

ლაშა ქირია

**ოქსიდური და ნიტრიდული ნანოსტრუქტურების
მიღება და კვლევა**

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის

მოსაპოვებლად

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

თბილისი, 0175, საქართველო

ივლისი, 2013

საავტორო უფლება © 2013 წელი, ლაშა ქირია, 2013

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავეცანით ლაშა ქირიას მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: “ოქსიდური და ნიტრიდული ნანოსტრუქტურების მიღება და კვლევა” და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის “ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტის” სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

თარიღი

ხელმძღვანელი:

პროფესორი დავით ჯიშიაშვილი
ფიზ. მათ. მეცნ. დოქტორი

რეცენზენტი:

პროფესორი ზაურ ჯაბუა
ტექნიკურ მეცნ. დოქტორი

რეცენზენტი:

პროფესორი ამირან ბიბილაშვილი
ფიზ. მათ. მეცნ. დოქტორი

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
2013 წელი

ავტორი: ლაშა ქირია
დასახელება: „ოქსიდური და ნიტრიდული ნანოსტრუქტურების მიღება და კვლევა”

ფაკულტეტი : ინფორმატიკისა და მართვის სისტემები
ხარისხი: დოქტორი
სხდომა ჩატარდა:
თარიღი

ინდივიდუალური პიროვნებების ან ინსტიტუტების მიერ შემომოყვანილი 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 დაცული მასალებზე მიღებულია შესაბამისი ნებართვა (გარდა ის მცირე ზომის ციტატებისა, რომლებიც მოითხოვენ მხოლოდ სპეციფიურ მიმართებას ლიტერატურის ციტირებაში, როგორც ეს მიღებულია სამეცნიერო ნაშრომების შესრულებისას) და ყველა მათგანზე იღებს პასუხისმგებლობას.

რეზიუმე

ნაშრომი ეძღვნება ერთგანზომილებიანი ნანომავთულების მიღების ტექნოლოგიის შემუშავებას, მათი ზრდის მექანიზმების შესწავლას და ნანომავთულების შემადგენლობისა და სტრუქტურის კვლევას.

პირველ თავში მოყვანილია ნანომავთულების საერთო მახასიათებელი პარამეტრები და აღწერილია ნანომავთულთა ზრდის მექანიზმები. ყურადღება გამახვილებულია ნანომავთულების გაზრდის ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდზე, რადგან სწორედ ეს ე.წ. ოსმ მეთოდია გამოყენებული სადისერტაციო ნაშრომში გერმანიუმის ნიტრიდის (Ge_3N_4) ნანომავთულების მისაღებად. მეთოდი ემყარება სამი ფაზის გამოყენებას. პირველად წარმოქმნიან ორთქლის ფაზასა და კატალიზატორების ნანოწვეთებს. ნანომავთულის სახით გასაზრდელი მასალის ორთქლის მისაღებად შეიძლება გამოყენებული იყოს სხვადასხვა მეთოდი. მაგალითად თერმული აორთქლება, აქროლადი ნაერთის ქიმიური სინთეზი, შექცევადი ქიმიური რეაქციები, იონურ-პლაზმური გაფრქვევა და სხვ. ცხადია, რომ საბოლოო პროდუქტის რაოდენობა (ნანომასალის გამოსავალი) დამოკიდებულია ორთქლის წნევაზე, და ამ მხრივ უპირატესობა უფრო ორთქლის წარმოქმნის ქიმიურ და თერმულ მეთოდებს ენიჭებათ. ამავროულად ზედაპირზე დააქვთ კატალიზატორთა (Au, Fe, Ni, Cu და სხვ.) ნანონაწილაკები. კატალიზატორის მასალა აუცილებლად უნდა ქმნიდეს გასაზრდელი მასალასთან ევტექტიკურ ნაერთს, რომლის დნობის ტემპერატურაც ორივე კომპონენტის დნობის ტემპერატურაზე ნაკლები უნდა იყოს. ოსმ მექანიზმით ზრდის მეორე ეტაპია ორთქლის ადსორბცია კატალიზატორზე და მისი გადანაწილება თხევად მასაში დიფუზიის გზით. მესამე ეტაპზე, კატალიზატორის ზედაპირზე ორთქლის მუდმივი ადსორბციით გამოწვეული გადაჯერების შედეგად ხორციელდება გამლღვალი კატალიზატორიდან მყარი ფაზის პრეციპიტაცია,

კატალიზატორში ყალიბდება გამყარების ანუ ზრდის ფრონტი და იწყება ნანომავთულის ზრდა, რომლის წვეტზეც კატალიზატორის წვეთია მოთავსებული. ოსმ მეთოდი შედარებით მცირე ენერგიებს მოითხოვს ნანომავთულთა გასაზრდელად, რადგან ევტექტიკური კატალიზატორის წვეთის დნობის წერტილი როგორც წესი შედარებით დაბალია.

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

მეორე თავში აღწერილია ის ტექნოლოგიური და ანალიტიკური მეთოდები, რომლებიც გამოყენებული იყო სადისერტაციო ნაშრომში ნანომავთულთა გასაზრდელად და მათი შემადგენლობისა და სტრუქტურის შესასწავლად. ამ თავში მოყვანილია ჰიდრაზინის გაუწყლოებისა და ნანომავთულთა გაზრდის დანადგარები. აღწერილია ის კომპიუტერული პროგრამები, რომლებიც ჩვენ გამოვიყენეთ სხვადასხვა ტემპერატურებზე ნანომასალების თერმოდინამიკური პარამეტრების გამოსათვლელად (პროგრამა HSC Chemistry 5.0) და სწრაფი ფურიე ანალიზისთვის (პროგრამა Image-J)

მესამე ნაწილი მოიცავს ექსპერიმენტების შედეგებსა და მათ განსჯას. თავი იწყება იმის შეფასებით, თუ რა როლს ასრულებს ჰიდრაზინი შემუშავებულ ტექნოლოგიაში. ნაჩვენებია, რომ მისი პიროლიზური დაშლის პროდუქტებს უნდა შეადგენდნენ აზოტის შემცველი წინაპროდუქტები NH, NH₂, NH₃, და N₂, აგრეთვე H₂. ჰიდრაზინში შერეული 3 მოლ/% წყალი იძლევა ორთქლში ჟანგბადის შემცველ წინაპროდუქტებს. რეაგენტების ასეთი

მრავალფეროვნება (დამჟანგველი, აღმდგენელი, ნიტრიდის წარმომქმნელი) ძალიან ართულებს ამათუიმ ნანომავთულის მიღებისას ზუსტი ქიმიური რეაქციების დადგენას და მხოლოდ უფრო სავარაუდო სქემების შემოთავაზების საშუალებას იძლევა. აღნიშნულია, რომ თერმოდინამიკური მონაცემების საუძველზე გათვლილი გიბსის თავისუფალი ენერგიების დიდი უარყოფითი მნიშვნელობების მიუხედავად, ჩვენს არაწონასწორულ ზრდის პირობებში, რომლებიც გადაჯერებული სითხიდან ან ორთქლიდან მყარი ფაზის პრეციპიტაციას გულისხმობენ, უფრო ხშირად კინეტიკური ფაქტორები განაპირობებენ ნანომავთულის შემადგენლობასა და ზრდას, ვიდრე თერმოდინამიკური პარამეტრები. ამდენად, რეაქციის სიჩქარე, ახალი ფაზის ჩანასახის გაჩენის სიჩქარე და სხვა კინეტიკური პარამეტრები უმთავრეს როლს ასრულებენ შემუშავებულ ზრდის ტექნოლოგიაში, მაშინ როცა გიბსის თავისუფალი ენერგიის უარყოფითი მნიშვნელობა მხოლოდ იმას გვიჩვენებს, რომ ეს რეაქცია დასაშვებია მოცემულ ტემპერატურაზე და არ ითვალისწინებს რეაქციის სიჩქარეს.

განხილულია Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების ზრდის მექანიზმები $480\text{--}580^\circ\text{C}$ ტემპერატურულ ინტერვალში და ნაჩვენებია, რომ 510°C –მდე ეს პროცესი მიმდინარეობს ოსმ მექანიზმით, ხოლო უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ორთქლი-მყარი მექანიზმით. ნაპოვნია, რომ ოსმ მექანიზმით ყალიბდება წრიული კვეთის ნანომავთულები, ომ მექანიზმით კი ნანოსართყელები, რომელთა მინიმალური სისქე 2 ატომურ ფენას შეადგენდა. ნაჩვენებია ტემპერატურის გავლენა Ge_3N_4 -ის ნანოსტრუქტურების მორფოლოგიაზე.

თავის ბოლოში განხილულია ინდიუმისა, ინდიუმისა და Ge-ს წყაროებიდან ინდიუმის ჟანგისა და სხვა ($\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, InN) ნანომავთულების მიღების შესაძლებლობა. ნაჩვენებია, რომ 3 მოლ.% წყლის შემცველი ჰიდრაზინის ორთქლის არეში ერთი და იგივე წყაროს გამოყენებით, მაგრამ განსხვავებულ ტემპერატურებზე, შესაძლებელია როგორც ოქსიდის, ისე

ნიტრიდისა და ოქსინიტრიდის ნანომავთულების მიღება. აღნიშნული თავის დასასრულს მოყვანილია სადისერტაციო ნაშრომის დასკვნები და ციტირებული ლიტერატურის სია.

Abstract

Growth and investigation of oxide and nitride nanostructures.

The purpose of this work was the development of the hydrazine based technology for the synthesis of oxide and nitride one dimensional (1D) nanomaterials. The second purpose was to investigate the details of their seeding and one dimensional growth and also to study their composition and structure.

The thesis comprises three chapters. In the first chapter the available literature data was analysed concerning the general properties of nanowires and their applications in different devices. The role of nanowire based devices is emphasized. The first paragraph of this chapter is devoted to the growth methods of one dimensional (1D) nanostructures. First the well known Vapour-Liquid-Solid (VLS) growth mechanism was considered. The method implies the deposition of catalyst nanoparticles and subsequent supply of vapour which contains the material of the future nanowire. The main request for the growth of 1D nanostructures is the ability of catalyst material to form the eutectic solution with the material in vapour. The melting point of the eutectic droplet is relatively low as compared with both constituent elements. The catalyst melts at low temperatures and the vapour molecules are permanently adsorbing and diffusing into it. This causes the oversaturation of the droplet and excess nonequilibrium molecules are precipitating from the liquid catalyst forming the growth front with the solid-liquid interface. The consequent growth of nanowires proceeds through the adsorption of molecules on the catalyst, diffusion to the growth front, precipitation and growth of solid nanowires. The diameters of nanowires are defined by the sizes of catalyst droplets.

Some other methods for the growth of 1D nanostructures are also considered in this chapter. They include the Vapour-Solid (VS) mechanism and its well known modification the Oxide-assisted growth. Both methods imply the formation of solid nanowires directly from the vapour phase. Comparing both methods one can conclude that the VLS method needs smaller energy budget, while the VS mechanism requires higher growth temperatures. Both methods were successively used in this work to synthesize the nitride and oxide nanowires.

The second chapter is devoted to the technological and analytical methods which were used in this work for the fabrication and investigation of 1D nanostructures. The details of the technological equipment are presented. The method of purification of Hydrazine (N_2H_4) by its distillation is considered. The analytical methods include the scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), XRD method. The thermodynamic parameters of the reactions were evaluated using the software HSC Chemistry 5.1 and the images were analyzed by the program ImageJ-1.47.

In the third chapter the results of the experimental work are presented. For the growth of nanowires the glass vacuum system was used, which was connected to the vertical quartz reactor. The Ge source in the form of 2mm thick disk, or a small piece of In (~0.8 g) were placed on the bottom of the reactor and the Si substrate was positioned at some distance above it using the tubular quartz spacer. The reactor was evacuated down to 5×10^{-5} Torr and then filled with hydrazine vapour doped with 3 mol.% water. The source was annealed at the saturated pressure of hydrazine (10 Torr) using the external resistive heater (400-850°C).

