

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ხელნაწერის უფლებით

ალექსანდრე ჯიშიაშვილი

ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების მიღება და კვლევა

დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად წარდგენილი
დისერტაციის

ავტორეფერატი

სადოქტორო პროგრამა საინჟინრო ფიზიკა შიფრი 0404

თბილისი

2017 წელი

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

ხელმძღვანელი: პროფ. დ. ჯიშიაშვილი

რეცენზენტები: ფიზ.-მათ. მეცნ. დოქტორი, პროფ. ნ. დოლიძე
ფიზ.-მათ. მეცნ. დოქტორი, პროფ. ზ. ჯიბუტი

დაცვა შედგება 2017 წლის ” 07” ივლისს, 16⁰⁰ საათზე საქართველოს
ტექნიკური უნივერსიტეტის -----

----- ფაკულტეტის სადისერტაციო საბჭოს
კოლეგიის

სხდომაზე, კორპუსი -----, აუდიტორია ----- მისამართი:
0175, თბილისი, კოსტავას 77.

დისერტაციის გაცნობა შეიძლება სტუ-ს ბიბლიოთეკაში, ხოლო
ავტორეფერატისა - ფაკულტეტის ვებგვერდზე

სადისერტაციო საბჭოს მდივანი ----- პროფ. თ. კაიშაური

შესავალი

ერთგანზომილებიანი (1D) ნანომასალათა უნიკალური, მოცულობითი მასალისგან მნიშვნელოვნად განსხვავებული თვისებები, განპირობებულია მათში ზედაპირული ატომების სიჭარბით მოცულობითთან შედარებით და ენერგეტიკული სპექტრის არსებითი მოდიფიკაციით, რაც ნანოზომების მიღწევისას მასალაში აღძრული კვანტური შეზღუდვებითაა გამოწვეული. ასეთ 1D ნანოსტრუქტურების ნაირსახეობა ფართოა და მოიცავს ნანომავთულებს, ნანომილაკებს, ნანომელებს, ნანოსარტყელებს, ნანოსპირალებს, გული-გარსი ტიპის ნანოსტრუქტურებს და სხვ. მათი განივკვეთი ნანომეტრების რიგისაა, ხოლო სიგრძე შეიძლება მილიმეტრებსაც კი აღწევდეს. მცირე დიამეტრის გამო ნანომავთულებში ადვილად ხდება დამაბულობების რელაქსაცია და სტრუქტურული დეფექტების მოსპობა მათი ზედაპირზე გამოსვლის გზით. ამის შედეგად ნანომასალები ხასიათდებიან სრულყოფილი კრისტალური სტრუქტურით და მექანიკური, ოპტიკური თუ სხვა პარამეტრებით, რომლებიც თეორიულად გათვლილ მნიშვნელობებს უახლოვდებიან. აღნიშნულს ემატება 1D ნანოსტრუქტურებში დიამეტრის შემცირების გზით თვისებების ფართო დიაპაზონში ცვლილების შესაძლებლობა. ყოველივე ზემოთქმულის გამო 1D ნანომასალები დღეს განიხილებიან, როგორც ყველაზე პერსპექტიული ნანომასალები მომავლის ნანოხელსაწყობის შესაქმნელად.

თანამედროვე მიკროელექტრონიკა უკვე რეალურადაა გადასული 7 ნანომეტრიან Si-ს ნანომავთულიან ტრანზისტორებზე შემოხვეული საკეთით (Wrap-gated FET), რომლებშიაც ნანომავთული ფოტოლითოგრაფით მზადდება. ვერტიკალურ ნანომავთულთა საფუძველზე შეიქმნა კომერციული მასალა “Vantablack“ რომელიც დასხივებული სინათლის 99,96% შთანთქავს. რეალური საფუძვლითა თუ მყიდველთა მიზიდვის მიზნით უამრავი საქონლის თავსართში გვხვდება

სიტყვა „ნანო“, რაც მაღალი ხარისხისა და ეფექტურობის ნიშნად იქცა. ქვეყნდება მრავალი პუბლიკაცია ცალკეულ ნანომავთულთა და ნანომავთულთა არეებზე დამზადებულ, უნიკალური პარამეტრების მქონე აირის სენსორებზე, მზის ენერჯის გარდამქმნელებზე, ფოტოდეტექტორებზე. უკვე დაწყებულია ამ ნანოხელსაწყოების კომერციალიზაცია. 1D ნანომასალების ყველაზე პოპულარული წარმომადგენელი მაინც უნიკალური თვისებების მქონე ნახშირბადის ნანომილაკებია, რომელთა ერთი გრამის ფასი 1500 დოლარი იყო 2000 წელს, დღეს კი ტექნოლოგიის მედმივი დახვეწის შედეგად 2 დოლარამდე შემცირდა.

აღნიშნულიდან გამომდინარე, დღეს ძალზე აქტუალურია ახალი 1D ნანომასალებისა და მათი მიღების ახალი ტექნოლოგიების შემუშავების საქმე. ხშირ შემთხვევაში უნიკალური ნანომასალების მიღება მხოლოდ ტექნოლოგიური პროცესის დახვეწითა და სრულყოფით ხორციელდება. ამის ნათელი მაგალითია GaN-ის სრულყოფილი კროსტალური თხელი ფირების მიღება და ოთახის განათებისთვის თეთრი დიოდის შექმნა, რასაც სამი, დღეს უკვე ნობელის პრემიის ლაურეატი იაპონელი მეცნიერის 20 წლის ტექნოლოგიური კვლევა დასჭირდა. მხოლოდ სწორი ტექნოლოგიის შემუშავებით მოხერხდა უკვე XXI საუკუნის დასაწყისში სტრუქტურულად სრულყოფილი ინდიუმის ნიტრიდის მიღება და მისი აკრძალული ზონის დადგენა.

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითად მიზანს წარმოადგენდა 1D ნანოსტრუქტურების გასაზრდელად ახალი, ეფექტური, დაბალტემპერატურული, პიროლიზური ტექნოლოგიის შემუშავება, მიღებული ნანომასალების სტრუქტურის, შედგენილობისა და თვისებების კვლევა და მათი პრაქტიკული გამოყენების შეფასება. აღნიშნული მიზნის მისაღწევად დაისახა, და შემდეგ კი პრაქტიკულად გადაიჭრა შემდეგი ამოცანები:

1. ნანომავთულთა სინთეზის ახალი ტექნოლოგიის შემუშავება, რომელშიაც აქტიური არის სახით გამოიყენება 3 მოლ.% წყლის შემცველი ჰიდრაზინის (N_2H_4) პიროლიზური დაშლის პროდუქტები;
2. გერმანიუმისა და ინდიუმის წყარომასალების ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტებში გამოწვისას მიღებული აქტიური რადიკალების, აქროლადი კომპონენტებისა და სხვა წინაპროდუქტების თეორიული (თერმოქიმიური) და ექსპერიმენტალური გამოკვლევა;
3. Ge და In-ის საფუძველზე ოქსიდური და ნიტრიდული 1D ნანომასალების ზრდის პროცესის შესწავლა;
4. ტექნოლოგიური პარამეტრების ზეგავლენის დადგენა ნანომასალათა თვისებებზე, მორფოლოგიაზე, სტრუქტურაზე და მათი ოპტიმიზაცია;
5. სინთეზირებული In_2O_3 -ის ნანომავთულთა პრაქტიკული გამოყენების დემონსტრაციის მიზნით აირის მარტივი სენსორის დამზადება და გამოცდა.

წარმოდგენილი ნაშრომის მეცნიერული სიახლე მდგომარეობს შემდეგში:

1. პირველადაა შესწავლილი გერმანიუმისა და ინდიუმის ზედაპირებზე ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის პროდუქტებთან მიმდინარე პროცესები, რომლებიც წინ უსწრებენ ნანომავთულთა ზრდას და შემუშავებულია ნანომავთულთა გაზრდის ახალი დაბალტემპერატურული ტექნოლოგია;
2. გამოკვლეულია ის თერმოქიმიური საფუძვლები, რომლებიც Ge და In-ის წყაროს გამოწვისას წარმოქმნიან ჯერ აქროლად სუბოქსიდებს, ხოლო შემდეგ კი იწვევენ ნანომავთულთა სინთეზს;
3. დადგენილია ის ტემპერატურული ინტერვალები, რომლებშიც Ge_3N_4 -სა In_2O_3 -ის ნანომავთულების სინთეზისას ხდება ზრდის მექანიზმის ცვლა ორთქლი-სითხე-მყარიდან ორთქლი-მყარ მექანიზმზე. აგრეთვე დადგინდა ის ტემპერატურა, რომელზეც Ge+In კომბინირებული წყაროდან იზრდება InN-ის ნანონაწილაკებით დეკორირებული $In_2Ge_2O_7$ ნანომავთულები.

