃(PO₄)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 ტექნოლოგიური პროცესები აპრობირებული იყო შემდეგ კონფერენციებზე:

1. *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.*
2. *Si and Ge Nanocrystals. Embedded in the Alumina Film. 13th International Metallurgy-Materials Congress 09-11 November 2006 (IMMC 2006), Istanbul, Turkey.*
3. *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 ავტორეფერატის ბოლოში.

I თავი

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 ცვლილებები. განხილულია ასევე ამ ცვლილებების და პარამეტრების გამომწვევი მიზეზები, კერძოდ, კვანტური შეზღუდვები და დიდი ზედაპირის ფართობით გამოწვეული ზედაპირის თვისებების დომინირება. ეს თავი სამი ქვეთავისგან შედგება.

1.1 ქვეთავში აღწერილია ნანომავთულების ახალი თვისებები და პარამეტრები რომლებიც ზომების შემცირებასთან არიან დაკავშირებული.

ნანომავთულები წარმოადგენენ ერთგანზომილებიან 1D ნანოსტრუქტურებს, რომელთა დიამეტრი 1-100ნმ შეადგენს, ხოლო სიგრძე/დიამეტრის თანაფარდობა აღემატება 1000-ს. მოგეხსენებათ, რომ ნანომავთულის შემადგენელ ატომთა დიდი ნაწილი ზედაპირზე მდებარეობს და განსაზღვრავს მის თვისებებსა და ელექტროგამტარობასაც. აღსანიშნავია, რომ ნანომავთულების ზომის და ფორმის ცვლილებით იცვლება მათი პარამეტრებიც.

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. 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:

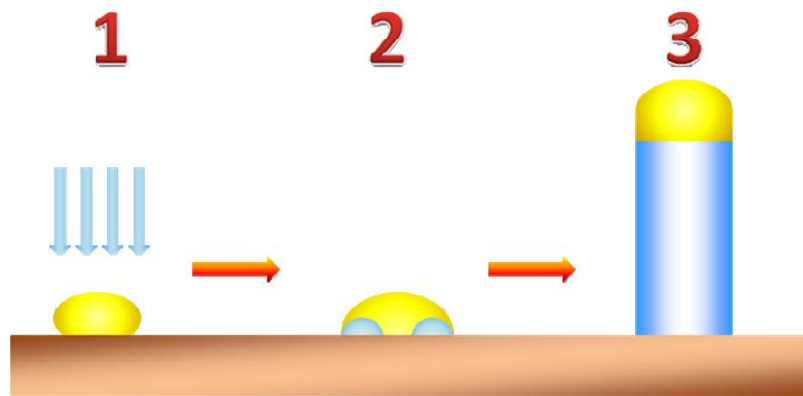
$$\delta E_c = \frac{4E_F}{3n} \quad (2)$$

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).

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.

1.2 ქვეთავში განხილულია ერთგანზომილებიანი ნანომასალების ზრდის ძირითადი მეთოდები, რომელთაგანაც 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. ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდი ემყარება სამი ფაზის გამოყენებას (ნახ.1).

ჯერ წარმოქმნიან კატალიზატორის წვეთებს, (ამისათვის საფენის ზედაპირზე დააქვთ კატალიზატორთა Au, Fe, Ni, Cu და სხვ. ნანონაწილაკები) ამავდროულად ხდება გასაზრდელი მასალის აორთქლება. (ოსმ) მექანიზმის მეორე ეტაპის დროს ნახევარგამტარის ორთქლი აღწევს კატალიზატორის მასალაში და წარმოქმნის ნაერთს. ცნობილია, რომ ორი მასალის ნაერთის დნობის ტემპერატურა (ეგზექტიკური ტემპერატურა T_E) ნაკლებია ცალ-ცალკე თვითოეული მასალის დნობის ტემპერატურაზე.



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

როდესაც რეაქციის ტემპერატურა ეგზექტიკურ ტემპერატურას გაუტოლდება, ხდება ორთქლის ადსორბცია კატალიზატორზე და მისი

გადანაწილება თხევად მასაში დიფუზიის გზით. მესამე ეტაპზე, კატალიზატორის ზედაპირზე ორთქლის მუდმივი ადსორბციით გამოწვეული გადაჯერების შედეგად ხორციელდება ამ მასალების ეფექტიკური წვეთიდან მყარი ფაზის პრეციპიტაცია და კრისტალური სტრუქტურის ნანომავთულის გაზრდა.

1.3 ქვეთავში განხილულია ორთქლი-მყარი მეთოდით ნანომავთულების ზრდა, რომელიც ლითონის კატალიზატორის გარეშე მიმდინარეობს, სინთეზის რეაგენტების უშუალოდ ორთქლის ფაზიდან მყარ ფაზაში გადასვლით. აღწერილია ორთქლი-მყარი მეთოდით ნანომავთულების ზრდის პროცესი.