It was established, that if Ge is annealed at temperatures not exceeding 510°C, then the Ge_3N_4 nanowires are growing on the source and substrate through the VLS mechanism. Ge enriched droplets served as self-catalysts for the growth. The nanowires on the source and substrate have different directions of tapering, which was explained by the increased flux of GeO molecules in the direction of substrate during the growth process. At temperatures exceeding 510°C the nanowires were growing through the OAG method without catalyst. However, in this case the nanobelts were formed instead of nanowires with circular cross-sections.

The minimum thickness of nanobelt was found to be 2 atomic layers, while the minimum diameter of VLS nanowires was 7 nm. The lengths were reaching even tens of micrometers. All nanowires have single crystalline with α - Ge_3N_4 structure. They were growing in the direction perpendicular to the (01-1) plane. In the places where nanowires were growing from the seeds the presence of traces of β - Ge_3N_4 was observed.

The application of In as a source material in the same set of equipment caused the growth of strongly tapered nanowires on the Si substrate. The catalyst tips and nanowires

in the nearby region have micrometer sizes, while the diameters of nanowires near the opposite ends were in the range of 60-100 nm.

All peaks in the XRD pattern of nanowires were indexed to the cubic body centered cubic In_2O_3 . No other crystalline material was found by XRD method. The elemental mapping of nanowires grown on Si substrate reveals, that the catalyst tips consist of In, while the trunks of nanowires comprise crystalline In_2O_3 .

In the last set of experiments we used the combined In+Ge source for producing nanowires at different temperatures. In the temperature range of 450-460°C the mixture of In_2O_3 and Ge nanowires was obtained. At 510°C two types of nanowires were produced. They were containing the crystalline $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ and InN nanowires. The results of these experiments clearly show that depending on the growth temperature and source material different compound nanomaterials can be grown, including oxides, nitrides and oxinitrides.

სარჩევი

შესავალი.....	19
თავი I ნანომასალების სინთეზი.....	27
1.1. ნანომავთულების მიღება ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდით.....	27
1.2. ნანომავთულების გაზრდა სხვა მეთოდებით.....	37
თავი II ექსპერიმენტალური მეთოდები.....	47
2.1. გერმანიუმის ნიტრიდისა და ინდიუმის ოქსიდის ნანომავთულების გაზრდა ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის პროდუქტებში.....	47
2.2. ჰიდრაზინის გაუწყლოება.....	49
2.3. რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპია.....	50
2.4. ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია.....	51
2.5. რენტგენოგრაფიული ანალიზი.....	52
2.6. ექსპერიმენტალურ კვლევებში გამოყენებული კომპიუტერული პროგრამები.....	53
თავი III ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების მიღება	55
3.1. გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულების სინთეზი.....	65
3.2. კატალიზატორის წვეთში მიმდინარე პროცესები და ნანომავთულების ზრდა.....	79
3.3. გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულთა ზრდა ოსმ მექანიზმით.....	89
3.4. Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების ზრდა SI-ს ფუძემდებზე.....	94
3.5. ნანომავთულთა ზრდა ორთქლი-მყარი მეთოდით.....	104
3.6. გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულების ფოტოლუმინესცენცია და სტრუქტურული დეფექტები.....	117
3.7. ნანომავთულების მიღება ინდიუმის საფუძველზე.....	123
დასკვნები.....	131
გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხა.....	133

ნახაზების ნუსხა

1.1. Si-ს ნანომავთულთა ფენა (a) Ge-ს ნანომავთული (b).....	27
1.2. ოსმ მეთოდით გაზრდილი ნანომავთულები.....	31
1.3. Au კატალიზატორიდან Si-ს ნანომავთულის ზრდის სქემა.....	33
1.4. GaN-ის ვერტიკალურად აღმართული ნანომავთულები, გაზრდილი ოსმ მეთოდით.....	35
1.5. ნანომავთულების ზრდის მექანიზმი.....	36
1.6. თერმული აორთქლების გზით ნანომავთულთა გაზრდის ტექნოლოგიური დანადგარის სქემა.....	38
1.7. Si-ს ნანომავთულები გაზრდილი ჟანგბადის დახმარებით.....	41
1.8. ჟანგბადის დახმარებით ზრდისა და ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდების სქემები.....	43
2.1. Ge ₃ N ₄ - ის ნანომავთულების გასაზრდელი მინის ვაკუუმური დანადგარის სქემა.....	48
3.1. ამიაკისა და ჰიდრაზინის მოლეკულები. მათი დაშლის ენერგიების მნიშვნელობები 1000 გრადუსზე.....	57
3.2. ჰიდრაზინის ადსორბციისა და მისი საბოლოო სტაბილური პროდუქტების -N ₂ , H ₂ და NH ₃ -ის მიღების ძირითადი სქემები.....	58
3.3. ამიაკის თერმული დაშლის დეტალური სქემა.....	60
3.4. ნანომასალების გასაზრდელად გამოყენებული მინის ვაკუუმური დანადგარი.....	61
3.5. კვარცის რეაქტორის სქემა.....	62
3.6. წყაროს ტემპერატურის დამოკიდებულება გამახურებელზე მოდებულ სიმძლავრეზე.....	63
3.7. წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურის დამოკიდებულება დროზე, გამახურებელზე მოდებული სხვადასხვა სიმძლავრისათვის.....	63

3.8. გერმანიუმის წყაროს ზედაპირზე წარმოქმნილი ამორფული გერმანიუმის ოქსიდების ბურთულები.....	68
3.9. წყაროზე წარმოქმნილი გერმანიუმის ოქსიდური ბურთულების ოჟე სპექტრი.....	69
3.10. ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტებთან გერმანიუმის ურთიერთქმედების რეაქციების გიბსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილება (ΔG) 0 დან 700°C ტემპერატურულ ინტერვალში.....	71
3.11. Ge_3N_4 ნანომავთულების ზრდა GeO_x ბურთებიდან 500°C –ზე გამოწვის საწყის სტადიაზე(a,b); ბუჩქის სახით გაზრდილი ნანომავთულები (c); 2სთ ზრდის შედეგად Ge–ის წყაროზე წარმოქმნილი ნანომავთულების ხალიჩა(d).....	74
3.12. ჰიდრაზინის ორთქლში 500°C –ზე გამომწვარი გერმანიუმის წყაროს რემ სურათი.....	75
3.13. 500°C –ზე გაზრდილი ნანომავთულების ტემ სურათი (a,b); ნანომავთულისა და კატალიზატორის წვეთის ატომარული გარჩევის-უნარიანობით გადაღებული ტემ სურათი (c); Ge_3N_4 ნანომავთულის ელექტრონულ დიფრაქციული სურათი [111] ღერძის გასწვრივ (d).....	78
3.14. გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთული და მისი კატალიზატორის წვეთი, რომელსაც ნანომავთულის დიამეტრზე მეტი ზომა აქვს.....	81
3.15. ნელი გაცივებით მიღებული კატალიზატორის წვეთის ტემ სურათი.....	83
3.16. გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულისა და მისივე კატალიზატორის წვეთის EDX ანალიზი.....	86
3.17. გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულის კატალიზატორის წვეთის რენტგენოფაზური ანალიზი.....	87
3.18. გერმანიუმის ნიტრიდის კატალიზატორის ატომარული გარჩევისუნარიანობის ტემ (ა,ბ) და მათი სწრაფი ფურიე ანალიზის(გ,დ) სურათები.....	88

3.19. კატალიზატორების წვეთებისა და ნანომავთულთა კონუსურობის შესაძლო ფორმები.....	91
3.20. Ge-ს წყაროზე 510°C-ზე ოსმ მეთოდით გაზრდილი Ge ₃ N ₄ -ის ორი კონუსური ნანომავთული.....	93
3.21. Ge-ს წყაროდან 5 მმ მანძილზე მოთავსებულ მონოკრისტალურ, პოლირებულ Si-ს ფუძემრეზე 510°C -ზე გაზრდილი Ge ₃ N ₄ -ის ნანომავთულები.....	96
3.22. ნანომავთულების ელემენტთა რუკები რომლებიც ნაჩვენებია ნახ. 21ა..	97
3.23. კონდენსირებულ ნანომავთულთა ელემენტთა რუკები მიღებული მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივების ენერგოდისპერსული ანალიზის მეთოდით.....	99
3.24. ელემენტების აგლომერაციით Si-ს ზედაპირზე წარმოქმნილი ხაზოვანი ნანოსტრუქტურა.....	100
3.25. ზრდის მიმდინარე ეტაპებზე Ge-ს წყაროსა და Si-ს ფუძემრეზე სხვადასხვა მიმართულების კონუსურობის ნანომავთულთა ფორმირება.....	101
3.26. Ge ₃ N ₄ -ის ნანომავთულების რემ სურათები, სინთეზირებული -520°C (ა,ბ) და 550°C (გ,დ) ტემპერატურებზე 1 სთ-ის განმავლობაში.....	107
3.27. 520°C-ზე გაზრდილ ნანოსარტყელთა ტემ სურათები.....	108
3.28. ნანოსარტყელის ტემ და მისი შესაბამისი ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები.....	109
3.29. სრულყოფილი სტრუქტურის ტემ და ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები. ზონის ღერძი [100].....	110
3.30. სრულყოფილი სტრუქტურის მქონე ნანოსარტყელის ტემ და მისი შესაბამისი ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები. ზონის ღერძი [411]....	111
3.31. 0.6 ნმ-ს სისქის ნანოსარტყელის ტემ სურათი.....	112
3.32. ექვსკუთხედის კვეთის მქონე Ge ₃ N ₄ -ის ნანოსტრუქტურა.....	112

3.33. ნანოსარტყელების მორფოლოგიისა და ზომების დამოკიდებულება ზრდის ტემპერატურაზე.....	113
3.34. Ge_3N_4 -ის ნანომავთულთა ფხვნილის რენტგენოფაზური ანალიზი, ტემ და დიფრაქციული სურათები.....	116
3.35. კრისტალური GeO_2 -ის ფხვნილის და ოსმ მექანიზმით გაზრდილი Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების ფოტოლუმინესცენციის სპექტრები.....	118
3.36. დისლოკაციის გამოსვლა ორთქლი-მყარი მეთოდით 550°C -ზე გაზრდილ ნანომავთულების გვერდით ზედაპირზე (ა); გადაღუნვები ნანოსარტყელებში (ბ-დ); $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ -ის ნანოსტრუქტურებში გადაღუნვების ლიტერატურული მაგალითები (b, c).....	120
3.37. Ge-ს ფუმპრეზე Ge_3N_4 -ის 1 განზომილებიანი ნანოსტრუქტურების ზრდის პროცესები სხვადასხვა ტემპერატურაზე.....	121
3.38. 460°C -ზე(ა,ბ) და 480°C -ზე(გ) გაზრდილი ინდიუმის ნანომავთულების რემ სურათები და რენტგენოფაზური ანალიზი(დ).....	125
3.39. In_2O_3 -ის ნანომავთულების რემ სურათი(ა) და შერჩეულ ელემენტთა ფსევდოფერებში გადაღებული სურათები(ბ-დ).....	127
3.40. In+Ge წყაროდან 460 და 490°C -ზე გაზრდილი ნანომავთულების რენტგენოფაზური ანალიზი.....	128
3.41. 490°C -ზე გაზრდილი $\text{In}_2\text{O}_3+\text{Ge}$ ნანომავთულების რემ სურათი.....	128
3.42. 520°C -ზე მიღებული $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ -ის ნაერთის რენტგენული სპექტრი.....	129
3.43. 520°C -ზე მიღებული $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ -ის ნანომასალის რემ სურათი.....	130

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1. Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების დიფრაქციული სურათიდან მიღებული პარამეტრების მნიშვნელობები.....	94
ცხრილი 2. ნახაზი 3.28-ზე მოყვანილი ელექტრონთა დიფრაქციის ანალიზი.....	110

გამოყენებული აბრევიატურების ნუსხა

რემ - რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპია

ტემ - ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია

ოსმ - ორთქლი-სითხე-მყარი

ომ - ორთქლი-მყარი

ზჟდ - ზრდა ჟანგბადის დახმარებით

მადლიერება

უდიდეს მადლობას ვუხდით ჩემს ხელმძღვანელს პროფ. დავით ჯიშიშვილს, რომელმაც არ დაიშურა შრომა, რათა შესრულებულიყო ეს სადისერტაციო სამუშაო. აგრეთვე მადლობას ვუძღვნი ჩემს თანამშრომლებს უფ. მეცნ. მუშაკებს ზ. შიოლაშვილს, ნ. მახათაძეს, დ. სუხანოვს და ალ. ჯიშიაშვილს დახმარებისა და თანადგომისთვის.