კვლევის პირველ ობიექტს წარმოადგენს ნანოსტრუქტურათა სინთეზის ტექნოლოგია და მისი ტექნოლოგიური პარამეტრები (წყაროსა და ფუძემდრის ტემპერატურა, პროცესის ხანგრძლივობა, ჰიდრაზინის კონცენტრაცია და სხვ.). კვლევის სხვა ობიექტებს შეადგენდნენ სინთეზირებული ნანომავთულები, რომელთა ანალიზისთვის გამოვიყენეთ შემდეგი მეთოდები: რასტრული და ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია; რენტგენული დიფრაქცია; ატომურ-ძალური და ოპტიკური მიკროსკოპია; ელექტრონთა დიფრაქცია; გრავიმეტრია; შედგენილობის ანალიზი ელექტრონთა სხივით აღძრული მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივებით;

ნაშრომის ძირითადი შედეგები შემდეგში მდგომარეობს:

1. შემუშავებულია ახალი, დაბალტემპერატურული ტრქნოლოგია, რომელიც ემყარება ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის პროდუქტების არეში ნანომავთულთა სინთეზს;
2. Ge, In და კომბინირებული Ge+In წყაროების გამოყენებით სინთეზირებულია გერმანიუმის ნიტრიდისა, ინდიუმის ოქსიდისა და გერმანიუმის ნანომავთულები, აგრეთვე InN-ით დეკორირებული $In_2Ge_2O_7$ -ის ნანოსტრუქტურები;
3. შესწავლილია მათი ზრდის პროცესი, შედგენილობა, მორფოლოგია და სტრუქტურა, აგრეთვე ამ მახასიათებლების დამოკიდებულება ტექნოლოგიურ პარამეტრებზე;
4. In_2O_3 -ის ნანომავთულთა არის საფუძველზე დამზადებულია ამიაკის სენსორი და ნაჩვენებია, რომ მისი მგრძნობიარობა საკმარისია რათა სენსორმა მილიონ ჰაერის მოლეკულაში შერეული ერთი ამიაკის მოლეკულა იგრძნოს.

ნაშრომის პრაქტიკულ ღირებულებას განსაზღვრავს ის, რომ ნანოსტრუქტურათა სინთეზის შემუშავებული ტექნოლოგია გამოირჩევა ეფექტურობით და საშუალებას იძლევა შევამციროთ ზრდის ტემპერატურა ლიტერატურაში აღწერილ ანალოგებთან შედარებით. მაგალითად, Ge_3N_4 -

ის ნანომავთულთა შემთხვევაში ზრდის ტემპერატურა შემცირდა 350°C–ით, ხოლო In₂Ge₂O₇–ისა და InN–ის სინთეზისას, შესაბამისად 150 და 50°C–ით. გარდა ამისა, ახალი მეთოდითაა სინთეზირებული ფართოზონიანი ($\Delta E_g=4.3$ ევ) ნახევარგამტარული მასალა In₂Ge₂O₇, რომელიც ზრდის პროცესშივე, იმავე ტექნოლოგიურ ციკლში იფარება InN–ის ნანონაწილაკებით. ასეთი დეკორირებული ნანომასალა ულტრაიისფერი ფოტოდეტექტორებსა და აირის სენსორებში მისი გამოყენების კარგ პერსპექტივებს სახავს. In₂O₃–ის ნანომავთულთა საფუძველზე დამზადდა ამიაკის სენსორი, რომლსაც ppm დონის მგრძნობიარობა გააჩნია.

ნაშრომის შედეგების აპრობაცია ჩატარდა შემდეგ კონფერენციებზე: ICANM—2013,2014, 2015, 2016. International conference & exhibition on advanced and nanomaterials, Canada, 2013–2016; International Conference NANO-2012, 2014, Georgia, 2012, 2014; Nuclear Radiation Nanosensors and Nanosensory Systems. International Conference, Georgia, 2014; 2nd Training Event and Final Meeting. EC Funded GEO RECAP Project (N266155), Georgia, 2012; 21st International Crimean Conference “Microwave and telecommunication Technology” (CriMiCo’2011), 2011, Ukraine; The European Future Technologies Conference and Exhibition-FET11, Hungary, 2011; International Scientific Conference - Modern Issues of Applied Physics, Georgia, 2011; Modern ecological problems and Caucasus. The International Conference ECO, Georgia, 2010; 1st International Conference on Nanochemistry and Nanotechnologies, Georgia, 2010; International Semiconductor Conference CAS-2009, Romania, 2009; The International Conference For NanoTechnology Industries (NANO Conference 2009, King Saud University), Saudi Arabia, 2009;

პუბლიკაციები. ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 14 სამეცნიერო პუბლიკაციაში რომელთა სია მოყვანილია ავტორეფერატის ბოლოში. მიღებულია საქართველოს ერთი პატენტი.

შესავალი

შესავალი ეძღვნება ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების (ნანომავთულები, ნანომელები, ნანოსარტყელები, ნანომილაკები და სხვ.) უნიკალურ, მოცულობითი მასალებისგან მნიშვნელოვნად განსხვავებულ ძირითად თვისებებს და მათ გამომწვევ მიზეზებს, კერძოდ ზედაპირის თვისებების დომინირებას და კვანტური შეზღუდვების შედეგად გადაწყობილ ენერგეტიკულ სპექტრს. აღნიშნულია 1D ნანოსტრუქტურების რეალურ ხელსაწყოებში, განსაკუთრებით კი მიკრო- და ნანოელექტრონიკაში, აგრეთვე სენსორულ ტექნიკაში გამოყენების ძირითადი პერსპექტივები. განხილულია ის აქტუალური საკითხები, რაც სადღეისოდაა დასახული 1D ნანომასალების სინთეზისა თუ პრაქტიკული გამოყენების მიმართულებით.

I თავი

I თავი წარმოადგენს იმ ლიტერატურის მიმოხილვას, რომელიც დაკავშირებულია როგორც 1D ნანოსტრუქტურების ზოგად დახასიათებასთან, ისე მათი მიღების ტექნოლოგიასთან და კონკრეტულ გამოყენებასთან. ეს თავი სამი ქვეთავისგან შედგება.

1.1. ქვეთავში აღწერილია ნანომავთულთა თვისებები და ის მექანიზმები, რომლებიც ზომების შემცირებისას იწვევენ ნანომასალაში ახალი, უნიკალური თვისებების წარმოქმნას.

ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურები მიეკუთვნებიან იმ მასალებს, რომელთაც მხოლოდ ერთი მაკროგანზომილება, კერძოდ სიგრძე გააჩნიათ. დარჩენილი ორი განზომილება კი 100 ნანომეტრზე მცირე სიდიდისაა.

ნანომავთულებისადმი დიდ მეცნიერულ ინტერესს განსაზღვრავს უპირველესად მათი სრულყოფილი, პრაქტიკულად უდეფექტო კრისტალური სტრუქტურა, რაც მიიღწევა მათში მექანიკური

დაძაბულობების გაადვილებული რელაქსაციით, რადგან დაძაბულობა ძალზე მცირე მოცულობას მოიცავს. იგივე ითქმის ვაკანსიებზეც, რომლებიც ნანომავთულებში პრაქტიკულად არ გვხვდებიან, რადგან მათ რამოდენიმე მესრის პარამეტრის გავლა და ზედაპირზე გამოსვლა თვით ზრდის პროცესშიაც კი ადვილად შეუძლიათ. ნანომასალების უნიკალურ, თვისებებს განსაზღვრავს ზედაპირზე განთავსებულ ატომთა დიდი რიცხვი და, შესაბამისად ზედაპირული თვისებების დომინირება. ნახევარგამტარულ და დიელექტრიკულ ნანომასალებში ამას ემატება ნანოზომებით გამოწვეული ძალზე ძლიერი კვანტური შეზღუდვები, რომლებიც მთლიანად ცვლიან ენერგეტიკულ სპექტრს.