1.4 და 1.5 ქვეთავებში წარმოდგენილია ჰეტეროფაზული და გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ზრდის მეთოდები.

1.6 ქვეთავში განხილულია ამორფული ნანომასალების სინთეზი და მასთან დაკავშირებული სირთულეები.

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

ასევე აღსანიშნავია, რომ კრისტალური სტრუქტურის ანალიზი ტრადიციული მეთოდებით, როგორებიცაა: ფხვნილების რენტგენოდიფრაქცია (ე.წ. powderX-ray diffraction XRD), შერჩეული არიდან ელექტრონთა დიფრაქცია (ე.წ. Selected Area Electron Diffraction SAED) და მაღალი რეზოლუციის ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია (ე.წ. high-resolutiontransmission 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), ინფრაწითელ სპექტროსკოპიას 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, ატომური წყობა საშუალო მანძილებზე, პოლიმორფიზმი და შორ მანძილებზე ატომების ტოპოლოგიური წყობა. მრავალი კვლევა ჩატარდა სხვადასხვა ტიპის ამორფული მასალების ლოკალური ატომური გარემოს შესასწავლად. მათი ატომთა სპეციფიური წყობა განაპირობებს ამორფული მასალების მექანიკური და სხვა უნიკალური თვისებების გამოვლენას. ასევე ძალზედ მნიშვნელოვანია მათი მაგნიტური თვისებებიც. თუმცა მოცულობით ამორფულ მასალებში მცირე ზედაპირის ფართობი მკაცრად ზღუდავს ამ თვისებების რეალიზაციას.

ნანომასალების თვისებები მათ სტრუქტურაზეა დამოკიდებული, რომელიც შეიძლება დავყოთ ოთხ კატეგორიად: ზომა, ფორმა, შემადგენლობა და კონსტრუქცია. 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.

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 უწყსრიგობის გამო შეუძლებელი ხდება 1D ნანოსტრუქტურების ჩამოყალიბება. საჭირო ხდება სპეციალური მექანიზმის გამოყენება, ან ზრდის მიმართულების მიცემა სხვადასხვა ტექნიკით.

პირველი თავის ბოლო ნაწილში განხილულია ნანომავთულების მოწესრიგებისა და მათი ხელსაწყოებში ინტეგრირების მეთოდები.

II თავი

მეორე თავში აღწერილია ის ტექნოლოგიური დანადგარები და მეთოდები, რომლებიც გამოყენებული იყო სადისერტაციო ნაშრომში ნანომავთულების გასაზრდელად და მათი შემადგენლობის, მორფოლოგიისა და სტრუქტურის შესასწავლად გამოყენებული შემდეგი ანალიტიკური მეთოდები: რასტრული და ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია; რენტგენოფაზური ანალიზი; ელექტრონთა დიფრაქცია; შედგენილობის ანალიზი ელექტრონთა სხივით აღძრული მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივებით. თავში ასევე აღწერილია ის კომპიუტერული პროგრამები, რომლებიც კვლევებში გამოვიყენეთ. კერძოდ: სხვადასხვა ტემპერატურებზე ნანომასალების თერმოდინამიკური პარამეტრების გამოსათვლელად გამოვიყენეთ (პროგრამა HSC Chemistry 5.0), ატომარული გარჩევისუნარიანობის ტემ სურათების სწრაფი ფურიე ანალიზისთვის (პროგრამა Image-J.) და სიბრტყეთაშორის მანძილების ლიტერატურაში არსებულ კრისტალოგრაფიულ მონაცემებთან შესადარებლად კომპიუტერული პროგრამა, (Crystal Maker 10.1).

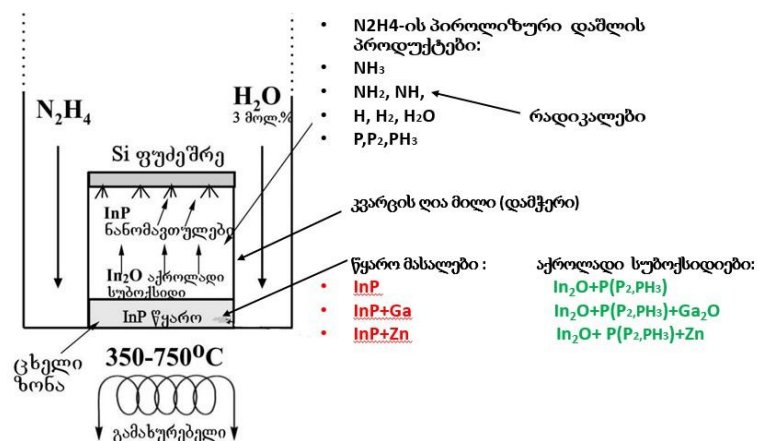
III თავი

მესამე თავი მოიცავს ექსპერიმენტების შედეგებს და მათ განსჯას. ამ თავში განხილულია ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების ჰიდრაზინის ორთქლის არეში გაზრდის მეთოდი, რომელიც

კატალიზატორის გარეშე მიმდინარეობს. ასევე განხილულია ნანომავთულების ფორმირებისთვის საჭირო წინაპროდუქტების წარმოქმნის მექანიზმი და ზრდის პარამეტრების დამოკიდებულება ნანომავთულების სტრუქტურასა და მორფოლოგიაზე.