სადისერტაციო ნაშრომის შესრულებისას უდიდესი დახმარება გაგვიწია სარანგეთის ქ. ნანსის უნივერსიტეტის სამთო ინსტიტუტის ნანომასალათმცოდნეობის დეპარტამენტის პროფესორმა ქ. დევოომ და შვეიცარიის ქ. ციურიხის უნივერსიტეტის არაორგანული ქიმიის დეპარტამენტის პროფესორმა გ. პაცკემ და დოქტორმა რ. კონტიჩმა, რომლებსაც ასევე დიდი მადლიერებით მოვიხსენიებთ.

შესავალი

ნანომასალათა ერთ–ერთ საინტერესო და უნიკალურ კლასს შეადგენენ ნანომავთულები. ისინი წარმოადგენენ ერთგანზომილებიან (1D), გრძელ და თხელ კრისტალებს, რომელთა სიგრძეები მილიმეტრებს შეიძლება აღწევდეს, ხოლო დიამეტრები კი ერთეულიდან ას ნანომეტრამდე იცვლებიან. მათი ასპექტური შეფარდება, ანუ სიგრძისა და დიამეტრის თანაფარდობა საკმარისად დიდია და 10–დან 1000–მდე შეიძლება იცვლებოდეს. მცირე, ნანომეტრების რიგის დიამეტრების გამო ნანომავთულთა შემადგენელი ატომების უმრავლესობა ზედაპირზეა განლაგებული სადაც, მოცულობაში მოთავსებულ ატომებთან შედარებით გვხვდება მრავალი დეფექტი და განსხვავება (გაწყვეტილი ბმები, ზედაპირის რეკონსტრუქცია, დამაბულობები და სხვ.). აღნიშნულის გამო 1D ნანომასალების, ისევე როგორც ნანონაწილაკების თვისებებს უმეტესად მათი ზედაპირული პარამეტრები განსაზღვრავს, რასაც ემატება ნანომეტრების დიამეტრების მქონე ნანომასალებში კვანტური ეფექტების მძლავრი გამოვლენა. ნახევარგამტარულ ნანომასალებში, რომელთა დიამეტრებიც ნაკლებია მათში ბორის ექსიტონის რადიუსზე იწყება ე.წ. კვანტური შეზღუდვები და კულონური ბლოკადა, რაც იწვევს მათი პრაქტიკულად ყველა ფიზიკური თვისების (აკრძალული ზონის სიგანე, დნობის ტემპერატურა, დიელექტრიკული შეღწევადობა, მესრის პარამეტრები და სხვ.) მძლავრ დამოკიდებულებას ზომაზე. თუ აქამდე მასალებში ახალი თვისებების მიღწევა ხდებოდა მხოლოდ მათი შემადგენლობის ან სტრუქტურის ცვლილებით, ნანომასალების გამოყენებისას ამ ორ პარამეტრს ემატება კიდევ ერთი – თვისებების ზომაზე დამოკიდებულების პარამეტრი, რასაც რეალურად ახალ, ე.წ. ნანოსამყაროში შევყავართ, სადაც შესაძლებელია თუნდაც ტრადიციულ მასალებში სრულიად ახალი, უნიკალური თვისებების მიღწევა და მრავალი კვანტური თვისებების ოთახის ტემპერატურაზე გამომჟღავნება.

გამოყენებითი თვალსაზრისით 1D ნანომასალებს ნულგანზომილებიან ნანონაწილაკებთან შედარებით აქვთ გარკვეული უპირატესობა: მათი ზომა სიგრძის გასწვრივ საკმარისად დიდია და მაკრო სიდიდეებს ეთანადება, რაც აადვილებს ნანოხელსაწყოების შექმნისას მათზე მანიპულირებას, მოწესრიგებას და ხელსაწყოში ინტეგრირებას. ამის გამო 1D ნანომასალები განიხილებიან, როგორც საუკეთესო სამოდულო მასალები მომავლის ნანოხელსაწყოების შესაქმნელად.

ფუნქციონალურ 1D ნანომასალების პრაქტიკული გამოყენება უკვე ძალზედ აქტიურად მიმდინარეობს. ყველაზე პოპულარულ მაგალითს ნახშირბადის ნანომილაკები წარმოადგენენ, რომლებიც კარგა ხანია გამოიყენებიან ყოფაცხოვრებასა თუ ტექნიკაში, თუმცა მათ არც სხვა მასალები უდებენ ტოლს. ამის მაგალითებია დნმ-ის უზუსტესი და იაფი ანალიზი Si-ს ნანომავთულებით, ან ზემგრძნობიარე SnO_2 -ის ნანომავთულებიანი სენსორი, რომელსაც მილიარდ ჰაერის მოლეკულაში შერეული ერთეული NO_2 -ის მოლეკულის აღმოჩენა შეუძლიათ. პრაქტიკულად ყოველ დღე ხდება სულ ახალი ინფორმაციის მოწოდება ახალი ნანომავთულების, მათი ახალი თვისებების თუ პრაქტიკული გამოყენების ახალი მიმართულებების შესახებ. ყოველივე ეს ცხადყოფს, რომ ერთგანზომილებიანი ნანომასალების კვლევა და მათი მიღების ახალი ტექნოლოგიების შემუშავება თანამედროვე ნანოტექნოლოგიისა თუ ნანოხელსაწყოთმშენებლობის აქტუალურ ამოცანას წარმოადგენს.

სადისერტაციო ნაშრომის ძირითად მიზანს წარმოადგენდა ნიტრიდული და ოქსიდური ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მიღების ახალი ტექნოლოგიის შემუშავება, ნანომავთულთა ზრდის კანონზომიერებების შესწავლა, მათი შემადგენლობისა და სტრუქტურის კვლევა. აღნიშნული მიზნის მისაღწევად დაისახა, და შემდეგ პრაქტიკულად გადაიჭრა შემდეგი ამოცანები:

1. ნანომავთულთა გასაზრდელად ტექნოლოგის შემუშავება, რომელიც ეფუძნება აქტიური აირის სახით 3 მოლ.% წყლის შემცველი ჰიდრაზინის (N_2H_4) გამოყენებას სტატიკური წნევის პირობებში;
2. ტექნოლოგიური პარამეტრების ოპტიმიზაცია. შემუშავებული ტექნოლოგიით გერმანიუმის ნიტრიდისა და ინდიუმის ოქსიდის ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მიღება;
3. აღნიშნულ ნანომასალათა ზრდის პროცესების დეტალური შესწავლა დაწყებული მათი ჩანასახის გაჩენიდან ვიდრე ერთგანზომილებიან ზრდამდე;
4. მიღებული ნიტრიდული და ოქსიდური ნანომასალების შემადგენლობისა და სტრუქტურის კვლევა; ზრდის ტექნოლოგიური პარამეტრების გავლენის შესწავლა ამ მახასიათებლებზე;

წარმოდგენილი ნაშრომის მეცნიერული სიახლე მდგომარეობს შემდეგში:

1. ნიტრიდული და ოქსიდური ერთგანზომილებიანი მასალების მისაღებად პირველადაა შემუშავებული ტექნოლოგია, რომელშიც გამოყენებულია 3 მოლ.% წყლის შემცველი ჰიდრაზინის ორთქლი;
2. დასაბუთებულია, რომ ორთქლში ჟანგბადისა და აზოტმემცველი წინაპროდუქტების არსებობის მიუხედავად, შესაბამისი ტექნოლოგიური პარამეტრებისა და წყარო-მასალების შერჩევის გზით შესაძლებელია როგორც ნიტრიდული და ოქსიდური, ისე ოქსინიტრიდული ნანომასალების მიღება;
3. პირველადაა შესწავლილ Ge-ს ნიტრიდის ნანომავთულთა ზრდის დეტალები და დადგენილია ის ტემპერატურა, რომელზეც ნანომავთულთა ზრდის ორთქლი-სითხე-მყარი მექანიზმი იცვლება ორთქლი-მყარი მექანიზმით და ნანომავთულების ნაცვლად მიიღება ნანოსართყელები, მათ შორის 2 ატომური ფენის სისქის მქონე სართყელი;
4. ნაპოვნია, რომ ეგზოტიკური, ტეტრაგონალური სტრუქტურის გერმანიუმის ნანონაწილაკები, რომელთა მიღებასაც ჩვეულებრივ ერთეული

გიგაპასკალის რიგის წნევები სჭირდება, შეიძლება მივიღოთ გამლღვალი Ge-ს ნანონაწილაკის GeO₂-ის მყარ ქერქში დაკრისტალებისას.

ნაშრომის პრაქტიკულ ღირებულებას განსაზღვრავს ის, რომ შემუშავებული ტექნოლოგია გამოირჩევა თავისი ეფექტურობითა და ეკონომიურობით. სტექიომეტრული ნიტრიდების მიღება ზოგადად რთულ ამოცანას წარმოადგენს და საშუალოდ 1000°C-ზე ხორციელდება ამიაკის არეში. ჰიდრაზინის დაშლის აქტიური წინაპროდუქტების გამოყენებით ჩვენ შევძელით მიგველო მონოკრისტალური 7–10 ნმ დიამეტრის მქონე Ge₃N₄-ის ნანომავთულები უკვე 500°C ტემპერატურაზე, რაც მინიმუმ 350°C – ით ნაკლებია, ვიდრე ლიტერატურაში აღწერილი იგივე მასალის სინთეზის ტემპერატურა. გარდა ამისა, რეაქტორის გამოტუმბვის შემდეგ ზრდა ხდება 200 ვატი სიმძლავრის მოხმარებით ჰიდრაზინის 10 ტორ სტატიკურ წნევაზე, აირთა დინამიური ნაკადების გამოყენების გარეშე, რაც კიდევ უფრო აიაფებს ტექნოლოგიას. ასეთი ეფექტური და იაფი ტექნოლოგიის შემუშავება ნიტრიდული ნანომასალების მიღებისთვის მისი პრაქტიკული გამოყენების კარგ პერსპექტივებს სახავს.

ცალკე აღნიშვნის ღირსია შემუშავებული ტექნოლოგიის მაღალი გამოსავალი, რომელიც, მაგალითად გერმანიუმის ნიტრიდისთვის, შეადგენს საათში 18 მილიგრამს წყაროს ყოველ კვადრატულ სანტიმეტრზე. თუ გავითვალისწინებთ, რომ ტექნოლოგია არაა შეზღუდული წყაროს დიამეტრით, და თუნდაც ათი სანტიმეტრის ან მეტი დიამეტრის წყაროს გამოყენება ადვილადაა შესაძლებელი, მაშინ ცხადი ხდება, რომ მისი გამოსავალი საკმარისად მაღალია, თუნდაც ნიტრიდული ნანომასალების კომერციული, საწარმოო დანადგარის შექმნის თვალსაზრისით.

ნაშრომის შედეგების აპრობაცია ჩატარდა შემდეგ კონფერენციებზე:

1. ICANM2013 Canada. International Conference on Advanced and Nano Materials. Quebec, Canada. 2013;
2. 2nd International Conference “Nanotechnologies” Nano-2012. Tbilisi, Georgia, 2012;

3. The European Future Technologies Conference and Exhibition-FET11. Budapest, Hungary, 2011;

4. Tbilisi International Centre of Mathematics and Informatics. Workshop 1D Nanostructures - Theory and Technology, Tbilisi, 2011;

5. International Scientific Conference - Modern Issues of Applied Physics. Tbilisi. 2011.

პუბლიკაციები. ნაშრომის ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია 5 პუბლიკაციაში, რომელთა სიაც მოყვანილია დისერტაციის ბოლოში.