ნახევარგამტარული კრისტალის ზომების ~10 ნმ-ზე დაბლა შემცირებისას მნიშვნელოვნად კლებულობს სავალენტო ელექტრონთა საერთო რაოდენობა, n , რაც იწვევს დონეებს შორის ინტერვალების ზრდას:

$$\delta E_C = \frac{4E_F}{3n}$$

სადაც E_F - ფერმის ენერგიაა. გარდა დონეებს შორის ინტერვალისა, იზრდება აგრეთვე აკრძალული ზონის სიგანეებიც, რაც აღიწერება ფორმულით:

$$\Delta E_g = \frac{3.9}{d_0^n} \left(\frac{d_m}{d_0} \right)^{n[2n+5]/3}$$

სადაც d_m – ნანოკროსტალის დიამეტრია; d_0 – ექსიტონის ბორის რადიუსია (გერმანიუმისთვის 22 ნმ, Si-თვის 5ნმ), $n=1.22$ Ge და Si-თვის;

ზოგადად ამ მოვლენას კვანტური შეზღუდვა (Quantum confinement) ეწოდება და ის მოქმედებს ნანომასალის ელექტრულ, ოპტიკურ, მაგნიტურ, ქიმიურ, თერმულ, მექანიკურ თვისებებზე. პრაქტიკულად ნანომასალის ყველა პარამეტრი იცვლება ზომასთან ერთად. ახალი თვისებები კი ახალი, უნიკალური პარამეტრების მქონე ხელსაწყოების შექმნის საშუალებას იძლევა, რაც ნანოტექნოლოგიის უმთავრეს მიზანს წარმოადგენს.

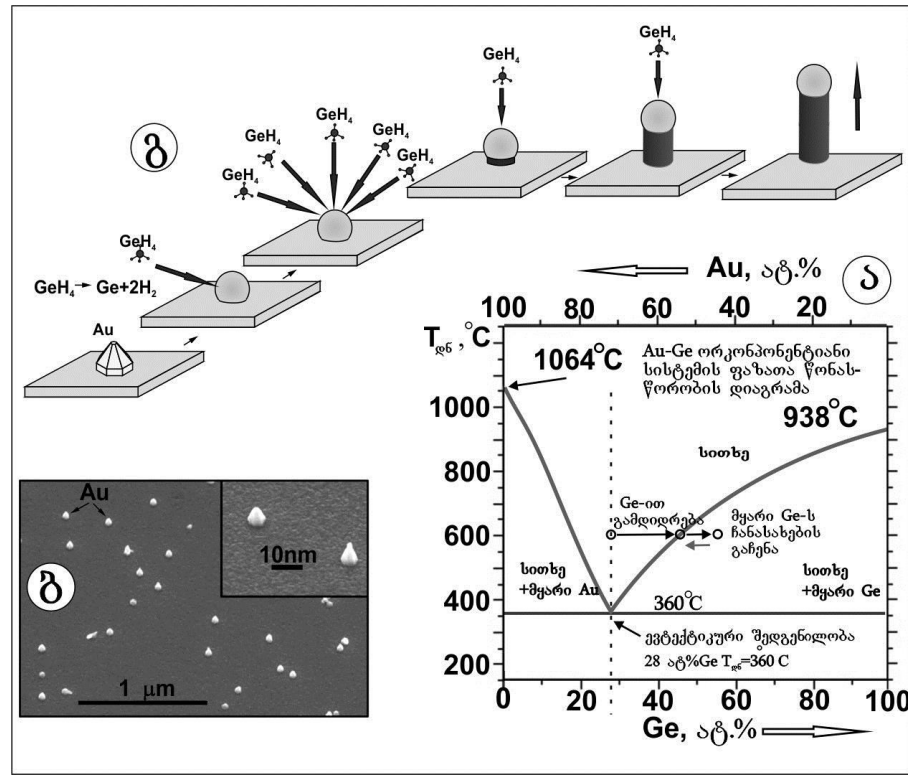
1D ნანოსტრუქტურების მნიშვნელოვან უპირატესობას 0D ნანოკრისტალებთან შედარებით წარმოადგენს ის, რომ დიამეტრის მცირე, 100 ნმ-ზე ნაკლები სიდიდის მიუხედავად, მათი სიგრძეები მაკროსკოპული, ე.ი. „ხელშესახები“ ზომისაა, რაც აადვილებს მათ მანიპულირებას, მოწესრიგებულ განლაგებას, თვითაწყობას და ხელსაწყოში მიერთებას საჭირო ადგილზე.

1.2. ქვეთავში განხილია 1D ნანომასალების ორთქლის ფაზიდან ზრდის საკითხები. უპირველესად მოყვანილია მონაცემები ნანომავთულთა ორთქლი-სითხე-მყარი (ოსმ) მეთოდით გაზრდასთან დაკავშირებით. ეს მეთოდი ჯერ კიდევ წინა საუკუნის 60-იან წლებში იყო შემუშავებული. ის ემყარება ევტექტიკურ ნაერთში ფაზათა წონასწორობის კანონებს. მაგალითისთვის განხილულია ოქრო-გერმანიუმის სისტემა, რომელიც ნახ. 1 ა-ზეა მოყვანილი.

ამ სისტემაში ცალკეული კომპონენტების დნობის ტემპერატურა მაღალია ($\text{Ge}-938^{\circ}\text{C}$, $\text{Au}-1064^{\circ}\text{C}$), მაგრამ ევტექტიკურ წერტილში, რომელიც 28 ატ.% Ge-ს შემცველობისას მიიღება, დნობის ტემპერატურა მკვეთრად ეცემა 360°C -დე. ასეთი ევტექტიკური ნადნობის გამდიდრება გერმანიუმით, ანუ მისი გადაჯერება გამოიწვევს სითხეში მყარი გერმანიუმის წარმოქმნას. სწორედ ამ ეფექტს ემყარება ოსმ მეთოდი.

საწყის ეტაპზე, მაგალითად სილიციუმის ფუძემშრეზე ჯერ ქმნიან ოქროს ნანონაწილაკებს, რომელთაც კატალიზატორებს უწოდებენ. შემდეგ ფუძემშრეს ახურებენ ევტექტიკურზე ოდნავ მაღალ ტემპერატურაზე და მასზე მიმართავენ Ge-ს ორთქლის ნაკადს, რომელიც დიფუნდირებს მყარი ოქროს ნანონაწილაკის ზედაპირში და როცა მისი ლოკალური კონცენტრაცია 28 ატ.%-ს მიაღწევს კატალიზატორი დნება და ნანოზომის ევტექტიკურ წვეთად იქცევა. კატალიზატორში ორთქლის შემდგომი გახსნისას ოქრო გადაჯერდება გერმანიუმით და მისგან გამოიყოფა პირველი მყარი გერმანიუმი. გამოყოფის ეს პროცესი მანამ გაგრძელდება,

სანამ იარსებებს Ge-ს ორთქლის ნაკადი, რაც გამოიწვევს Ge-ს ნანომავთულის გაზრდას.



ნახ.1. Au -Ge ევტექტიკური დიაგრამა (ა); ოქროს კატალიზატორის ნანონაწილაკები (ბ); ოსმ ზრდის პროცესის თანამიმდევრობა.

ცხადია, რომ ნანომავთულის დიამეტრს განაპირობებს კატალიზატორის ზომა, ხოლო თვით კატალიზატორი ზრდის პროცესში არ იხარჯება.

კატალიზატორად შეიძლება გამოყენებული იქნას სხვადასხვა მასალა, მაგალითად: Fe, Ni, Ag, Cu და სხვ. მთავარი კრიტერიუმი ისაა, რომ მან უნდა შექმნას ევტექტიკური ნაერთი გასაზრდელ მასალასთან.

ნანომავთულთა დიამეტრს განსაზღვრავს არა მარტო კატალიზატორის ზომა, არამედ ისიც, თუ როგორია დასველებადობა, რომლის მცირე მნიშვნელობას ასევე მცირე ნანომავთულის დიამეტრი შეესაბამება. ნანომავთულთა ზრდის პრიორიტეტულ მიმართულებას ხშირად განსაზღვრავს კონკრეტული ტექნოლოგიური პირობები, ფუძემდრე, შერჩეული კატალიზატორი და სხვ.

ამავე თავშია განხილული ნანომავთულთა ზრდა ორთქლი-მყარი (ომ) მეთოდით, რომელიც გულისხმობს ნანომავთულთა სინთეზს რეაგენტების უშუალოდ ორთქლის ფაზიდან მყარ ფაზაში გადასვლით. მოყვანილია ამ მათოდით ნანომავთულთა გაზრდის მაგალითები და ნაჩვენებია, რომ მეთოდი ოსმ-მექანიზმთან შედარებით უფრო ენერგოტევადია, რადგან გარდა ორთქლის შექმნისთვის დახარჯული ენერჯისა ის მოითხოვს სინთეზის მაღალ ტემპერატურასაც.