3.1 ქვეთავი ეძღვნება ინდიუმის ფოსფიდის წყაროდან ნანომავთულების ჰიდრაზინის ორთქლის არეში გაზრდის მეთოდს. InP-ის ნანომავთულების მისაღებად გამოყენებული იყო ორთქლის ფაზიდან ნანომავთულების გაზრდის ჩვენს მიერ შემუშავებული პიროლიზური ტექნოლოგია. ამისათვის კვარცის რეაქტორის (ნახ.2) 10^{-5} ტორ წნევამდე გამოტუმბვის შემდეგ სისტემაში ვუშვებდით 3% წყლის შემცველ ჰიდრაზინს, რეაქტორის ფსკერზე ვათავსებდით კრისტალურ InP-ს წყაროს რომელსაც ვახურებდით ჰიდრაზინის არეში ($400-540^{\circ}\text{C}$) ტემპერატურულ დიაპაზონში. წყაროდან 2 სმ მანძილზე ვათავსებდით Si-ის ან მინის ფუძეშრეს.

3% წყლის შემცველი ჰიდრაზინის პიროლიზული დეკომპოზიციის შედეგად წარმოიქმნება რეაქტიული რადიკალები (NH_3 , NH_2 , NH , H_2 , H), რომლებიც ხელს უწყობენ InP-ს დისოციაციას, შედეგად წარმოიქმნება ფოსფორის ორთქლი და ინდიუმის აქროლადი სუბოქსიდი. ისინი მიემართებიან ცივი სილიციუმის ფუძეშრეზე და წარმოქმნიან InP-ს ნანომავთულებს.



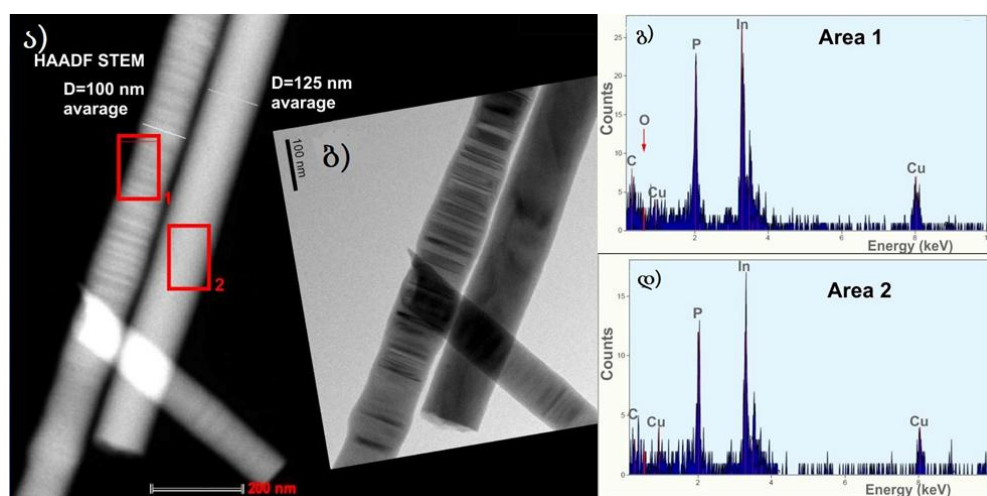
ნახ. 2. კვარცის რეაქტორის სქემა

ინდიუმის ფოსფიდის ნანომავთულების სინთეზი მოხდა ორ ტემპერატურულ რეჟიმში $440^{\circ}C$ -ზე და $540^{\circ}C$ -ზე. დადგინდა, რომ $440^{\circ}C$ -ზე იზრდება 20-80ნმ-მდე დიამეტრის და >80 მკმ სიგრძის მქონე ნანომავთულები, რომელთა ზრდა მიმდინარეობს ორთქლი-მყარი მეთოდით.

$440^{\circ}C$ 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.3-ზე ნაჩვენებია ორი ნანომავთულის (ტემ) სურათი. (ა) სურათი გადაღებულია ელექტრონთა დიდი გაბნევის კუთხითა და წრიული დეტექტორით რასტრულ რეჟიმში, (ე.წ. High Angle Anular Dark Field Scanning Transmission Electron Microscopy) რაც ზრდის სტრუქტურისადმი მგრძნობიარობას. (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.