ნაშრომი შედგება შესავლის, სამი თავის, დასკვნებისა და 146 ციტირებული ლიტერატურის სიისგან. მისი საერთო მოცულობაა 143 ნაბეჭდი გვერდი. ის შეიცავს 52 ნახაზს და 2 ცხრილს.

პირველ თავში მოყვანილია ნანომავთულების საერთო მახასიათებელი პარამეტრები და აღწერილია ნანომავთულთა ზრდის მექანიზმები. ყურადღება გამახვილებულია ნანომავთულების გაზრდის ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდზე, რადგან სწორედ ეს ე.წ. ოსმ მეთოდია გამოყენებული სადისერტაციო ნაშრომში გერმანიუმის ნიტრიდის (Ge_3N_4) ნანომავთულების მისაღებად. მეთოდი ემყარება სამი ფაზის გამოყენებას. პირველად წარმოქმნიან ორთქლის ფაზასა და კატალიზატორების ნანოწვეთებს. ნანომავთულის სახით გასაზრდელი მასალის ორთქლის მისაღებად შეიძლება გამოყენებული იყოს სხვადასხვა მეთოდი. მაგალითად თერმული აორთქლება, აქროლადი ნაერთის ქიმიური სინთეზი, შექცევადი ქიმიური რეაქციები, იონურ-პლაზმური გაფრქვევა და სხვ. ცხადია, რომ საბოლოო პროდუქტის რაოდენობა (ნანომასალის გამოსავალი) დამოკიდებულია ორთქლის წნევაზე, და ამ მხრივ უპირატესობა უფრო ორთქლის წარმოქმნის ქიმიურ და თერმულ მეთოდებს ენიჭებათ. ამავროულად ზედაპირზე დააქვთ კატალიზატორთა (Au, Fe, Ni, Cu და სხვ.) ნანონაწილაკები. კატალიზატორის მასალა აუცილებლად უნდა ქმნიდეს გასაზრდელ მასალასთან ევტექტიკურ ნაერთს, რომლის დნობის ტემპერატურაც ორივე კომპონენტის დნობის ტემპერატურაზე ნაკლები უნდა იყოს. ოსმ მექანიზმით ზრდის მეორე ეტაპია ორთქლის ადსორბცია კატალიზატორზე და მისი გადანაწილება თხევად მასაში დიფუზიის გზით.

მესამე ეტაპზე, კატალიზატორის ზედაპირზე ორთქლის მუდმივი ადსორბციით გამოწვეული გადაჯერების შედეგად ხორციელდება გამლღვალ კატალიზატორიდან მყარი ფაზის პრეციპიტაცია, კატალიზატორში ყალიბდება გამყარების ანუ ზრდის ფრონტი და იწყება ნანომავთულის ზრდა, რომლის წვეტზეც კატალიზატორის წვეთია მოთავსებული. ოსმ მეთოდი შედარებით მცირე ენერგიებს მოითხოვს ნანომავთულთა გასაზრდელად, რადგან ევტექტიკური კატალიზატორის წვეთის დნობის წერტილი როგორც წესი შედარებით დაბალია.

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

მეორე თავში აღწერილია ის ტექნოლოგიური და ანალიტიკური მეთოდები, რომლებიც გამოყენებული იყო სადისერტაციო ნაშრომში ნანომავთულთა გასაზრდელად და მათი შემადგენლობისა და სტრუქტურის შესასწავლად. ამ თავში მოყვანილია ჰიდრაზინის გაუწყლოებისა და ნანომავთულთა გაზრდის დანადგარები. გარდა ამისა, მოკლედაა აღწერილი რასტრული და ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპიის (რემ და ტემ) მეთოდები, აგრეთვე რენტგენოფაზური ანალიზის მეთოდი, რომლებიც ნანომავთულთა შემადგენლობისა და სტრუქტურის ანალიზისთვის იყო გამოყენებული. ამ თავში აღწერილია 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 ნაწილი მოიცავს ექსპერიმენტების შედეგებსა და მათ განსჯას. თავი იწყება იმის შეფასებით, თუ რა როლს ასრულებს ჰიდრაზინი შემუშავებულ ტექნოლოგიაში. ნაჩვენებია, რომ მისი პიროლიზური დაშლის პროდუქტებს უნდა შეადგენდნენ აზოტის შემცველი წინაპროდუქტები NH, NH₂, NH₃, და N₂, აგრეთვე H₂. ჰიდრაზინში შერეული 3 მოლ/% წყალი იძლევა ორთქლში ჟანგბადის შემცველ წინაპროდუქტებს. რეაგენტების ასეთი მრავალფეროვნება (დამჟანგველი, აღმდგენელი, ნიტრიდის წარმომქმნელი) ძალიან ართულებს ამათუიმ ნანომავთულის მიღებისას ზუსტი ქიმიური რეაქციების დადგენას და მხოლოდ უფრო სავარაუდო სქემების შემოთავაზების საშუალებას იძლევა. აღნიშნულია, რომ თერმოდინამიკური მონაცემების საუბველზე გათვლილი გიბსის თავისუფალი ენერგიების დიდი უარყოფითი მნიშვნელობების მიუხედავად, ჩვენს არაწონასწორულ ზრდის პირობებში, რომლებიც გადაჯერებული სითხიდან ან ორთქლიდან მყარი ფაზის პრეციპიტაციას გულისხმობენ, უფრო ხშირად კინეტიკური ფაქტორები განაპირობებენ ამათუიმ ნანომავთულის შემადგენლობასა და ზრდას, ვიდრე თერმოდინამიკური პარამეტრები. ამდენად, რეაქციის სიჩქარე, ახალი ფაზის ჩანასახის გაჩენის სიჩქარე და სხვა კინეტიკური პარამეტრები უმთავრეს როლს ასრულებენ შემუშავებულ ზრდის ტექნოლოგიაში, მაშინ როცა გიბსის თავისუფალი ენერგიის უარყოფითი მნიშვნელობა მხოლოდ იმას გვიჩვენებს, რომ ეს რეაქცია დასაშვებია მოცემულ ტემპერატურაზე და არ ითვალისწინებს რეაქციის სიჩქარეს.

განხილულია Ge₃N₄-ის ნანომავთულების ზრდის მექანიზმები 480–580°C ტემპერატურულ ინტერვალში და ნაჩვენებია, რომ 510°C –დე ეს პროცესი მიმდინარეობს ოსმ მექანიზმით, ხოლო უფრო მაღალ ტემპერატურაზე ორთქლი–მყარი მექანიზმით. ნაპოვნია, რომ ოსმ მექანიზმით ყალიბდება წრიული კვეთის ნანომავთულები, ომ მექანიზმით კი ნანოსარტყელები, რომელთა მინიმალური სისქე 2 ატომურ ფენას

შეადგენდა. ნაჩვენებია ტემპერატურის გავლენა Ge_3N_4 -ის ნანოსტრუქტურების მორფოლოგიაზე.

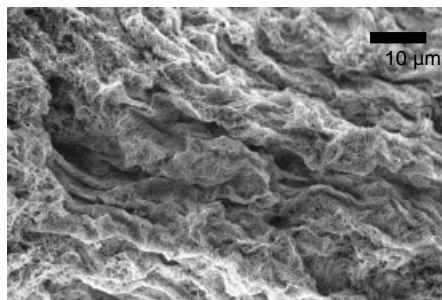
თავის ბოლოში განხილულია ინდიუმისა, ინდიუმისა და Ge-ს წყაროებიდან ინდიუმის ჟანგისა და სხვა ($\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$, InN) ნანომავთულების მიღების შესაძლებლობა. ნაჩვენებია, რომ 3 მოლ.% წყლის შემცველი ჰიდრაზინის ორთქლის არეში ერთი და იგივე წყაროს გამოყენებით, მაგრამ განსხვავებულ ტემპერატურებზე შესაძლებელია როგორც ოქსიდის, ისე ნიტრიდისა და ოქსინიტრიდის ნანომავთულების მიღება. აღნიშნული თავის დასასრულს მოყვანილია სადისერტაციო ნაშრომის დასკვნები და ციტირებული ლიტერატურის სია.

თავი I

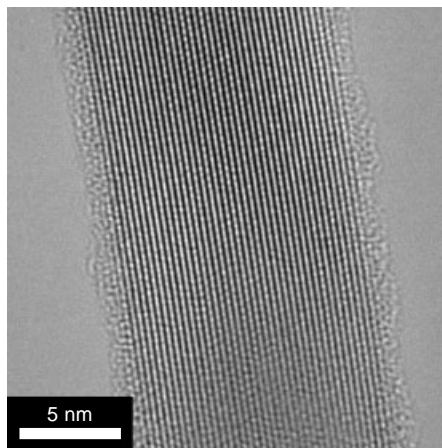
ნანომასალების სინთეზი

1.1 ნანომავთულების მიღება ორთქლი სითხე მყარი მეთოდით.

ერთ-ერთ საინტერესო და უნიკალურ კლასს შეადგენენ ნანომავთულები. ისინი წარმოადგენენ გრძელ, თხელ კრისტალებს, რომელთა სიგრძეები 100 ნმ-დან მილიმეტრებამდე შეიძლება იყოს, ხოლო დიამეტრები კი ერთეული ნანომეტრებიდან ათეულ ნანომეტრებამდე იცვლება. მათი ასპექტური შეფარდება, ანუ სიგრძე გაყოფილი სიგანეზე, აგრეთვე საკმარისად დიდია და 10-დან 1000-დე შეიძლება იცვლებოდეს.



(a)



(b)

ნახ.1.1. (a) Si-ს ნანომავთულთა ფენა (b) Ge-ს ნანომავთული.

ნახ. 1.1.–ზე ნაჩვენებია სილიციუმისა და Ge–ს ნანომავთულთა მაგალითები. მცირე ზომების გამო მათში იშვიათად გვხვდება სტრუქტურული დეფექტები, ხოლო ზედაპირულ ატომთა თანაფარდობა მოცულობაში მყოფ ატომებთან ძალზე დიდ სიდიდეებს აღწევს, რის გამოც მათ თვისებებს ძირითადად ზედაპირული ეფექტები განაპირობებს. გარდა ამისა, მცირე ზომები იწვევენ კვანტური ეფექტების მძლავრ გამოვლინებებს ნანომავთულებში, რაც თავის მხრივ თვისებებზეც აისახება (კვანტური შეზღუდვები, კულონური ბლოკადა და სხვ.) ამის შედეგად ნანომავთულებს გააჩნიათ მოცულობითი მასალისგან ძალზედ განსხვავებული მექანიკური, ოპტიკური, და ელექტრული თვისებები, რაც საშუალებას იძლევა მათი მეშვეობით ჩავატაროთ ფუნდამენტალური კვლევა საკითხისა, თუ როგორ იცვლება მასალების თვისებები მათი ზომების ნანომასშტაბებში ცვლისას. გარდა ამისა ისინი არიან პერსპექტიული მასალები იმ ახალი, პროგრესული ტექნოლოგიებისა და პერსპექტიული ნანოხელსაწყოებისა, რომლებიც ახალ, კვანტურ პრინციპებზე იმუშავენ და შექმნიან მომავლის ნანოელექტრონიკის მძლავრ ტექნოლოგიურ ბაზას.