1.3. ქვეთავში განხილულია ნიტრიდული და ოქსიდური ნანომავთულების სინთეზის აქტუალური საკითხები. ყურადღება გამახვილებულია ფართოზონიანი III ჯგუფის ნიტრიდებზე (GaN, AlN, InN და სხვ.). ეს მასალები და მათი ერთმანეთთან შექმნილი სამმაგი თუ ოთხმაგი ნაერთები გამოირჩევიან პირდაპირი და ხშირად ფართო, 3 ევ-ზე დიდი აკრძალული ზონით, რაც მათ პრაქტიკულ გამოყენებას უწყობს ხელს. მესამე და მეხუთე ჯგუფის ელემენტებს შორის ელექტროუარყოფითობის დიდი სხვაობა ($Al = 1.18$, $Ga = 1.13$, $In = 0.99$, $N = 3.1$) იწვევს ძლიერი ბმების წარმოქმნას. როგორც წესი ეს მასალები კრისტალებიან სტაბილურ ვიურტციტულ ფაზაში (ე.წ. β-ფაზა). III ჯგუფის ნიტრიდების მესერს არ გააჩნია სიმეტრიის ცენტრი და ისინი პოლარულ კრისტალებს მიეკუთვნებიან. ამის გამო მათ უჩნდებათ ისეთი მნიშვნელოვანი თვისებები, როგორებიცაა პიეზოელექტრობა, პიროელექტრობა და სხვ. პოლარიზაცია წარმოიქმნება ვიურტციტის [0001] და თუთიის სულფიდის [111] ღერძების გასწვრივ. ეს სიბრტყეები ერთმანეთის ექვივალენტურია, რაც III-V ჯგუფის ნანომასალებში ამ ორი ფაზის მონაცვლეობასაც კი იწვევს ხოლმე.

ნიტრიდების მისაღებად ყველაზე ხშირად ამიაკი გამოიყენება, რომლის სისუფთავესაც დიდი მნიშვნელობა ენიჭება. მაგრამ III ჯგუფის ნიტრიდების ფირების მიღების საქმეში უდიდესი პრობლემაა სათანადო ფუძემდებების არქონა, რომლებზეც შეიძლებოდა მათი გაზრდა. მესერის პარამეტრების შეუთანხმებლობა დეფექტების, უმთავრესად

დისლოკაციების სიმკვრივეს მნიშვნელოვნად ზრდის, რომელიც 10^{10} სმ^{-2} სიდიდესაც კი აჭარბებს. სწორედ აქ ჩნდება პრობლემის გადასაწყვეტად ნანომავთულთა ერთ-ერთი უპირატესობის გამოყენების პერსპექტივა. როგორც ზევით აღვნიშნეთ, დამაბულობები ნანომავთულებში ადვილად რელაქსირებენ, რაც III ჯგუფის ნიტრიდების უდეფექტო სტრუქტურის მქონე ნანომავთულების მიღების საშუალებას იძლევა.

ბოლო დროს განსაკუთრებულ ყურადღებას იმსახურებენ ოქსიდური ფართოზონიანი 1D ნანომასალები. ისინი მნიშვნელოვანი არიან ისეთი სფეროებისთვის, როგორებიცაა ძალოვანი და მაღალტემპერატურული ელექტრონიკა, ელექტროავტომობილების კვების წყაროები, მაღალენერგეტიკული ლაზერები, მკაცრ პირობებში მომუშავე, აგრეთვე ბიოლოგიური და ოპტიკური გარდამქმნელები, ანალიტიკური ხელსაწყოები და სენსორები, ულტრაიისფერი სხივების დეტექტირება, გარემოსდაცვითი ხელსაწყოები და სხვ. მოცემულ ქვეთავში მოკლედაა განხილული ოქსიდური 1D ნანომასალების გამოყენების საკითხები აირის სენსორების დამზადების საქმეში. განხილულია ნანომავთულიანი აირის სენსორების ტიპები და მათი მოქმედების ფიზიკური საფუძვლები.

ნანომავთულებიანი აირის სენსორები ძირითადად გამიზნულნი არიან ატმოსფერულ პირობებში სამუშაოდ. ამიტომ მათი ზედაპირი როგორც წესი ჰაერიდან ქემოსორბირებული ჟანგბადითაა დაფარული, რომელიც იერთებს ელექტრონებს ნანომავთულის აკრძალული ზონიდან (n -ტიპის ნანომავთულის შემთხვევაში) რაც მისი წინააღობის გაზრდას იწვევს. საანალიზო აირის ადსორბციისას, უმეტეს შემთხვევაში ხდება ურთიერთქმედება ჟანგბადთან და რეაქციის შედეგად ელექტრონები კვლავ ნანომავთულს უბრუნდება, რაც მის წინააღობას ამცირებს. ამ ორი წინააღობის ფარდობას ეწოდება სენსორის მგრძნობიარობა.

ჟანგბადის ადსორბციას თან ახლავს n -ტიპის ნანომავთულის ზედაპირზე პოტენციალის (V_s) ცვლილება და სიღრმეში W სიგანის გადარიბებული ფენის წარმოქმნა:

$$V_s = \frac{qN_s^2}{2\epsilon N_B} \quad W = \sqrt{\frac{2\epsilon V_s}{qN_B}}$$

სადაც: q - ელექტრონის მუხტია; N_s – იონიზირებული ზედაპირული მდგომარეობების სიმკვრივე; N_B – მატარებელთა სიმკვრივე მოცულობაში; ϵ – დიელექტრიკული შეღწევადობა. რაც მეტია გაღარიბებული ფენის სისქე, რომელიც მასალის გვარებაზეა დამოკიდებული (ϵ , N_B), მით მეტია სენსორის მგრძობიარობა. ლიტერატურის მიმოხილვამ გვიჩვენა, რომ ოქროს ან სხვა ლითონის ნანონაწილაკებით ნანომავთულის დეკორირებისას ლოკალურად იზრდება გაღარიბებული ფენის სისქე და სენსორი გაცილებით მგრძობიარე ხდება.

ტემპერატურის მომატებისას იზრდება ზედაპირის დაჟანგვის სიჩქარე და რეაქციის ინტენსიობა, ამიტომ როგორც წესი აირის ნანომავთულიანი სენსორის სამუშაო ტემპერატურა 200–300°C–ს შეადგრნს, თუმცა ზოგიერთი მათგანი, მაგალითად In_2O_3 -ნანომავთულებზე შექმნილი სენსორები, ოთახის ტემპერატურაზეც კარგად მუშაობენ.

ნანომავთულებიანი სენსორების მიმართ ინტერესი ძალზე დიდია, რადგან ისინი გამოირჩევიან მცირე მოხმარებული სიმძლავრით, მაღალი საიმედოობითა და მცირე რეაგირების დროით (ერთეული წამები), პორტატულობით, და რაც მთავარია მაღალი მგრძობიარობით, რომელიც ppb დონეებსაც კი აღწევს. დღესდღეობით მთელს მსოფლიოში მიმდინარეობს ინტენსიური კვლევა აირის სენსორებისთვის ახალი ნანომასალებისა და მათი მიღების ახალი ტექნოლოგიების შექმნის მიმართულებით, რაც წარმოდგენილი სადისერტაციო ნაშრომის მიზნებსაც ეთანადება.

მეორე თავი

მეორე თავში აღწერილია ის ტექნოლოგიური და ანალიტიკური მეთოდები, რომლებიც გამოყენებული იყო სადისერტაციო ნაშრომში

ნანომავთულთა გასაზრდელად და მათი შედგენილობის, მორფოლოგიისა და სტრუქტურის შესასწავლად. აღწერილი ნანომავთულთა გასაზრდელად აწყობილი ვაკუუმური დანადგარების ზოგადი სქემა, მათი ფუნქციონალური შესაძლებლობები და მოქმედების პრონციპები, მიკროგრაფიკისთვის განკუთვნილი მაკბინის მიკროსასწორი. გარდა ამისა, მოკლედაა აღწერილი რასტრული და ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპიის (რემ და ტემ) მეთოდები, ატომურ-ძალური მიკროსკოპია, აგრეთვე რენტგენო ფაზური ანალიზის მეთოდი, რომლებიც ნანომავთულთა შედგენილობისა და სტრუქტურის შესასწავლად იყო გამოყენებული. ამ თავში მოყვანილია აგრეთვე ის კომპიუტერული პროგრამები, რომლებიც ჩვენ გამოვიყენეთ სხვადასხვა ტემპერატურებზე ნანომასალების თერმოდინამიკური პარამეტრების გამოსათვლელად (პროგრამა HSC Chemistry 5.0) და ატომარული გარჩევისუნარიანობის ტემ სურათების სწრაფი ფურიე ანალიზისთვის (პროგრამა Image-J.)