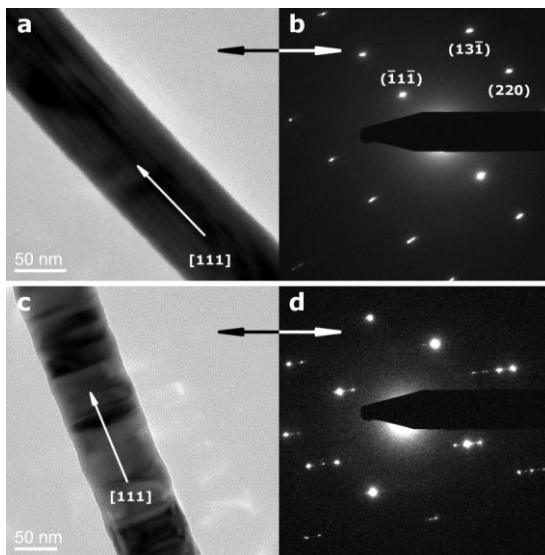
ელემენტურმა EDX ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ორივე ნანომავთული ინდიუმის ფოსფიდია და მათ შედგენილობაში შესამჩნევი განსხვავება არ არის. ნახ.3-ზე (გ) სპექტრი შეესაბამება ორეულებიან ნანომავთულს, ხოლო (დ) უდეფექტო InP-ს ნანომავთულს. ყველაზე მნიშვნელოვანი არის ის ფაქტი, რომ არ ხდება ოქსიდის და ნიტრიდის ფორმირება. სავარაუდოდ 440 °C ტემპერატურა არ არის საკმარისი InN-ის ჩამოსაყალიბებლად. ოქსიდის წარმოქმნისთვის საჭირო ჟანგბადის რაოდენობას ამცირებს წყალბადის ატომები, რომლებიც ჰიდრაზინის დაშლის შედეგად წარმოიქმნებიან.



ნახ. 3. 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.

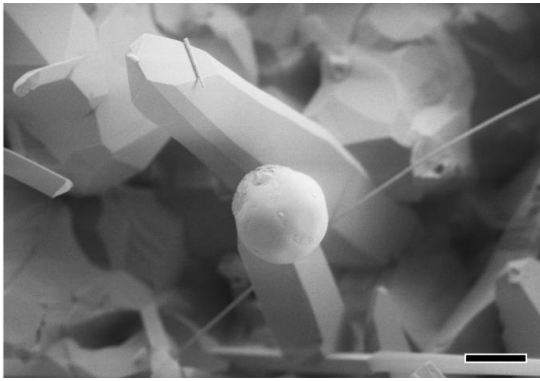
აღსანიშნავია ის ფაქტი, რომ ორივე ტიპის ნანომავთულები [111] მიმართულებით იზრდება. ნახ.4(a)-ზე მოყვანილია InP-ის უდეფექტო

ნანომავთულის (ტემ) სურათი და მისი შესაბამისი დიფრაქციული სურათი ნახ.4(b), სადაც (111) სიბრტყეთა შორის მანძილი შეადგენს $d_{111}=0.340$ ნმ, რაც სრულიად ემთხვევა ლიტერატურაში არსებულ კუბური InP-ის (111) სიბრტყეთა შორის მანძილს. ნახ.4(c)-ზე, მოყვანილია ორეულებიანი InP-ის ნანომავთულის (ტემ) სურათი და შესაბამისი დიფრაქციული სურათი (ნახ.23 (d)), რომლის ანალიზმაც გვიჩვენა, რომ გვაქვს ვიურციტის სტრუქტურის სეგმენტები, რომლებიც კუბური თუთიის კრისტალური სტრუქტურის მქონე სეგმენტებს შორის არიან მოთავსებული.

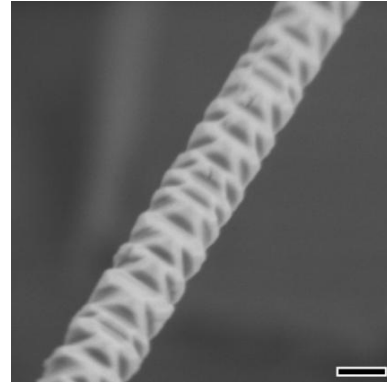


ნახ.4. 440°C ტემპერატურაზე გაზრდილი InP-ის ნანომავთულების (ტემ) სურათები და მათი შესაბამისი დიფრაქციული სურათები. (a,b) InP-ის (ტემ) და დიფრაქციული სურათები ორეულების გარეშე. (c,d) ორეულებიანი InP-ის (ტემ) და დიფრაქციული სურათები.