დღესდღეობით ნახევარგამტარული ნანომავთულები ფართოდ გამოიყენებიან როგორც სამოდულო მასალები იმ კვანტური შეზღუდვების შესასწავლად, რომლებიც ოპტიკურ და ელექტრულ თვისებებში იჩენენ თავს [1], აგრეთვე ზომაზე დამოკიდებული მექანიკური თვისებებს შესასწავლად [2]. ისინი გამოიყენებიან როგორც ეტალონური და სატესტო მასალა მიკროელექტრონულ წარმოებაში არსებული მეტროლოგიური ხელსაწყოებისათვის [3]. ნანომავთულების გამოყენების ახალ და ძალზე ვრცელ სფეროს წარმოადგენს ოპტიკური, ქიმიური და ბიოლოგიური სენსორები [4-6], მზის ელემენტები [7-8], ნანოგენერატორები [9], ნანოელექტრომექანიკური რეზონატორები [10], ელექტრული ბატარიები [11], ულტრამაღალი გარჩევისუნარიანობის მქონე ლითოგრაფიული ნიღბები [12], ელექტრორეოლოგიური სითხეები [13],

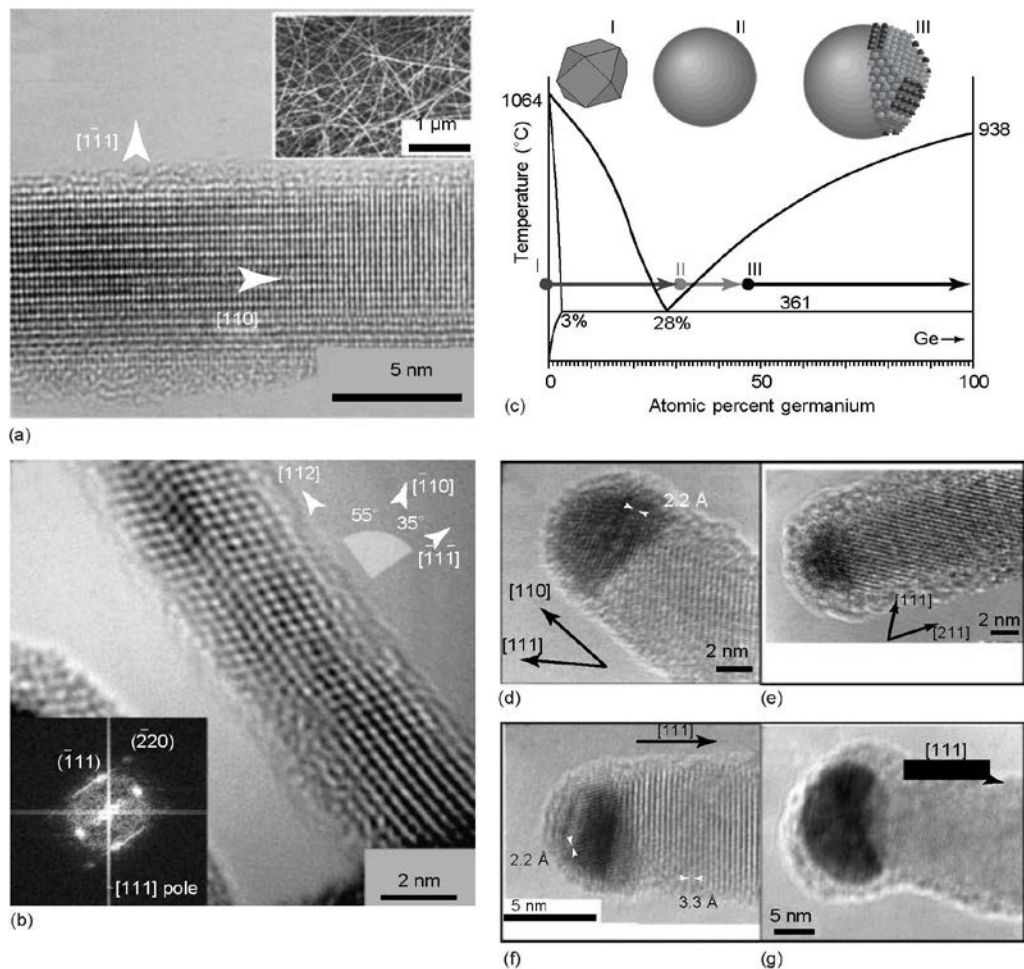
სუპერჰიდროფობული და ელექტროდამასველებელი ზედაპირები [14], სინათლის გამომსხივებელი წყაროები [15,16], მეხსიერების ელემენტები [17,18] და ველის ტრანზისტორები (FETs) [19]. ნანომავთულები იხსნებიან სხვადასხვა გამხსნელში სუსპენზიის სახით და შესაძლებელია მათი შემდგომი დაფენა ფუძემრეზე, აგრეთვე სხვადასხვა ფორმის კონტაქტების მიერთება მათთან [20]. შესაძლებელია ნანომავთულთა შეთავსება ორგანულ მასალებთან და ამ გზით დრეკადი ელექტრონული და ბიო-ელექტრონული მოწყობილობების შექმნა [21].

ნანომავთულების შესწავლა დიდი ხნის წინ დაიწყო [22], მაგრამ ბოლო 10 წლის მანძილზე აშკარად შეიმჩნევა ამ თემის აღორძინება და წინ წამოწევა. ნაწილობრივ ეს გაზრდილი ინტერესი გამოწვეულია სინთეზის ახალი მეთოდების შექმნით, უფრო ზუსტი და პრეციზიული ანალიტიკური და გამზომი მეთოდების შემუშავებით, ახალი ნანომანიპულატორების შექმნით. გარდა ამისა, გაიზარდა ჩვენი ცოდნა ამ მასალების შესახებ და დღეს უფრო უკეთ გამოიკვეთა ის პერსპექტიული მიმართულებები, სადაც ნანომავთულების გამოყენებას მნიშვნელოვანი გაუმჯობესება და პროგრესი მოჰყვება. ლიტერატურის მიმოხილვაში ჩვენ შევეცდებით მოკლედ დავახასიათოთ ნანომავთულთა სინთეზის ძირითადი მეთოდები, მათი თვისებები და გამოყენების ასპექტები.

აღნიშნული მეთოდი წარმოადგენს ერთგანზომილებიან ნანომასალათა სინთეზის ერთ-ერთ უძველეს ტექნოლოგიას. იგი ფართოდ გამოიყენება უკვე ათწლეულების მანძილზე [22,23]. ინგლისურად ერთგანზომილებიან ნანომასალებს უწოდებენ 1D nanomaterials, ხოლო სინთეზის მეთოდს– Vapor-Liquid-Solid ან VLS. ეს ტერმინოლოგია პირველად შემოღებული იყო ვაგნერისა და ელისის შრომაში [22], იმისთვის, რომ აღეწერათ აირადი ფაზიდან ნანომავთულების ზრდის პროცესი: ერთი რეაგენტი (მაგალითად ნახევარგამტარი) სისტემაში ორთქლის ფაზიდან მუდმივად მიეწოდებოდა, იხსნებოდა ლითონის გამლღვალ წვეთში (მარცვალში–seed) და ქმნიდა ლითონ-ნახევარგამტარის ნადნობს. ასეთ წვეთს ხშირად კატალიზატორს

უწოდებენ. შემდეგ ეტაპზე ხდებოდა გადაჯერებული ნადნობიდან მყარი ფაზის გამოკრისტალება ნანომავთულის სახით. ნახ.1.2–ზე ნაჩვენებია ის გზა, რომელსაც გადის ლითონის მარცვალი მყარი ნაწილაკიდან ნახევარგამტარულ ნანომავთულად ქცევამდე.

ორთელი–სითხე–მყარი (ოსმ) ზრდის განსახორციელებლად საჭიროა, რომ სინთეზის ტემპერატურა აჭარბებდეს ლითონ–ნახევარგამტარის შენადნობის ევტექტიკის ტემპერატურას, რათა მივიღოთ თხევადი ლითონ–ნახევარგამტარის ნადნობი. ამასთან მარცვლად ისეთი ლითონი უნდა შეირჩეს, რომელიც ინერტული იქნება ნახევარგამტარის მიმართ. ნახ. 1.2–ზე ნაჩვენებია ოქრო – Ge–ს ორმაგი ფაზური დიაგრამა, რომლებიც ევტექტიკას ქმნიან 361°C –ზე. თუ მაგალითად მონოგერმანი (GeH_4) იშლება და გამოჰყოფს Ge–ს ატომებს ევტექტიკურზე ოდნავ მაღალ ტემპერატურაზე, მაშინ ხდება Ge–ს ნანომავთულების ზრდა. ზრდის აქტებს შორის. ამ დროს კი შესაძლოა მინარევის ატომების ადსორბცია ან სტრუქტურული დეფექტების გაჩენა, რაც ნანომავთულის თვისებებზე აისახება. Si–ს შემთხვევაში ყველაზე გავრცელებულ რეაგენტს სილანი (SiH_4) წარმოადგენს. ის საკმაოდ სტაბილურია და არ იშლება Au-Si-ს ევტექტიკის ტემპერატურაზე რომელიც 363°C –ს ტოლია. ამიტომ ნანომავთულთა გასაზრდელად ტემპერატურას ზრდიან 400 ან მეტ გრადუსამდე. ამრიგად ზოგადი მიდგომით ნანომავთულების ზრდა უნდა დაიწყოს ევტექტიკის ტემპერატურაზე, მაგრამ რეალურად ზრდას ახორციელებენ შედარებით უფრო მაღალი გახურებისას. აღსანიშნევია, რომ მყარი მარცვლიდან ზრდის შემთხვევაში, რომელსაც ქვემოთ განვიხილავთ, ნანომავთულის ზრდა ხდება ევტექტიკურზე ნაკლებ ტემპერატურაზე. მექანიზმით ოქროს კატალიზატორიდან Si–ს ნანომავთულის გაზრდის შემთხვევაში, სილანი იშლება ოქროს მარცვლის ზედაპირზე, Si გადადის ნადნობში, გადააჯერებს მას, გამოიყოფა მყარი პრეციპიტატის ჩანასახის სახით და ქმნის სითხე–მყარი გამყოფ საზღვარს ანუ ზრდის ფრონტს. თერმოდინამიკიდან ცნობილია, რომ ასეთი გამყოფი საზღვრის შექმნას კი საკმაოდ დიდი



ნახ.1.2. ოსმ მეთოდით გაზრდილი ნანომავთულები. (a)[110] მიმართულებით გაზრდილი 8.6 ნმ დიამეტრის Ge ნანომავთული. ჩანართი–რემ სურათი; (b)[112] მიმართულებით გაზრდილი 3.7 ნმ დიამეტრის Ge ნანომავთული. ჩანართი – სწრაფი ფურიე გარდაქმის სურათი; (c) Au–Ge–ს ფაზური დიაგრამა და ნანომავთულის ჩანასახის გაჩენისა და ზრდის სქემა. (I) მყარი ოქროს მარცვალი, (II) გამლღვალი AuGe კატალიზატორის წვეთი, (III) გამლღვალი კატალიზატორის წვეთი გამყოფი საზღვრითა და გაზრდილი Ge–ს მცირე ნანომავთულით; (d–g) კატალიზატორის წვეთის გამყოფი საზღვრები ნანომავთულებთან, რომლებიც იზრდებოდნენ: (d) <110>; (e) <211>; (f,g) <111> მიმართულებებით.