მესამე თავი

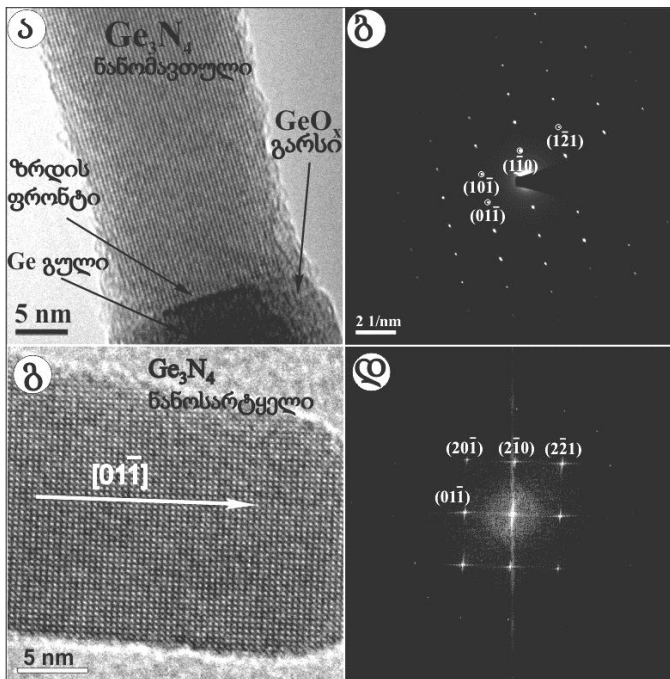
მესამე თავი ეძღვნება ექსპერიმენტების შედეგებსა და მათ განსჯას. პირველად განხილულია დაბალტემპერატურული ტექნოლოგიისთვის აუცილებელი აქტიური წინაპროდუქტების წარმოქმნის საკითხი.

ამიაკისა და ჰიდრაზინის თერმოქიმიური პარამეტრების შედარებამ გვიჩვენა, რომ ამიაკის პიროლიზურ დაშლას და ერთი NH_2 რადიკალის მიღებას თითქმის ორჯერ მეტი ენერგია სჭირდება ვიდრე იგივე ორი რადიკალის მიღებას ჰიდრაზინიდან, ამან კი მნიშვნელოვნად უნდა გაზარდის ნიტრიდის გამოსავალი დაშეამციროს ნიტრიდიდ სინთეზის ტემპერატურა. გარდა ამისა, ჰიდრაზინის დაშლის შუალედურ პროდუქტებს წარმოადგენენ NH რადიკალები, ატომარული აზოტი და წყალბადი, რომლებიც ასევე მეტად აქტიურნი არიან. ჩვენს მიერ გამოყენებული ჰიდრაზინი შეიცავდა 3 მოლ.% წყალს, რომელიც, როგორც

ქვემოთ იქნება ნაჩვენები, მნიშვნელოვან როლს თამაშობს აქროლადი სუბოქსიდების წარმოქმნაში და წყარომასალის შემადგენელი ატომების ნანომავთულთა სინთეზის ადგილზე გადატანაში.

ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტებისა და გერმანიუმის ურთიერთქმედების შესასწავლად გამოვიყენეთ მაკბენის კვარცის სპირალიანი მიკროსასწორი. ცდებმა გვიჩვენა, რომ 500°C-დე ტემპერატურამდე გერმანიუმთან ურთიერთობაში თავს იჩენენ მხოლოდ წყლის მოლეკულები, რომლებიც იწვევენ ზედაპირის ძლიერ ეროზიას და (111) ზედაპირისთვის დამახასიათებელ სამკუთხა ამოჭმის ფიგურებს ტოვებენ ნიმუშზე. პროცესის აქტივაციის ენერჯის სიდიდემ ($E_A=201$ კჯ/მოლ) დაასაბუთა, რომ ამოჭმა ხორციელდება აქროლადი GeO მოლეკულების წარმოქმნით.

500°C-ზე Ge-ს გამოწვისას ჰიდრაზინში დაიმზირებოდა ნომუმის



ნახ.2. 500°C-ზე ოსმ მეთოდით გაზრდილი α -Ge₃N₄ ნანომავთულის ტემ გამოსახულება და შესაბამისი ელექტრონთა დიფრაქციის სურათი (ა,ბ); 520°C-ზე ომ მეთოდით გაზრდილი ნანოსარტყელის ტემ სურათი და მისი სწრაფი ფურიე გარდაქმნა (გ,დ).

(Ge-ს წყაროს) მასის მატება, რაც მის ზედაპირზე მიმდინარე ზრდის პროცესზე მიუთითებდა. რემ და ტემ ანალიზმა, აგრეთვე ელექტრონთა დიფრაქციამ გვიჩვენა, რომ მიიღებოდა კრისტალური, α - მოდიფიკაციის გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულები, რომლებიც წყაროზე იზრდებოდნენ ოსმ მექანიზმით Ge-ს თვითკატალიზატორის წვეთიდან (ნახ.2 ა,ბ). გერმანიუმის გადატანა

ზრდის ფრონტზე ხორციელდებოდა აქროლადი GeO მოლეკულებით, ხოლო ნიტრიდი წარმოიქმნებოდა მათი ურთიერთქმედებით NH და NH_2 რადიკალებთან. თერმოქიმიურმა გათვლებმა გვიჩვენა, რომ Ge -ს წყაროს შემთხვევაში თერმოდინამიკურად გაცილებით მომგებიანია ნიტრიდის წარმოქმნა რადგან გამოიყოფა 1774 კჯ/მოლ ენერგია, ვიდრე გერმანიუმის დიოქსიდისა, სადაც თავისუფლდება მხოლოდ 322 კჯ/მოლ.

520°C-ზე წყაროზე მიღებული ნანომასალა წარმოადგენდა $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ -ის ნანოსარტყელებს (ნახ.2გ,დ), რომლებიც იზრდებოდნენ ომ მეთოდით, რადგან მათ თავზე კატალიზატორის წვეთები არ დაიმზირებოდა. 500–520°C ინტერვალში გაზრდილი ნანომავთულების და ნანოსარტყელების ზრდის მიმართულებაც აგრეთვე [01–1] იყო.

ტემპერატურის შემდგომი მომატება 580°C-დე იწვევდა მსხვილი, მიკრონების ზომის Ge_3N_4 -ის კრისტალების გაჩენას, რომლებსაც ჰექსაგონალური, მოგრძო ჰაბიტუსი გააჩნდათ.

დეტალურმა ტემ კვლევებმა გვიჩვენა, რომ ზრდის საწყის ეტაპზე ჩანასახებთან ყალიბდება როგორც α - ისე β ფაზის Ge_3N_4 . ოსტვალდის ფაზათა წარმოქმნის კანონის შესაბამისად, იმის გამო, რომ α ფაზის ჩანასახის წარმოქმნა და ზრდა გაცილებით სწრაფად ხორციელდება, ზრდას სწორედ ამ ფაზის ნანომავთულები ახერხებენ, რაც ცდებითაც დადასტურდა.

ოსმ მათოდით გაზრდილ ნანომავთულთა კატალიზატორის წვეთში, რომლის დიამეტრიც 12 ნმ-ზე ნაკლები იყო, დაიმზირებოდა ტეტრაგონალური Ge -ს ფაზის ჩამოყალიბება. ცნობილია, რომ ეს ეგზოტიკური, მკვრივი ფაზა, 12 ატომით ელემენტარულ უჯრედში, მიიღება მხოლოდ მაღალ, 1.5 გპა რიგის წნევებზე. როგორც კვლევებმა გვიჩვენა ეს ფაზა ყალიბდება გაცივებისას, როდესაც ჯერ გამყარდება კატალიზატორის GeO_x ქერქი, ხოლო შემდეგ შექმნილ ფიქსირებულ მოცულობაში მყარდება თხევადი გერმანიუმის გული.