ფუძემდრის ტემპერატურის 540°C-მდე გაზრდით იცვლება ნანომავთულების მორფოლოგია, კერძოდ იზრდება ნანომავთულების დიამეტრი, რომელიც რამოდენიმე მიკრომეტრს შეადგენს. ფუძემდრის ტემპერატურის მომატება ასევე იწვევს ნანომავთულების ზრდის მექანიზმის ცვლილებას ორთქლი-მყარი მეთოდიდან ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდად, რაც ნანომავთულების წვერზე კატალიზატორის წვეთების გაჩენით აიხსნება (ნახ.5).



ნახ. 5. 540 °C ტემპერატურაზე გაზრდილი InP-ს ნანომავთულების (რემ) სურათი.
(დანაყოფის ზომა = 2 μm)

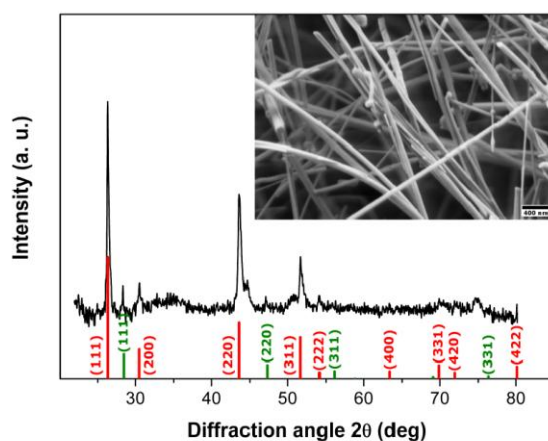


ნახ. 6. რომბულად დეკორირებული InP-ს ნანომავთულის (რემ) სურათი.
(დანაყოფის ზომა = 200 ნმ)

ზოგიერთ ნანომავთულში შეიმჩნევა თანაბრად განლაგებული ორეულების გაჩენა. ანუ ჯერ იზრდება ნორმალური თუთიის სულფიდის კუბური მესერი, ხოლო შემდეგ მისი სარკული ორიენტაციის მესერი. InP-ში ასეთი სარკული ორეულების წარმოქმნის ენერგია ძალიან მცირეა და პატარა თერმულ ფლუქტუაციას ორეულის წარმოქმნა შეუძლია. იგივე სხვა მკვლევარებთანაცაა აღწერილი. ორეულების ინტენსიური და გარკვეული ფიქსირებული პერიოდულობით წარმოქმნას შეუძლია შექმნას ე.წ. რომბულად დეკორირებული InP-ს ნანომავთულები (ნახ.6), რომელთაც ლიტერატურის მიხედვით ლუმინესცენციის გაუმჯობესებული გამოსავალი აქვთ, სტრუქტურაში წარმოქმნილი მექანიკური დაძაბულობების გამო.

3.2 ქვეთავში განხილულია კომბინირებული InP+Ga წყაროდან ნანომავთულების სინთეზი. მიღებულია გული-გარსი ტიპის $\text{InP}+\text{Ga}_2\text{O}_3$ ნანომავთულები, სადაც გული კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდია, ხოლო გარსი ამორფული გალიუმის ოქსიდი. ნანომავთულების გაზრდა მიმდინარეობდა 350-425°C ტემპერატურულ ინტერვალში, 3 მოლ% წყლის შემცველ ჰიდრაზინის არეში, რომლის ნაჯერი ორთქლის წნევა შეადგენდა ~10 ტორს.

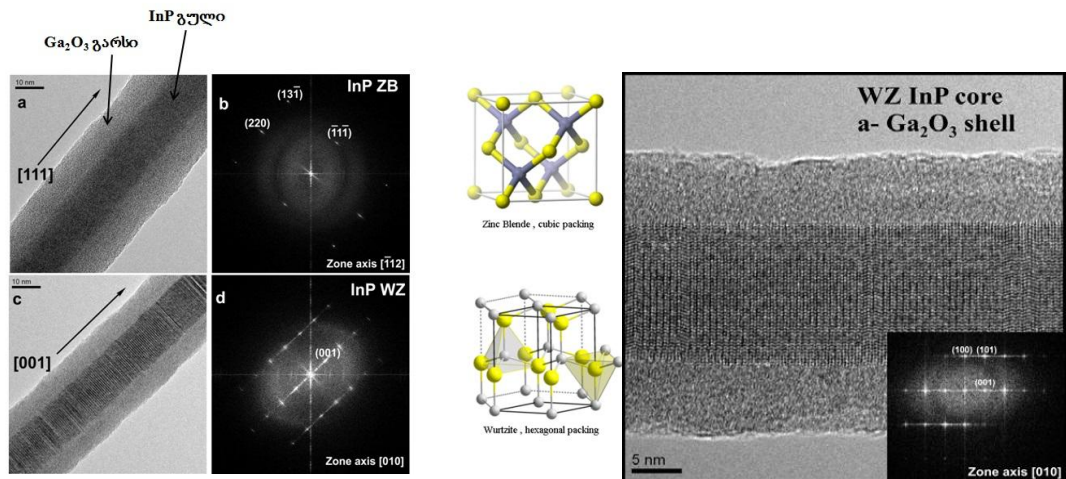
რეაქტორში კომბინირებული წყაროს გახურებისას ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტებთან ურთიერთქმედების შედეგად ხდებოდა აქროლადი სუბოქსიდების წარმოქმნა InP და Ga-ის ზედაპირზე. ეს სუბოქსიდები სუბლიმირებდნენ სილიციუმის ფუძეშრისკენ, რომელიც წყაროდან 2სმ-ის დაშორებით მდებარეობდა. შედეგად ხდებოდა ფაზათა სეგრეგაცია და ერთგანზომილებიანი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ზრდა. აღსანიშნავია, რომ მიღებულ ნანომავთულებში არ შეიმჩნეოდა კატალიზატორის წვეთები (ნახ.7). რაც მიაწინებს იმაზე, რომ ზრდა მიმდინარეობდა ორთქლი - მყარი მექანიზმით.