ენერგია სჭირდება. ჩანასახზე Si–ს მუდმივი გამოყოფა იწვევს ნანომავთულის ზრდას. ოსმ მეთოდის ინიცირებისათვის შეიძლება გამოყენებული იყოს ლითონის ნანოზომის ნაწილაკები, ან ფუძემდებელი დაფენილი ლითონის თხელი ფირი. თუ ლითონის ნანონაწილაკებს გამოვიყენებთ, მაშინ ყოველი კატალიზატორის ნაწილაკი მხოლოდ ერთ ნანომავთულს იძლევა [25]. ორი, ან მეტი ჩანასახის გაჩენა ერთ კატალიზატორზე ნაკლებად სავარაუდოა, რადგან მეორე ჩანასახის გჩენას

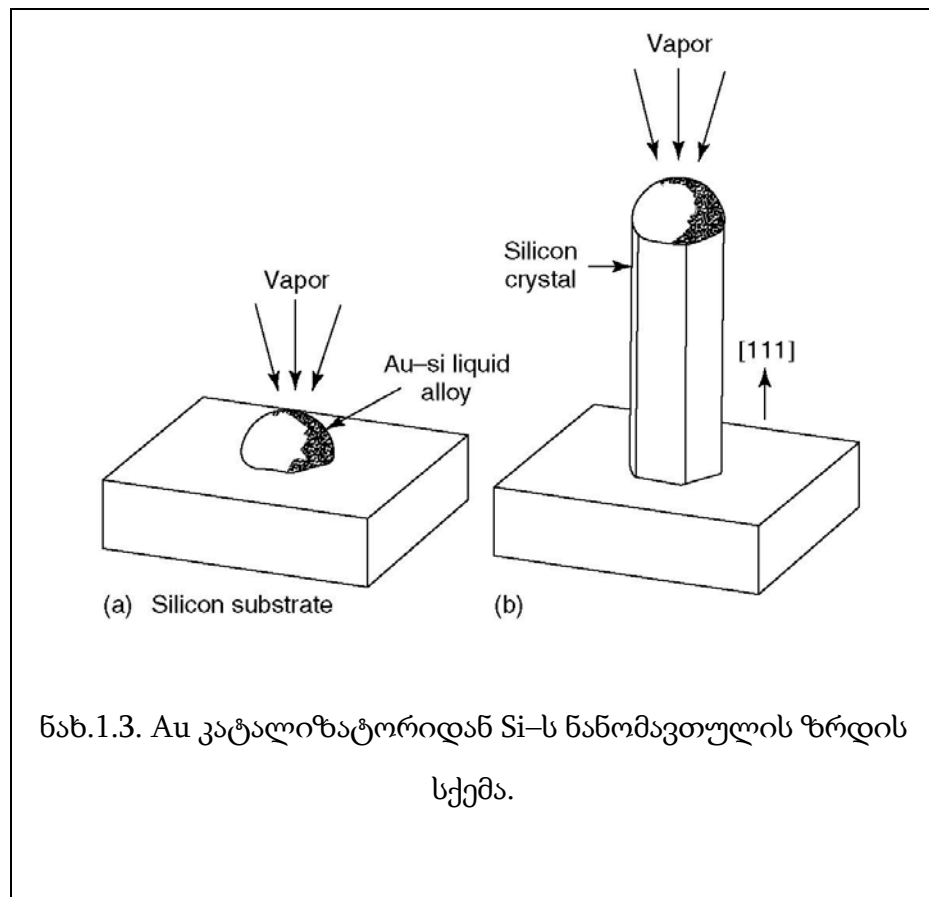
დიდი ენერგია სჭირდება, რომლის გამოყოფა უკვე ზრდის პროცესში მყოფ კატალიზატორში პრაქტიკულად შეუძლებელია [26]. ვინაიდან ზრდის ფრონტი ყალიბდება კატალიზატორის წვეთში, ამიტომ ნანომავთულის დიამეტრი პრაქტიკულად ეთანადება კატალიზატორის წვეთის დიამეტრს და ზრდა ხორციელდება წვეთიდან, რომელიც მუდმივად მოთავსებულია ნანომავთულის წვერზე [25,26]. იმ შემთხვევაში თუ ორთქლის ფაზიდან ხდება არა მარტო კატალიზატორის კვება არამედ მასალა ნანომავთულის კედლებზეც ეფინება, მაშინ დაიმზირება ნანომავთულის კონუსურობა და ადრე გაზრდილი მასალის დიამეტრი მეტი იქნება, ვიდრე დიამეტრი კატალიზატორის მახლობლად [27]. მონოდისპერსულობის მიღწევა, ანუ ერთ პროცესში ერთნაირი დიამეტრის ნანომავთულების მიღება, ძალზე აქტუალურია მასალის პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით. ოსმ მექანიზმში ამის მიღწევა ხერხდება ერთნაირი ზომის კატალიზატორების წვეთების გამოყენებით [28]. ამ მიზნით იყენებენ კოლოიდურ ნანონაწილაკებს, რადგან მათ გააჩნიათ საკმაოდ ტოლი და მცირე დიამეტრები. მათი დაფენა ფუძემრეზე და შემდგომი ნანომავთულების გაზრდა ოსმ მეთოდით მაღალი მონოდისპერსულობის ნანომავთულების მიღების საშუალებას იძლევა. ასეთი ნანომავთულები აუცილებელია გამოყენებითი თვალსაზრისით, ვინაიდან ეს უზრუნველყოფს ნანომავთულების ოპტიკური, ელექტრული და მექანიკური თვისებების ერთგვაროვნებას.

როდესაც კატალიზატორებად თხელ ლითონურ ფირს იყენებენ, მაშინ ნახევარგამტარის ორთქლთან ურთიერთობის შედეგად მიღებული მასალა აღარ ასველებს ფუძემრეს. მთლიანი, ერთგვაროვანი ფირი იშლება წვრილ ნანოზომის ევტექტიკურ წვეთებად. ამ ეტაპიდან დაწყებული ყოველი მათგანი იქცევა კატალიზატორის წვეთად და იწყება ნანომავთულთა ზრდა ოსმ მექანიზმით. მაგალითისთვის, 0.6 ნმ სისქის ოქროს ფირის დაფენისა და სილანში მისი გამოწვის გზით [29]–ში მიღებული იყო Si–ს ნანომავთულები. ნანომეტრული ოქროს ფირი ამ შემთხვევაში გვამლევა ამავე მასშტაბის

წვეთებს და შედეგად Si-ს ნანომავთულები მაღალი მონოდისპერსულობით გამოირჩეოდნენ. ეს მეთოდი ვარგისია ნანომავთულების გასაზრდელად ფუძემშრის წინასწარ შერჩეულ ადგილებში. ამისთვის ჯერ აფენენ ოქროს ფირს, შემდეგ ფოტოლითოგრაფიის მეშვეობენ მას ტოვებენ ფუძემშრის შერჩეულ არეებში და ახორციელებენ გამოწვას სილანის არეში. ამ შემთხვევაში ხდება ნანომავთულების სელექტიური ზრდა [15,30]. ეს მეთოდი საშუალებას იძლევა გავაერთიანოთ ნანომავთულებზე დაფუძნებული ხელსაწყოები ინტეგრალურ მიკროსქემებთან და შევქმნათ კრისტალზე ნანომავთულებიანი არეები.

ოსმ ზრდის დროს კატალიზატორის წვეთი ზრდისას ამოიმართება ფუძემშრიდან და დროთა განმავლობაში შორდება მას, როგორც ეს ნახ.1.3-ზეა ნაჩვენები [22]. მაგრამ ზოგიერთ შემთხვევაში ზრდის პროცესში კატალიზატორი რჩებოდა მიერთებული ფუძემშრეზე [30].

თუ ნანომავთულთა ზრდა ხორციელდება ატომარულად გლუვ სუფთა



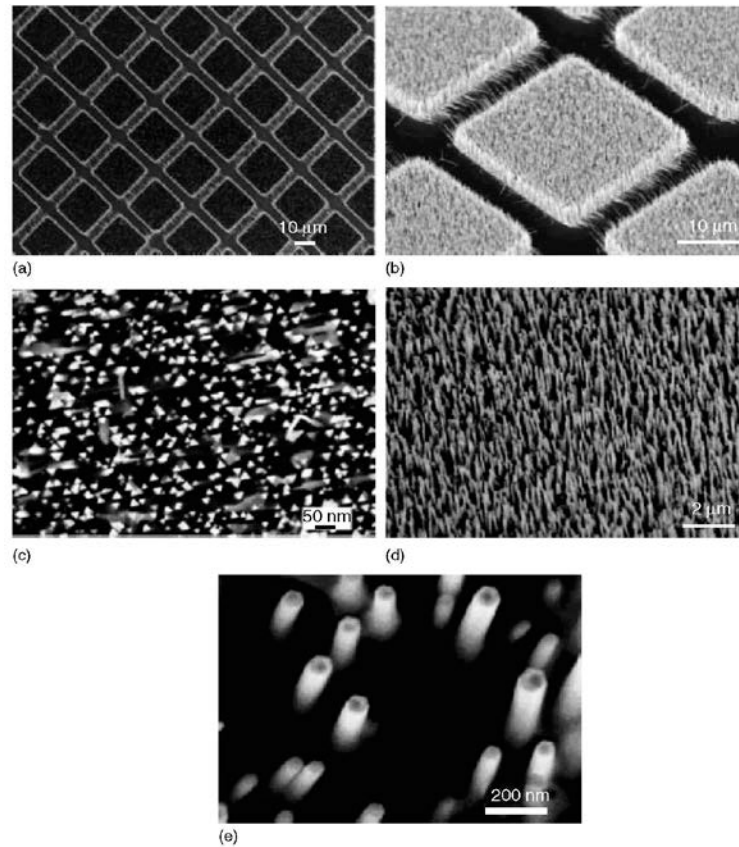
ნახ.1.3. Au კატალიზატორიდან Si-ს ნანომავთულის ზრდის სქემა.

ზედაპირზე, მაშინ შესაძლებელია, რომ ზედაპირულმა ეფექტებმა (ზედაპირული დამაბულობები, რეკონსტრუქცია, რეტიკულარული სიმკვრივე და სხვ.), რომლებიც ხშირად რეგულარულ და სიმეტრიულ ძალურ ველებს ქმნიან ზედაპირზე, გამოიწვიონ ნანომავთულების მთელი არის ერთგვაროვანი ზრდის მიმართულება რასაც ზრდის ეპიტაქსიალურ ოსმ მექანიზმს უწოდებენ [15,31–33]. ეპიტაქსიალური ოსმ მეთოდი წარმოადგენს მძლავრ საშუალებას ვერტიკალურად აღმართული ნანომავთულთა არეების მისაღებად. ნახ.1.4–ზე ნაჩვენებია ვერტიკალურად აღმართული გალიუმის ნიტრიდის –GaN–ის ნანომავთულების არე, რომელიც სწორედ ეპიტაქსიალური ოსმ მეთოდით იყო მიღებული [32]. იგივე მეთოდი იყო გამოყენებული 3 განზომილებიან სივრცეში ნანომავთულთა გასაზრდელად [34]. ამ პროცესში ჯერ Si–ს ზედაპირზე ამოიჭმებოდა ღრმა არხი, რათა გაეშიშვლებინათ არხის კედლები და გამოეჩინათ მათი შესაბამისი კრისტალოგრაფიული სიბრტყე. ნიღბის გამოყენებით არხის ერთ კედელს ფარავდნენ ოქროს თხელი ფენით. შემდეგ სტრუქტურას ათავსებდნენ ორთქლიდან ქიმიური დაფენის (Chemical Vapor Deposition CVD) დანადგარში. ნანომავთულები ასეთ შემთხვევაში სელექტიურად იზრდებოდნენ არხის ერთი, ლითონით დაფარული გვერდიდან, მეორე გვერდისკენ. არხის გვერდის სივრცითი ორიენტაცია, მისი დახრა ვერტიკალური ღერძის მიმართ საშუალებას იძლევა მივმართოთ ნანომავთულთა ზრდა სივრცის სხვადასხვა მიმართულებით [34]. ნახ.1.5 საშუალებას გვაძლევს დავინახოთ თუ როგორ ხორციელდება ოსმ ეპიტაქსიალური ზრდის მექანიზმი რეალურად.

ზოგიერთ შემთხვევაში შეიძლება ნანომავთულების გაზრდა ისეთი კატალიზატორებიდან, რომლებიც თავიდან არ იმყოფებიან ფუძემდებზე.