3 მოლ.% წყლის შემცველ ჰიდრაზინში გერმანიუმის წყაროს გამოწვევით მიღებულმა შედეგებმა საშუალება მოგვცა დაგვესკვნა, რომ ამ შემთხვევაში სრულად მჟღავნდება სარეაქციო არის მანიტრირებელი აქტივობა და წყაროზე მიიღება სრულყოფილი კრისტალური სტრუქტურის მქონე, სტექიომეტრული გერმანიუმის ნიტრიდის ნანოსტრუქტურები, დაწყებული ნანომავთულებიდან და ნანოსარტყელებიდან, ვიდრე მიკროკრისტალიტებამდე. შემუშავებული ტექნოლოგიით გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომასალა მიიღებოდა 500°C-ზე, რაც 350°C-ით ნაკლებია, ვიდრე ლიტერატურაშია აღწერილი ამიაკიდან ანალოგიური მასალის სინთეზისათვის.

სრულიად განსხვავებული შედეგები მოგვცა იმავე ჰიდრაზინის არეში ინდიუმის წყაროს გამოწვამ და სუბლიმირებული პროდუქტიდან 400–440°C ტემპერატურულ ინტერვალში გახურებულ Si-ს ფუმერზე მიღებული ნანომასალის ანალიზმა.

ცნობილია, რომ ინდიუმი დნება უკვე 157°C-ზე, თუმცა მისი დუდილის ტემპერატურა საკმაოდ მაღალია და 2074°C-ს აღწევს. ამიტომ უპირველეს ყოვლისა გავარკვიეთ, თუ ინდიუმის რა აქროლადი პროდუქტების სინთეზი იყო შესაძლებელი წყლიანი N₂H₄-ის დაშლის პროდუქტების გამოყენებით. ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ჩვენს შემთხვევაში In-ის ერთადერთი აქროლად პროდუქტი უნდა ყოფილიყო მისი სუბოქსიდი In₂O. ის მიიღებოდა In-ის ზედაპირზე წყლის მოლეკულების დისოციატიური ადსორბცისათა და დაჟანგვის შედეგად ჯერ In₂O₃-ის წარმოქმნით, ხოლო შემდეგ კი მისი წყალბადით, NH და NH₂ რადიკალებით აღდგენის შედეგად.

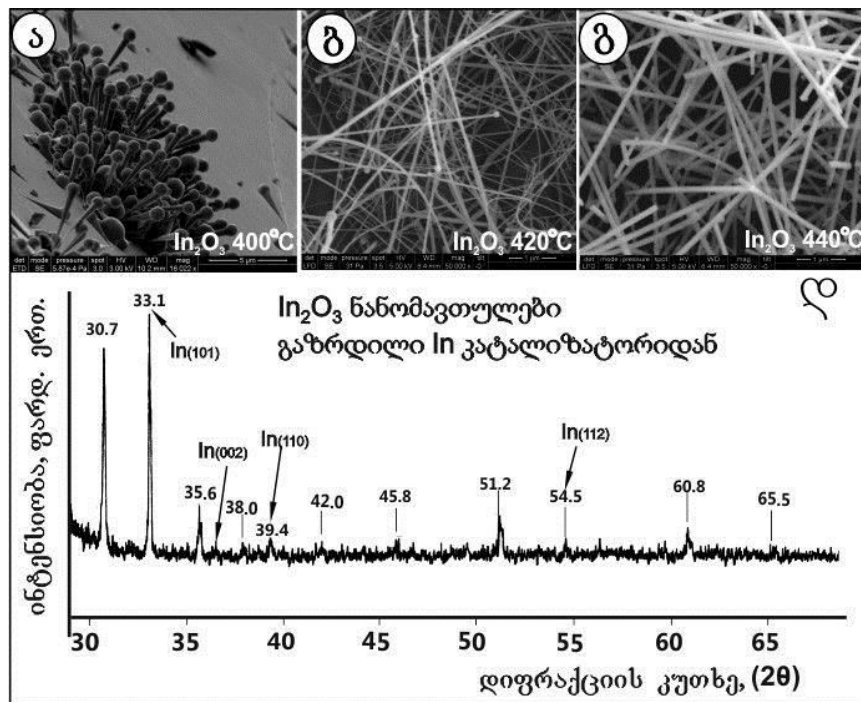
400°C-ზე გაზრდილი ნანომავთულების რემ სურათი და რენტგენული დიფრაქციის სპექტრი ნჩვენებია ნახ.3ა,დ-ზე. მათ გააჩნიათ მიკრომეტრებამდე ზომის ინდიუმის თვითკატალიზატორის გამყარებული წვეთი, რომელიც In-ის შესაბამის პიკებს იძლევა სპექტრში ნახ.3დ-ზე, და მოცულობა-ცენტრირებული კუბური სტრუქტურის, მკვეთრად კონუსური

In_2O_3 -ის სხეული. რაიმე სხვა კრისტალური ფაზის არსებობა არ დადასტურდა აგრეთვე ელექტრონთა დიფრაქციითაც. In-ის წვეთის გაჩენა მიუთითებს იმასაც, რომ ცივ ზონაში მოთავსებულ ფუძემრეზე ჰიდრაზინში ხდება აქროლადი In_2O -ს ეფექტური აღდგენა სუფთა ინდიუმამდე. კატალიზატორის მახლობლად ნანომავთულის დიამეტრი ასეულ ნანომეტრს შეადგენს, საწინააღმდეგო მხარეს კი ათეულ ნანომეტრს. კონუსურობა გამოწვეულია ზრდის პროცესის მსვლელობისას In_2O -ს ნაკადის მუდმივი მატებით, რომელიც აღდგენის შემდეგ მუდმივად ზრდის კატალიზატორის დიამეტრს, და შესაბამისად ნანომავთულის დიამეტრს. ამრიგად, 400°C -ზე In_2O_3 -ის ნანომავთულის ზრდის სიჩქარე მცირეა და კატალიზატორიდან პრეციპიტირებული In-ის რაოდენობა ჩამორჩება მასში მოსულ In-ის რაოდენობას, რაც იწვევს დინამიური წონასწორობის დარღვევასა და ნანომავთულის მკვეთრ კონუსურობას. ეს წონასწორობა აღდგება უკვე 420°C -ზე, რადგან ამ ტემპერატურაზე სინთეზირებულ ნანომავთულებს გაცილებით მცირე, საშუალოდ 70 ნმ დიამეტრის კატალიზატორი და სიგრძის მიხედვით ერთგვაროვანი, საშუალოდ 40 ნმ დიამეტრის In_2O_3 -ის სხეული გააჩნიათ (ნახ.3 ბ).

440°C -ზე ხდება ზრდის მექანიზმის ცვლილება ოსმ-დან ომ-ზე, კატალიზატორის წვეთები უკვე აღარ დაიმზირება და ნანომავთულიც სისქით ერთგვაროვანია. ამ ტემპერატურაზე უკვე In_2O_3 -ის ჩანასახების გაჩენა და ინტენსიური ზრდა მიმდინარეობს პირდაპირი ქიმიური რეაქციებით. რეაქციების სიჩქარის ზრდა იწვევს ნანომავთულთა დიამეტრის მცირე მატებას და მათი საშუალო მნიშვნელობა 50 ნმ-დე იზრდება (ნახ.3 გ), რაც ატომურ-მალური მიკროსკოპით იყო დადასტურებული.

ამრიგად 400–440°C ტემპერატურულ ინტერვალში In-ის წყაროს ჰიდრაზინში გამოწვის შედეგად ვლუბულობით ინდიუმის ოქსიდის ნანომავთულებს, რომლებიც 420°C ტემპერატურამდე ოსმ მეთოდით იზრდებიან, ხოლო 440°C-ზე ომ მეთოდით. ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის პროდუქტების მაღალი მანიტრირებელი ბუნება, რაც გამოვლინდა Ge-ს წყაროს ნიტრირებისას, სრულიად ნიველირებულია In-ის წყაროს შემთხვევაში. აქ წინა პლანზე გამოდის წყლის მაღალი დამჟანგველი თვისებები, თუმცა ფუძემშრეზე მოსული აქროლადი In₂O –ის ინდიუმამდე აღდგენაში შეიმჩნევა აზოტის მონოჰიდრიდის (NH) და ამინო რადიკალების (NH₂) გავლენა.

ჩატარებულმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტებს შეუძლიათ გამოავლინონ განსხვავებული ბუნება იმის და მიხედვით, თუ რა წყარო-მასალას გამოვიყენებთ. აღნიშნულის გათვალისწინებით დაისვა ამოცანა, რომ გაგვეჩვენა, თუ რა როლს



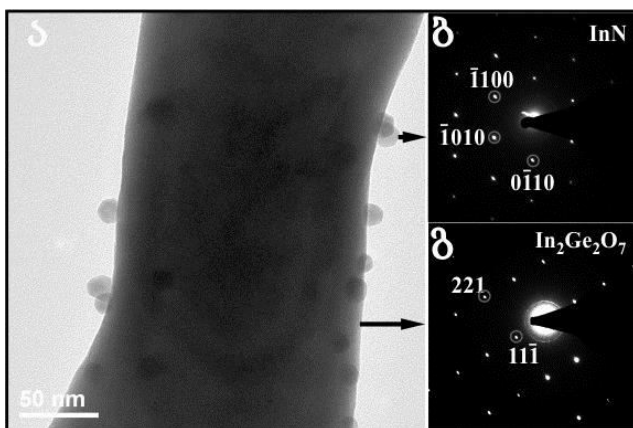
ნახ. 3. 400°C-ზე ოსმ მეთოდით გაზრდილი In₂O₃-ის კონუსური ნანომავთულების რემ სურათი (ა) და რენტგენული დიფრაქციის სპექტრი (დ); 420°C-ზე გაზრდილი ერთგვაროვანი სისქის ნანომავთულები (ბ); 440°C-ზე ომ მეთოდით გაზრდილი In₂O₃-ის ნანომავთულები (გ).

შეასრულებდა ჰიდრაზინი ინდიუმისა და გერმანიუმის წყაროების ერთდროული გამოყენებისას.

თერმოქიმიური რეაქციების ანალიზმა გვიჩვენა, რომ Ge-სა და In-ის წყაროებიდან სუბლიმირებული GeO და In₂O წინაპროდუქტების Si ფუძეშრზე კონდენსაციისას თერმოდინამიკურად ხელსაყრელია გერმანიუმის აღდგენა და აქროლადი In₂O-დან In₂O₃-ის წარმოქმნა რეაქციით:



აღნიშნული რეაქციის შედეგად 420°C ფუძეშრის ტემპერატურაზე მივიღეთ ალმასის სტრუქტურის მქონე გერმანიუმისა და კუბური In₂O₃-ის ნანომავთულთა ნარევი, რაც დადასტურდა როგორც რენტგენული დიფრაქციის, ისე ტემ ანალიზითა და ელექტრონთა დიფრაქციის



ნახ.4. 440°C-ზე სინთეზირებული InN-ით დეკორირებული In₂Ge₂O₇-ის ნანომავთულთა ტემ სურათი (ა); InN-ის ნანონაწილაკების და In₂Ge₂O₇-ის ელექტრონთა დიფრაქციის სურათი (ბ) და (დ).

მეთოდებით. ეს კი ნიშნავს, რომ აღნიშნულ ტემპერატურაზე ვლინდება წყლიანი ჰიდრაზინის დამჟანგველი თვისებები.

Si-ს ფუძეშრის ტემპერატურის 440°C-დე მომატებამ გამოიწვია ორი განსხვავებული სტრუქტურის ნანომასალის სინთეზი. მიღებული მასალა წარმოადგენდა

მონოკლინური (ტორტვეიტის) სტრუქტურის მქონე, ფართოზონიან ($\Delta E_g = 4.3$ ევ) In₂Ge₂O₇ ნანომავთულებს საშუალო დიამეტრით 100ნმ, რომლებიც დეკორირებული იყო 20 ნანომეტრამდე დიამეტრის ვიურტციტის სტრუქტურის მქონე ინდიუმის ნიტრიდის ნანოკრისტალებით. ნახ.4-ზე ნაჩვენებია როგორც ამ ნანომასალის ტემ

სურათი, ისე მასი შემადგენელი $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ -სა და InN -ის ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები. ამრიგად, 440°C -ზე ვლინდება წყლიანი ჰიდრაზინას როგორც დამჟანგველი ბუნება, რასაც ასაბუთებს $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ -ის სინთეზით, ისე მანიტრირებელი აქტივობა, რაც InN -ის სისინთეზით დასტურდება. აღსანიშნავია, რომ ჰიდრაზინის ტექნოლოგიის გამოყენებით InN -ის ნანომასალა მიღებულია $100\text{--}150^\circ\text{C}$ -ით უფრო ნაკლებ ტემპერატურაზე, ვიდრე ეს ორთქლის ფაზიდან სინთეზირებული ინდიუმის ნიტრიდისთვისაა ლიტერატურაში აღწერილი.

დასკვნები

1. ერთგანზომილებიანი ნანომასალების გასაზრდელად შემუშავდა ახალი ტექნოლოგია, რომელშიც აქტიურ აირად გამოყენებულია ჰიდრაზინის (N_2H_4) პიროლიზური დაშლის პროდუქტები და მასში შერეული 3 მოლ.% წყალი;
2. შემუშავებული ტექნოლოგია საშუალებას იძლევა მივიღოთ გერმანიუმი ნიტრიდი 350 , ხოლო ინდიუმიდ ნიტრიდი 150°C -ით უფრო ნაკლებ ტემპერატურაზე, ვიდრე ეს ლიტერატურაშია აღწერილი ამავე ნანომასალების სინთეზისათვის;
3. დადგენილია ის აქტიური წინაპროდუქტები, რომლებიც ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის შედეგად მიიღება და ის აქროლადი მოლეკულები (GeO და In_2O), რომელთაც შეუძლიათ Ge და In -ის ატომების გადატანა ნანომავთულთა ზრდის ფრონტამდე;
4. ნაპოვნია, რომ Ge -ს წყაროდან Ge_3N_4 -ის სინთეზისას 500°C -ზე ოსმ მეთოდით იზრდებიან ნანომავთულები, 520°C -ზე ზრდის მექანიზმი იცვლება ომ-ზე და მიიღება ნანოსარტყელები, ხოლო 540°C -ზე სინთეზირდება გერმანიუმის ნიტრიდის კრისტალთა მიკრობლოკები. ყველა ჩამოთვლილ ნანომასალას აქვს $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ -ის სტრუქტურა. ყველაზე მცირე ნანომავთულის დიამეტრი 3 ნმ-ს შეადგენდა, ნანოსარტყელის სისქე კი ორ მონოფენას;

5. In-ის წყაროს გამოწვით ჰიდრაზინში 400°C-ზე მივიღეთ ჯერ In-ის კატალიზატორიდან ოსმ მეთოდით გაზრდილი კონუსური In₂O₃-ის ნანომავთულები, შემდეგ ერთგვაროვანი დიამეტრის მქონე In₂O₃-ის ნანომავთულები, ხოლო 440°C-ზე ომ მეთოდით გაზრდილი ინდიუმის ოქსიდის ნანომავთულები;
6. In-ისა და Ge-ს წყაროს ერთდროული გამოწვით 420°C-ზე მივიღეთ ალმასის ტიპის Ge-ს ნანომავთულებისა და ოსმ მეთოდით გაზრდილი კუბური In₂O₃-ის ნანომავთულების ნარევი, რადგან ხდებოდა GeO მოლეკულები აღდგენა ინდიუმის სუბოქსიდით, რომელიც თავის მხრივ In₂O₃-დე იჟანგებოდა;
7. 440°C-ზე კომბინირებული In+Ge-ს წყაროს გამოწვით ჰიდრაზინში მივიღეთ ფართოზონიანი In₂Ge₂O₇-ს ნანომავთულები, რომლებიც დეკორირებული იყო InN-ის ნანონაწილაკებით;
8. დადგინდა, რომ Ge-ს წყაროს შემთხვევაში ვლინდება ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის პროდუქტების მაღალი მანიტორირებელი თვისებები, In-ის წყაროს შემთხვევაში კი მაღალი დამჟანგველი ბუნება. კომბინირებული Ge+In წყაროს შემთხვევაში კი ორივე – როგორც დამჟანგველი, ისე ნიტრიდის წარმომქმნელი ბუნება;
9. 440°C-ზე სინთეზირებული In₂O₃-ის ნანომავთულების არის საფუძველზე დავამზადეთ მარტივი აირის სენსორი, რომლის მგრძნობიარობამაც ამიაკის მიმართ 1 ppm დონეს მიაღწია.