ნახ.7. 350°C ტემპურატურაზე მიღებული InP+Ga გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების რენტგენოფაზური ანალიზი და (რემ) სურათი. (წითელი ფერით აღნიშნულია არაორგანული კრისტალური სტრუქტურის ორიენტაციები ICSD73-1983; მწვანე ფერი ეკუთვნის Si-ის ფუძეშრს)

InP+Ga₂O₃ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ტრანსმისიულ ელექტრ-ონულ მიკროსკოპიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ნანომავთულებს გააჩნიათ კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდის გული და ამორფული გალიუმის ოქსიდის გარსი. ნანომავთულების გულების დიამეტრი 15 ნმ-ზე მცირეა (ნახ.7), რაც InP-თვის ბორის ექსიტონის რადიუსზე პატარაა ($r_B=15$ ნმ), ეს ნიშნავს იმას, რომ მასალის თვისებები ქვანტური შეზღუდვის ეფექტებით იმართება.

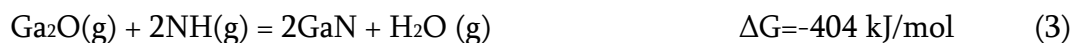
InP-ის გულის კრისტალოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ მას გააჩნია როგორც კუბური თუთიის სულფიდის, ასევე ვიურციტის ჰექსაგონალური სტრუქტურა. გავზომეთ კრისტალური InP-ს გულების სიბრტყეთა შორის მანძილები, რომლებიც აბსოლუტურად შეესაბამებოდა ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებს.



ნახ.7. InP+Ga წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის (ტემ) სურათები და შესაბამისი ელექტრონთა დიფრაქციები.

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:

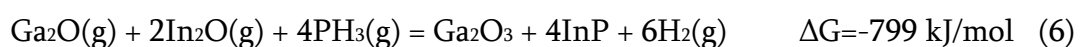
რეაქციები, რომლებიც NH₃, NH₂ და NH წინაპროდუქტებიდან GaN-ის ფაზის მიღებას იწვევენ:



რეაქციები, რომლებიც Ga₂O₃-ის ფაზის მიღებას იწვევენ:



ქიმიური რეაქციები, რომლებიც InP-ს და Ga₂O₃-ის ფაზების სპონტანურ სეგრეგაციასა და გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის ჩამოყალიბებას იწვევენ.



როგორც ვხედავთ (6; 7; 8) რეაქციებს გააჩნიათ ძალიან დიდი უაროვითი 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. სინთეზის ეს ტემპერატურა, ანუ 400 გრადუსი საკმარისია კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდის გულის ჩამოსაყალიბებლად, მაგრამ არ არის საკმარისი გალიუმის ოქსიდის დასაკრისტალებლად და ის ამორფული სტრუქტურისაა.

ზემოთ მოყვანილი კვლევების შედეგად დავადგინეთ, რომ $\text{InP}+\text{Ga}$ წყაროს გამოყენებით იზრდება გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები, სადაც გული კრისტალური InP -ია, გარსი კი ამორფული Ga_2O_3 . ასეთი ტიპის ნანომავთულებს გააჩნიათ უნიკალური ლითონ-დიელექტრიკ გადასასვლელი და წარმოადგენენ პერსპექტიულ მასალას შემოხვეულსაკეტიან ლითონ-დიელექტრიკ-ნახევარგამტარი (ლდნ) ტრანზისტორების შესაქმნელად.

3.3 ქვეთავში განხილულია $\text{InP}+\text{Zn}$ და $\text{InP}+\text{ZnO}$ კომბინირებული წყაროებიდან გული გარსი ტიპის ნანომავთულების სინთეზი, სადაც გულის სახით გამოიყოფა კრისტალური ინდიუმის ფოსფიდი, ხოლო გარსის სახით თუთიის სულფატი $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$.