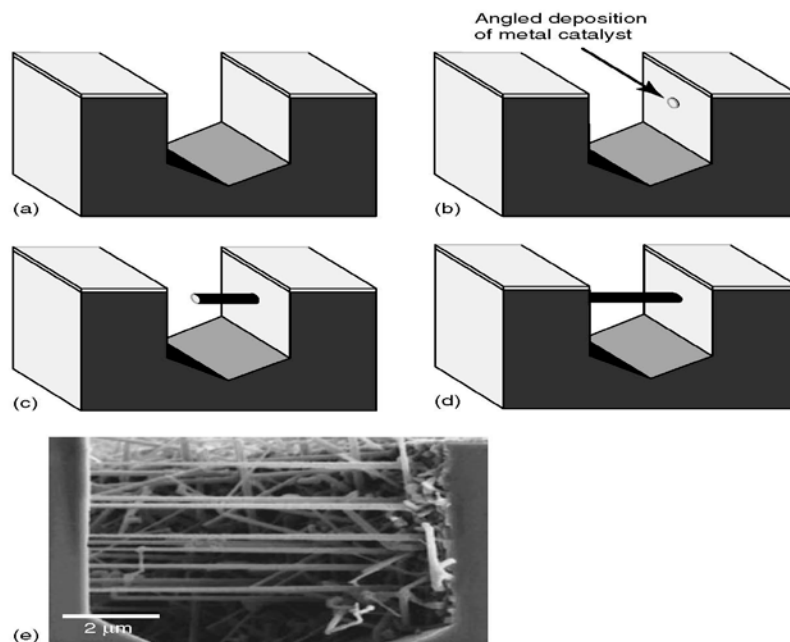
მაგალითად [36]– ში აღწერილია $Si_{0.9}Fe_{0.1}$ –ის ლაზერული აორთქლებით აირში წარმოქმნილ აეროზოლური წარმოშობის კლასტერებიდან Si–ს ნანომავთულების გაზრდა. აღმოჩნდა, რომ აეროზოლური კლასტერებიდან

პრინციპში შესაძლებელია ბევრი ელემენტური და ნახევარგამტარული ნაერთის ნანომავთულის გაზრდა [37].



ნახ.1.4. GaN-ის ვერტიკალურად აღმართული ნანომავთულები, გაზრდილი ოსმ მეთოდით. (a-c) მავთულები გაზრდილი γ -LaAlO₂-ზე; (d-e) მავთულები გაზრდილი (111) MgO ფუბეშრეზე.

ოქრო წარმოქმნის ევტექტიკურ ნაერთს ბევრ სხვადასხვა ნახევარგამტართან (Si, Ge, GaAs და სხვ.). ამიტომ ის ფართოდ გამოიყენება ნახევარგამტარული ნანომავთულების მისაღებად. გარდა ოქროსი კატალიზატორებად მოიხმარენ აგრეთვე Ag, Cu, Ni, Co, Ti, Pt და სხვ. [22,38]. მთავარი პირობა აქ ისაა, რომ ლითონმა შექმნას ევტექტიკური ნაერთი ნახევარგამტართან და ზრდის პროცესი წარიმართოს ევტექტიკურზე ოდნავ მაღელ ტემპერატურაზე მაინც. გარდა ლითონური კატალიზატორებისა შეიძლება გამოყენებული იყოს ნახევარგამტარული, ოქსიდური ან ნიტრიდული კატალიზატორის წვეთებიც. იმ შემთხვევაში, თუ კატალიზატორი შეიცავს ნანომავთულის გასაზრდელად საჭირო ერთ-



ნახ.1.5. (a) არხის ფორმირება Si-ზე; (b) კატალიზატორის დაფენა; (c) ნანომავთულის განივი ზრდა; (d) არხის ორი გვერდის შეერთება ნანომავთულით; (e) არხის კვეთის რემ სურათი გვერდების შემართებული ნანომავთულებით.

ერთ კომპონენტს მაინც, მაშინ მას თვითკატალიზატორს უწოდებენ. ასეთი თვითკატალიზატორები მრავლად იქნა შერჩეული. მაგალითად მოვიყვანოთ GaN-ის, Si-ს და III-V ნახევარგამტარული ნაერთების ნანომავთულების ზრდას თვითკატალიზატორიდან [39–41]. ექსპერიმენტალურ ნაწილში ჩვენ განვიხილავთ Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების ზრდას თვითკატალიზატორის წვეთიდან.

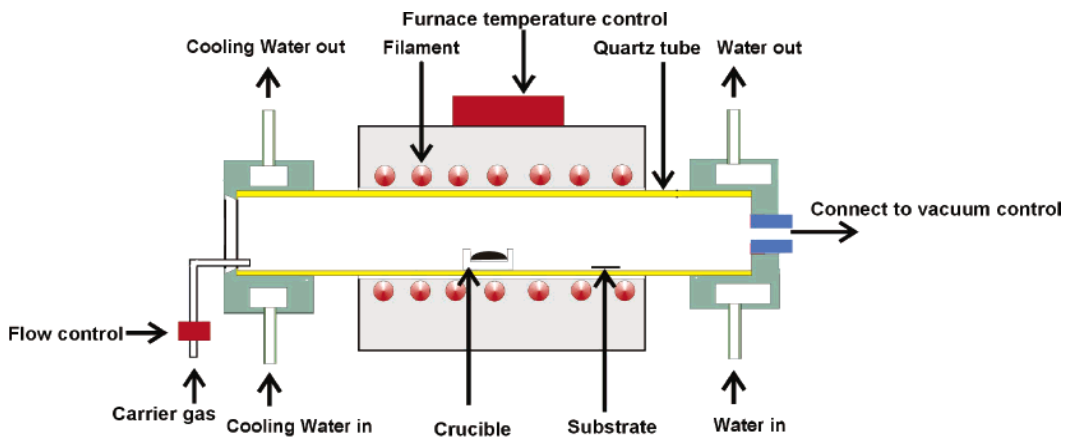
ოსმ მეთოდის შეფასებისას უნდა გამოვყოთ მისი სუსტი და ძლიერი მხარეები. მეთოდის უპირატესობებია: მცირე მოხმარებული ენერგიები, რადგან ევტექტიკური წვეთი ორივე კომპონენტის დნობის ტემპერატურასთან შედარებით დაბლ ტემპერატურაზე დნება; მაღალი მონოდისპერსულობა, რომელსაც ძირითადად კატალიზატორის წვეთის დიამეტრი განსაზღვრავს და მონოდისპერსული კატალიზატორების შემთხვევაში ზომების მაღალ აღწარმოებას იძლევა; ზრდის

წინასწარდაგეგმილი მიმართულებისა და ზრდის არის შერჩევის შესაძლებლობა. უარყოფით მხარეს მიეკუთვნება ძირითადად ის, რომ რიგ შემთხვევაში დაიმზირება ნანომავთულის მასალის დიფუზია ზრდად სტრუქტურაში, რაც აბინძურებს ნანომავთულს, იწვევს წვეთის დიამეტრის, და შესაბამისად ნანომავთულის დიამეტრის შემცირებას დროის განმავლობაში (კონუსურობის ეფექტი). აღსანიშნავია, რომ ბუნებაშიც გვხვდება ამ მეთოდით გაზრდილი ნანომავთულები, რომლებიც აღმოაჩინეს ამერიკელი კოსმონავტების მიერ ჩამოტანილ მთვარის გრუნტის ნიმუშებშიც კი.

1.2. ნანომავთულების გაზრდა სხვა მეთოდებით.

გარდა ოსმ მექანიზმისა შემუშავებული იყო ნანომავთულების გაზრდის სხვა ტექნოლოგიებიც. მათგან ყველაზე მარტივს წარმოადგენს ნანომავთულის გასაზრდელი მასალის აორთქლება, ორთქლის ფაზაში მისი გადატანა ზრდის ფრონტისკენ და შემდგომი ნანომავთულის გაზრდა. სინთეზი როგორც წესი მიმდინარეობს აირადი ფაზიდან უშუალოდ ნანომავთულის ზრდის ფრონტის ზედაპირზე. ამ მხრივ ნანომავთულთა ზრდა წარმოადგენს აირადი ფაზიდან ეპიტაქსიალური დაზრდის სრულ ანალოგს. ასეთი მიდგომა საკმარისად ეფექტური გამოდგა ბევრი ნანომავთულის, განსაკუთრებით კი ლითონთა ოქსიდების ნანომავთულების (ZnO , In_2O_3 , SnO_2 და სხვ.) გასაზრდელად. ასეთმა ნანომავთულებმა გამოყენება ჰპოვა ოპტოელექტრონულ ხელსაწყოებში [42–45], ველის ტრანზისტორებში [46,47], აირის სენსორებსა [48–51] და ემიტერებში (ელ–ველით გამოწვეული ელექტრონთა ემისია) [52,53]. მაგალითად, მოვიყვანთ თუთიის ჟანგის – ZnO –ს ნანომავთულებს. მათ მიიქციეს განსაკუთრებული ყურადღება ამ მასალაში ექსიტონების ბმის მაღალი ენერგიების (60 მევ), ელექტრომექანიკური სიმტკიცისა და აგრესიულ არეებში მდგრადობის გამო [54].

ამ მასალის ელექტროქიმიური გზით მიღების პირველი ცდა უშედეგო იყო [55]. შემდგომში მიიღეს ZnO-ს მკვრივი, მოწესრიგებული არეები ორთქლის ფაზიდან დაფენისას ანოდური ალუმინის ჟანგის მემბრანის გამოყენებით [56]. მაგრამ ამ მათოდით შეუძლებელია გავზარდოთ თუნდაც პოლიკრისტალური ნანომავთულები. მონოკრისტალური ZnO-ს ნანომავთულების მისაღებად შემუშავებული იყო რიგი ტექნოლოგიებისა მათ შორის თერმული აორთქლება და ორთქლის ფაზიდან დაფენა [57], ჰიდროთერმალური პროცესი [58], ლითონ-ორგანული ნაერთების ორთქლიდან ქიმიური დაფენა (MOCVD) [59, 60], ლაზერის იმპულსებით დაფენა [61] და მოლეკულურ-სხივური ეპიტაქსია [62].



ნახ.1. 6. თერმული აორთქლების გზით ნანომავთულთა გაზრდის ტექნოლოგიური დანადგარის სქემა

ლითონის ოქსიდების ნანომავთულთა მღების ჩამოთვლილი მეთოდებიდან თერმული აორთქლება და მასალის ორთქლით გადატანა მაინც ყველაზე პოპულარულ მეთოდად იქცა. ეს მეთოდი ემყარება მარტივ პროცესს, სადაც ფხვნილი ან სხვა კონდენსირებული მყარი წყარო ჯერ მაღალ ტემპერატურაზე აორთქლდება, ხოლო შემდეგ ორთქლი კონდენსირდება წინასწარშერჩეული ტექნოლოგიური პარამეტრების

(ტემპერატურა, წნევა, გარემომცველი აირი, შერჩეული ფუძემშრე და სხვ.) პირობებში [63]. ჩვეულებრივ პროცესი ტარდება დანადგარში, რომლის ტიპიური სქემაც ნახ.1.6–ზეა ნაჩვენები. ის შედგება ჰორიზონტალური (ან ვერტიკალური) მილის ფორმის გამახურებლისგან, კვარცის ან ალუნდის რეაქტორისგან და აირების მიწოდებისა და კონტროლის სისტემებისგან. აღნიშნული მეთოდით პირველი მონოკრისტალური ZnO–ს ნანომავთულები მიღებული იქნა 2001 წელს [64]. ეს მეთოდი საკმაოდ პოპულარულია და ჩვენს მიერ შემუშავებული ნანომავთულების ზრდის ტექნოლოგია, რომელიც ექსპერიმენტალური მონაცემების თავში იქნება აღწერილი პრაქტიკულად ნახ.1.6–ზე ნაჩვენები დანადგარის მსგავსია, თუმცა არის ბევრი განსხვავებაც.