Summary

Synthesis and study of one-dimensional nanostructures

The thesis was aimed at the development of a low-temperature pyrolytic technology for the growth of one-dimensional (1D) nanostructures and investigation of their morphology, composition, and structure.

The first chapter was devoted to the unique properties of 1D nanostructures that arise due to their low dimensionality, increased influence of surface related properties and quantum confinement processes. The well established and widely used Vapor-Liquid-Solid (VLS) growth method was considered and the main achievements of this technology were outlined. The modern problems of nanowire growth from the vapor phase were presented. The prospects for the application of 1D nanomaterials were considered and the problems that arise in the fields of the synthesis and applications of 1D nanostructures were discussed.

In the second chapter the experimental methods that were used for the analysis of nanowire morphology, composition and structure were described. Besides, the developed vacuum technological equipment was considered, which served for the pyrolytic decomposition of hydrazine (N_2H_4) and growth of different nanowires.

The third chapter is devoted to results and discussions. The growth of Ge_3N_4 nanowires on the surface of a crystalline Ge source is discussed in the first paragraph. At first the active precursors, which appear after pyrolytic decomposition of hydrazine are evaluated. The advantage of hydrazine over ammonia is a low energy for its decomposition and the ability to produce active intermediary radicals $-\text{NH}$ and NH_2 . These radicals play a significant role in the nitride formation and also in the reduction of oxides. As a result of reduction the pure Ge nanoparticles were produced on the Ge source surface, which then served as self-catalysts for the VLS growth of Ge_3N_4 nanowires.

Ge_3N_4 - nanowires were synthesized in the temperature range of 480–580°C. It was found that at 480°C only water etching of Ge surface proceeds, while at 500°C the spherical GeO_x clusters were formed at the surface, followed by the nucleation of Ge catalyst particles. Gradually the catalyst tips were oversaturated with incoming nitrogen precursors, causing the precipitation of a solid Ge_3N_4 and the growth of nitride nanowire. In the range of 510–520°C the VLS and Vapor-Solid (VS) grown nanowires were simultaneously growing on Ge source.

The nanobelts were formed at through the VS process at 530°C, while the large micrometer sized crystalline Ge₃N₄ blocks were synthesized at 580°C. All nanowires have the structure of α -Ge₃N₄ polymorph, however some β phase inclusions were observed near the roots of nanowires. This phase was overtaken by rapidly growing α -Ge₃N₄ shortly after the growth. The lowest diameter of nanowires was estimated to be 3 nm, while the lengths vary in the range of several micrometers. These nanowires were synthesized at temperatures that were by 300°C lower than those, produced in ammonia.

The growth of In₂O₃ nanowires from In source was studied in paragraph 3.2. In contrast to Ge₃N₄ nanowires, which were growing on the source surface, the In₂O₃ nanowires were growing only on the surface of Si substrate, located just 2 cm above the source. It was found that the volatile In suboxide (In₂O) molecules were the only species that were able to perform the mass transfer of In to the substrate. The suboxides were effectively reduced to pure indium by means of hydrogen, NH and NH₂ radicals. At 400°C the strongly tapered nanowires were produced with micrometer sized In catalyst ball tips. These tips proved the VLS growth of nanowires. The flux of In into catalyst was exceeding the amount of indium that solidified to form the nanowire, causing the tapering.

At 420°C the In₂O₃ nanowires were growing in conditions when the dynamic equilibrium was achieved between the growth rate of nanowires and the amount of incoming In atoms. As a result the nanowires with uniform diameters were obtained. 440°C was a high enough temperature for the direct synthesis of In₂O₃ from the vapor and nanowires were growing through the VS method. Their diameters were in the range of 55 nm. These results were obtained using AFM.

The nitriding ability of hydrazine decomposition products were completely suppressed when In was used as a source, while the oxidizing ability of water molecules diluted in hydrazine manifested themselves, causing the growth of pure In₂O₃ nanowires.

The growth of nanowires using the combined In+Ge source was studied in paragraph 3.3. At 440°C the $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ nanowires were formed on Si substrate. The trunk of this nanowire was covered with 5-20 nm diameter spherical, crystalline InN. $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ nanowires were grown at temperature, which is by 100°C lower than that, described in literature.

In a short paragraph 3.4, we have presented the preliminary results on the fabrication, performance and parameters of a In_2O_3 nanowire network based ammonia sensor, which showed the ppm level sensitivity. At the end of a chapter the conclusions of the performed work are presented together with a list of references.

დისერტაციის თემათ გამოქვეყნებულ შრომათა სია

1. Jishiashvili A., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Jishiashvili D., Chirakadze A., Sukhanov D., Kanchaveli D. Influence of water on the growth process of Ge_3N_4 and InP nanowires. *Oriental Journal of Chemistry*, 2017, 33, 3, 1103-1110.
2. Jishiashvili D., Shiolashvili Z., Chirakadze A., Jishiashvili A., Makhatadze N., Gorgadze K. Development of low temperature technology for the growth of wide band gap semiconductor nanowires. *AIMS Materials Science*, 2016, 3, 2, 470-485.
3. Jishiashvili D., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Jishiashvili A., Sukhanov D., Gobronidze V. Growth of nitride and phosphide nanowires in the presence of water molecules. In: Proceedings of ICANM 2016: Int. Conf. Exh. Adv. Nano Mater., 2016, Montreal, IAEMM, 73-80.
4. Jishiashvili D., Chkhartishvili L., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Jishiashvili A., Buadze B. On the morphology of indium phosphide based nanowires. *Nano Studies*, 2015, 12, 79-86.
5. Chkhartishvili L., Jishiashvili D., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Jishiashvili A., Buadze B. Temperature-dependent morphological changes in InP based nanowires. ICANM2015 Proceedings (August 10-12, 2015, Ottawa, Canada). A publication of the International Academy of Energy, Minerals & Materials. 937 Portobello Blvd. PO Box 17029, Ottawa, Ontario. 2015, pp.1-7.
6. Jishiashvili D., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Jishiashvili A., Gobronidze V., Sukhanov D. Vapor-Solid growth of InP and Ga_2O_3 based composite nanowires. *European Chemical Bulletin*, 2015, 4, 1, 24-29.

7. Jishiashvili D., Chkhartishvili L., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Gobronidze V., Jishiashvili A. Growth mechanism and morphology of germanium nitride nanowires. *Nano Studies*, 2014, 10, 55-63.
8. Jishiashvili D., Kiria L., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Miminoshvili E., Jishiashvili A. Formation of Germanium Nitride Nanowires on the Surface of Crystalline Germanium. *Journal of Nanoscience*, 2013, 2013, 10 pages.
9. Jishiashvili D., Chkhartishvili L., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Jishiashvili A., Gobronidze V. Ge- and In-based one-dimensional nanostructures: Self-catalytic growth. *Nano Studies*, 2013, 7, 47-51.
10. Jishiashvili D., Kiria L., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Miminoshvili E., Jishiashvili A., Sukhanov D. Pyrolytic growth of one-dimensional oxide and nitride nanomaterials. *Nano Studies*, 2012, 6, 115-120.
11. Jishiashvili D., Kiria L., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Jishiashvili A., Sukhanov D. The morphology of vapor-liquid-solid grown nitride nanowires. Proceedings of the 2nd International Conference "Nanotechnologies" Nano-2012. Tbilisi, Georgia, 2012;
12. Jishiashvili D., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Kiria L., Jishiashvili A., Gobronidze V. Growth of germanium nitride nanowires. *Nano Studies*, 2011, 4, 133-138.
13. Джишиашвили Д.А., Шиолашвили З.Н., Махатадзе Н.К., Кирия Л.Т., Джишиашвили А.Д., Гобронидзе В.В. Нанокристаллы тетрагонального германия, полученные при выращивании нанопроволок нитрида германия. *Microwave & Telecommunication Technology*, IEEE Catalog number: CFP11788, 2011, 731-732.
14. Jishiashvili D., Makhatadze N., Shiolashvili Z., Gobronidze V., Jishiashvili A., Sukhanov D. Synthesis of tetragonal germanium nanocrystals embedded in amorphous matrices. Proceedings of the First International Conference on Nanochemistry and Nanotechnologies (March 23-24, 2010. Tbilisi, Georgia).2010, 186-192.

საქართველოს პატენტო

1. Jishiashvili D., Shiolashvili Z., Makhatadze N., Gobronidze V., Jishiashvili A. Method of fabricating tetragonal germanium nanocrystals. P 5202, 2011.