$\text{InP}+\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების მისაღებად ერთ შემთხვევაში $\text{InP}+\text{Zn}$ -ის, ხოლო მეორეში $\text{InP}+\text{ZnO}$ -ის წყაროებს კვარცის რეაქტორში ვახურებდით 650 °C ტემპერატურამდე, რაც სილიციუმის ფუძემშრეზე (რომელიც წყაროდან 2სმ-ის დაშორებით მდებარეობდა) გვადლევდა 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 , რომელიც მიემართება Si -ის

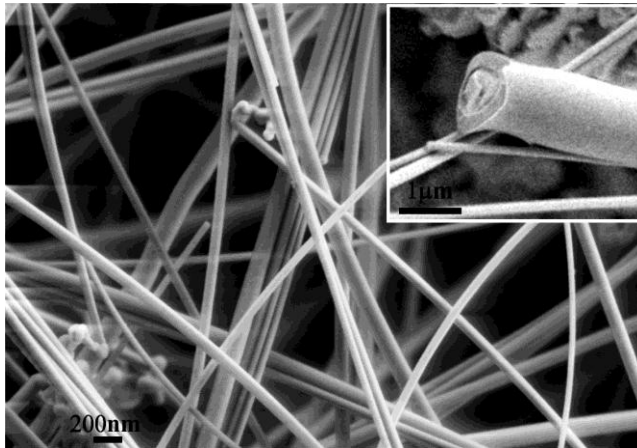
ფუძემდებრისკენ, სადაც ურთიერთქმედებს Zn-ის ორთქლთან. შედეგად ხდება ფაზათა სეგრეგაცია და იზრდება $\text{InP}+\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულები.

Zn-ის ფხვნილს გააჩნია დაბალი დნობის ტემპერატურა (420°C), რის გამოც ის ადვილად სუბლიმირებს. მისი ნაჯერი ორთქლის წნევა მაღალია დაბალ ტემპერატურებზეც (მაგ: 10^{-4} ტორ 250°C -ზე). ZnO-ს პირიქით გაცილებით მაღალი დნობის (1975°C) და დისოციაციის ტემპერატურა გააჩნია, საერთოდ ZnO-ს წყაროს შემთხვევაში აქროლადი Zn ნაწილაკების მისაღებად და შემდეგ მათი ფუძემდებრზე გადასატანად იყენებენ წყალბადს და ჰალოგენებს. 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, 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. სწორედ ამ რადიკალების არსებობა უწყობს ხელს ZnO-ს დეკომპოზიციის ტემპერატურის შემცირებას.



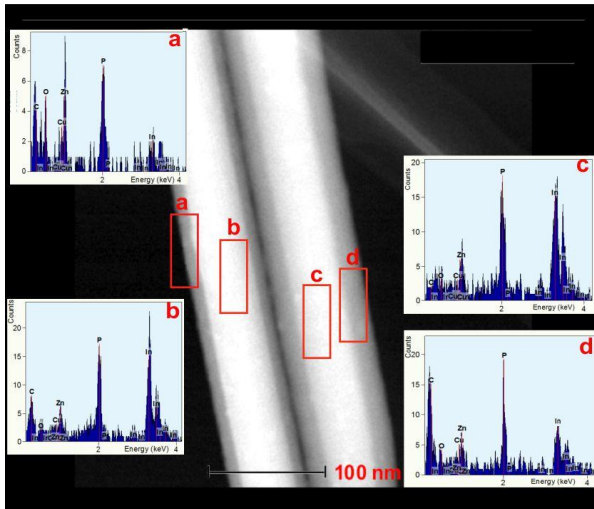
როგორც (9) რეაქციიდან ვხედავთ (რომელიც 420°C -ზე მინდინარეობდა), NH რადიკალების მეშვეობით ZnO დან Zn-ის განცალკევების რეაქციას მაღალი უარყოფითი გიბსის ენერგია გააჩნია, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ 420°C -ზე ჩვენი ტექნოლოგიით სავსებით შესაძლებელია Zn-ის ნაწილაკების მიღება. წყლის მოლეკულები, რომლებიც (9) რეაქციის შედეგად გამოიყოფა მონაწილეობენ რეაქტორის ცივ ზონაში ოქსიდების ფორმირებაში, ან აქროლადი In_2O_3 -ების წარმოქმნაში.



ნახ. 8. InP+Zn წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულების (რემ) სურათი. (სურათზე გადიდებულ ჩანართზე გამოსახულია ნანომავთულის კვეთა).

ნახ.8-ზე ნაჩვენებია 420°C ტემპურატურაზე InP+Zn-ის წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულების (რემ) სურათი. 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.

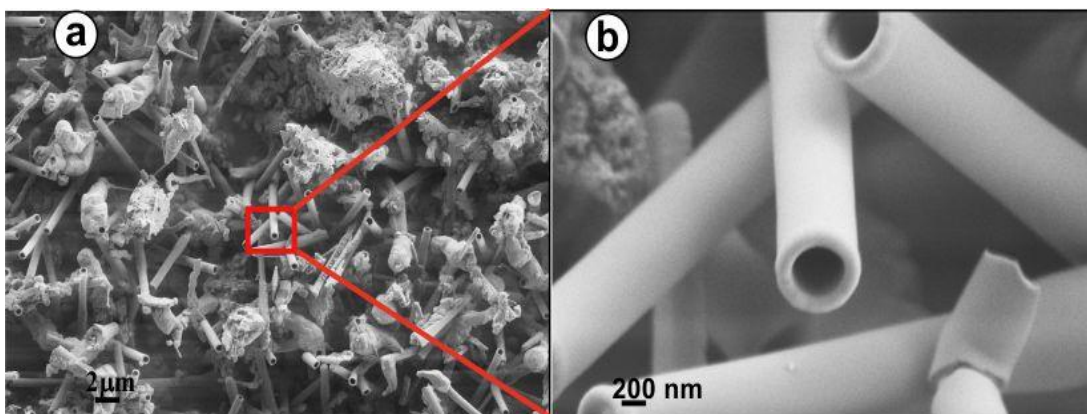
გულის კრისტალოგრაფიულმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ იგი შეიცავს როგორც ვიურციტის, ასევე კუბური თუთიის სულფიდის სტრუქტურის InP-ს. InP-ს მოცულობითი კრისტალი მხოლოდ თუთიის სულფიდის კუბური სტრუქტურისაა, მაგრამ 1D InP-ს ნანომავთულებში ხშირად გვხვდება ვიურციტის ჰექსაგონა-ლური სტრუქტურაც. ამის მიზეზი გახლავთ ის, რომ ნანომავთულებს გააჩნიათ მაღალი ზედაპირი/მოცულობა-ზე თანაფარდობა, რაც ნანომავთულში ვიურციტის სტრუქტურის ჩამოყალიბებას უწყობს ხელს.



ნახ. 9. InP+Zn წყაროდან გაზრდილი გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების HAADF ტემ სურათი და (a, b, c, d) მონიშნული ადგილების შემადგენლობის EDS ანალიზი.

გარსის ელემენტური შემადგენლობის დასადგენად გამოვიყენეთ EDS და ინფრაწითელი სპექტროსკოპიული მეთოდები. ნახ.9-ზე ნაჩვენებია $\text{InP}+\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების შემადგენლობის EDS ანალიზის სურათები. წითელი მართკუთხა მარკერებით მონიშნულია ის ადგილები საიდანაც ხდებოდა EDS სიგნალების დაფიქსირება. (a) და (d) შეესაბამება გარსის შემადგენლობას, ხოლო (b) და (c) გვაძლევს 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.

განხილულია ის თერმოქიმიური რეაქციები, რომელთაც InP-ის და $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ -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 $\text{InP}+\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$ გული-გარსი ტიპის ნანომავთულების ზრდა. განსხვავება ის გახლავთ, რომ InP+ZnO-ს წყაროს შემთხვევაში იზრდება ნანომავთულების გარსის სისქე, რაც რეაქტორში ჟანგბადის კონცენტრაციის ზრდით აიხსნება.



ნახ. 10. მცირე რაოდენობის InP-ს შემცველობის InP+Zn წყაროდან 540°C ტემპერატურაზე გაზრდილი ნანომავთულების რემ სურათები. a) დაბალი გადიდებით, b) მაღალი გადიდებით.

იმისათვის რომ შეგვესწავლა გარსის ფორმირების მექანიზმი, წყაროში ჩავდეთ მცირე რაოდენობის InP. ნახ.10-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, მაგრამ უმეტესობა მილაკებისა გულის გარეშეა. თავიდან ხდება გული-გარსი ტიპის ნანომავთულის ზრდა, ხოლო InP -ს ამოწურვის შემდეგ გულის ზრდა წყდება. ამავე დროს რეაქტორში $Zn_3(PO_4)_2$ -ის გარსის ფორმირებისთვის საჭირო წინაპროდუქტები (ფოსფორი, Zn და H_2O) ისევ გვაქვს, რის შედეგადაც გარსი $Zn_3(PO_4)_2$ -ის ნანომილაკის სახით განაგრძობს ზრდას. $Zn_3(PO_4)_2$ -ის გარსის კვეთა (ნახ.10b) 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.

დასკვნები

1. InP-ს საფუძველზე შემუშავებულია 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.

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_2, P_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.

დისერტაციის თემათ გამოქვეყნებული შრომათა სია

1. D. Jishiasvili, A.Chirakadze, Z. Shiolasvili, 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. Shiolasvili, 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. Shiolasvili, 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. Shiolasvili, 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. Shiolasvili¹, N. Makhatadze¹, D. Jishiashvili^{1, *}, 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