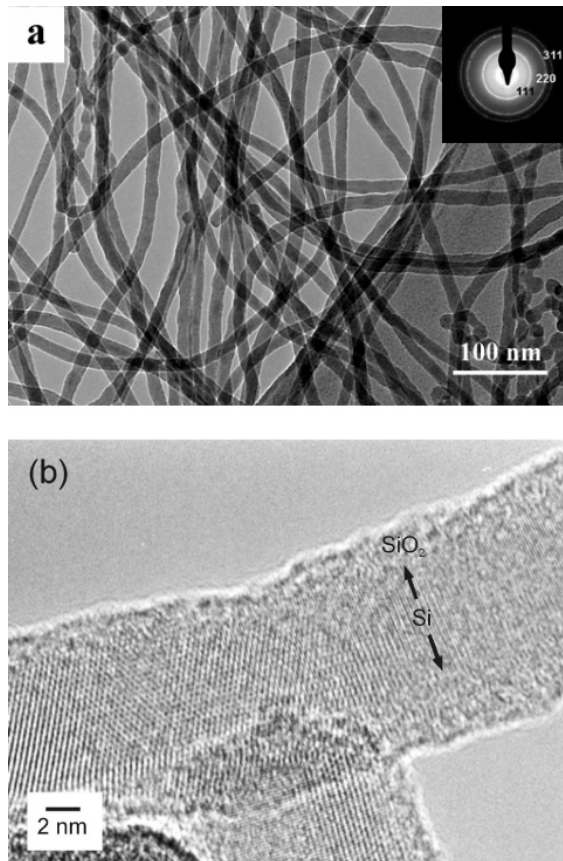
თავისი არსით თერმული აორთქლების მეთოდს წარმოადგენს ე.წ. ნანომავთულების ჟანგბადის დახმარებით ზრდა (ჟდზ Oxide-Assisted Growth –OAG). თუ მეთოდში მასალის ასაორთქლებლად გამოიყენება ლაზერი, მაშინ მას ლაზერულ აორთქლებას უწოდებენ (Laser Ablation). ზოგადად ჟდზ მეთოდი მოიხმარს იგივე აპარატურას რაც ნახ.1.6–ზეა ნაჩვენები. ალუნდის რეაქტორი მილის ფორმის მრგვალ გამახურებელშია მოთავსებული და აქვია ნაჩვენები კონტროლის სხვა სისტემები. მაგალითის სახით ვნახოთ თუ როგორ მიმდინარეობს ამ მეთოდით Si–ს ნანომავთულების გაზრდა [65].

რეაქტორის შუაში ათავსებენ სუფთა სილიციუმის მონოქსიდის– SiO–ს ფხვნილს, ან SiO₂–სა და Si–ს ექვიმოლარულ ფხვნილებს. ეს ადგილი წარმოადგენს რეაქტორის ცხელ ზონას, ხოლო ფხვნილები კი აორთქლების წყაროს ქმნიან. Si–ს ფირფიტას ან სხვა ფუძემშრეს ათავსებენ ე.წ. ცივ ზონაში, მილის გამოსავალთან, რომელიც წყაროს მარჯვნივ მდებარეობს რათა მატარებელი აირის ნაკადმა გადაიტანოს სინთეზის წინაპროდუქტები ფუძემშრეზე. რეაქტორი გამოიტუმბება ნარჩენ წნევამდე 10⁻² ტორი. მატარებელ აირად იყენებენ 5მოლ.% წყალბადისშემცველ არგონს. მატარებელ აირს უშვებენ რეაქტორში მარცხენა მხრიდან ნაკადის სიჩქარით

50 სტანდარტული კუბური სანტიმეტრი წუთში (50 sccm) და წნევით 500 ტორი. გამახურებლის ტემპერატურას თანდათან ზრდიან 1130–1400°C–დე და ასტაბილიზირებენ რათა მოხდეს Si–ს ნანომავთულების ზრდა. აღსანიშნავია, რომ Si–ს მონოქსიდი საკმაოდ აქროლადია და ადვილად სუბლიმირებს, განსხვავებით დიოქსიდისგან. რაც შეეხება SiO₂–სა და Si–ს ექვიმოლარულ ფხვნილებს, ისინი გახურებისას ურთიერთრეაგირებენ და გვაძლევენ აქროლად მონოქსიდს შექცევადი რეაქციით: SiO₂+Si=2 SiO↑. აირად ფაზაში გადასვლისა და მცირედ გაცივებისას ეს რეაქცია პირიქით მიმდინარეობს და ახლა აირში გამოიყოფა Si. Si–ს ატომებს ეჯახება მატარებელი აირის მოლეკულები, აცივებს მას, გადააქვს ცივ ზონაში ფუძემდებელ, ქმნის იქ კლასტერებს, რომლებზეც ჯერ ხდება ჩანასახის გაჩენა, შემდეგ კი Si–ს ნანომავთულის გაზრდა. ცხადია, რომ ზრდაში SiO₂–იც მონაწილეობს. ასეთი გზით მიღებულ ნანომავთულებს გააჩნიათ კრისტალური Si–ს გული და ამორფული SiO₂–ის გარსი. ნანომავთულის დიამეტრი მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ზრდის ტემპერატურაზე და ის 900–850°C –ს უნდა შეადგენდეს. ასეთი გზით მიღებული Si–ს ნანომავთულებს აქვთ დიდი, რამოდენიმე მიკრომეტრის სიგრძე, ხოლო დიამეტრი კი რამოდენიმე ნანომეტრიდან ათეულ ნანომეტრამდე მერყეობს. ყოველი მათგანი შედგება კრისტალური, ~15 ნმ დიამეტრის გულისა და ამორფული SiO₂–ის გარსისგან, რომლის სისქეც ნანომავთულიდან ნანომავთულამდე გადასვლისას იცვლება ნანომავთულის საერთო სისქის მესამედიდან მეოთხედამდე.

ნახ. 1.7–ზე წარმოდგენილია ნანომავთულების ტრანსმისიული ელექტრონულ–მიკროსკოპული (ტემ) სურათები. მიღებულ ნანომავთულთა უმრავლესობა იზრდება (110) ან (112) მიმართულებით. ისინი გამოირჩევიან ატმოსფეროზე მაღალი სტაბილურობით, რასაც სავარაუდოდ ხელს უწყობს ამორფული დიოქსიდის გარსის არსებობა გულის ირგვლივ. გარდა ამის ისინი კარგა ხანს უძლებენ ელექტრონულ

მიკროსკოპში ელექტრონებით დასხივებას, თუმცა საბოლოოდ მაინც შელღვებიან სხივის გავლენით.



ნახ.1.7. Si-ს ნანომავთულები გაზრდილი ჟანგბადის დახმარებით ზრდის მეთოდით.

თერმული აორთქლების მეთოდის უპირატესობებია: 1. არ არის კატალიზატორის გამოყენების აუცილებლობა; 2. არ შეიმჩნევა ნანომავთულთა კონუსურობა (განივკვეთის ცვლილება სიგრძის მიხედვით). უარყოფით მხარეს შეადგენს ის, რომ ძნელია ნანომავთულების დიამეტრების ზუსტი კონტროლი, თუმცა ამის განხორციელება რამდენადმე შესაძლებელია ტექნოლოგიური პარამეტრებისა და მატარებელი აირის ნაკადის ცვლილებით [66].

ვინაიდან ჩვენს მიერ შემუშავებულ ტექნოლოგიაში ნანომავთულთა ზრდის ერთ-ერთ მეთოდს სწორედ ჟდზ (ორთქლი-მყარი) წარმოადგენს,

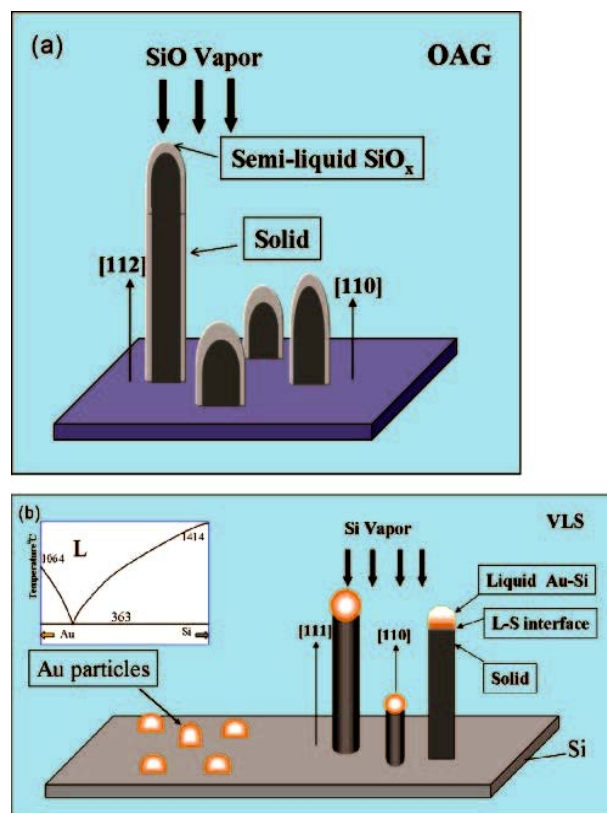
ამიტომ უფრო დეტალურად განვიხილავთ მას. ამ ტექნოლოგიის დეტალების თეორიული საფუძვლები განხილული იყო [67,68]-ში. თეორიული კვლევებით დასაბუთდა, რომ ე.წ. გაუჯერებელ კლასტერს, ანუ Si_nO_m კლასტერს, რომლისთვისაც $m/(n+m)$ ნაკლებია 0.62-ზე, აქვს ტენდენცია ზედაპირზე უპირატესად შექმნას Si-Si ბმა, და არა Si-O ან O-O ბმა. ეს ტენდენცია იზრდება კლასტერში ჟანგბადის რაოდენობის შემცირებისას. სწორედ ეს ზედაპირული Si-ს ატომები წარმოადგენენ იმ აქტიურ ადგილებს, სადაც მომავალში ქიმიური რეაქციები მიმდინარეობს. ასეთ კლასტერში გვხვდებიან კოორდინაციულად (სტერიულად) გაუჯერებელი Si-ს ატომები რომელთა საკოორდინაციო რიცხვი 4-ზე ნაკლებია. საწყის ეტაპზე სტაბილურია 5 და 18 წევრიანი კლასტერები, რომლებიც შემდეგ იზრდებიან ერთმანეთთან შეღობის გზით.

ექსპერიმენტალურად დასაბუთდა, რომ Si-ს ნანომავთულები იზრდებიან ჟდზ მეთოდით მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ საწყისი ფხვნილი წარმოადგენს SiO-ს ან ექვიმოლარული რაოდენობის SiO_2 და Si-ს ნარევს. ერთ-ერთი კომპონენტის რაოდენობის მცირე გადახრაც კი ასეთ ნარევაში, იწვევს ნანომავთულების ზრდის შეჩერებას. ეს შედეგი გვიჩვენებს, რომ Si-ს მონოქსიდს SiO-ს აქვს უდიდესი მნიშვნელობა კლასტერებისა და ჩანასახების წარმოქმნასა და ნანომავთულთა ზრდაში.

თეორიული და ექსპერიმენტალური მეთოდების ანალიზის შემდეგ [69]-ში შემოთავაზებულია Si-ს ნანომავთულების ჟანგბადის დახმარებით გაზრდის შემდეგი მექანიზმი. თავდაპირველად აირად ფაზაში ფხვნილიდან აორთქლებით წარმოიქმნებიან $(SiO)_n$ კლასტერები. მატარებელ აირს გადააქვს ეს აირადი კლასტერები ცივ ზონაში მოთავსებულ ფუძემშრეზე, სადაც ისინი მაგრდებიან ზედაპირზე. აქ $(SiO)_n$ კლასტერის ზედაპირზე მყოფი გაწყვეტილი და გაუჯერებელი სილიციუმის ბმები წარმოადგენენ ჩანასახების გაჩენის წერტილებს. ამ ე.წ. გაუჯერებელ კლასტერებს შეუძლიათ მიიერთონ სხვა $(SiO)_n$ კლასტერები და გამსხვილდნენ. როდესაც $n=5$, კლასტერში იქმნება Si-Si ბმები. როდესაც

კლასტერის ზომები იზრდება და $n=18$, მაშინ ყალიბდება Si-გან შედგენილი კლასტერის გული და ჟანგბადის ატომები გაირიყებიან გარე პერიმეტრისკენ, სადაც ისინი ქმნიან ინერტულ SiO_2 -ის გარსს. ჟანგბადის ატომის დიფუზიის სიგრძე მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ტემპერატურაზე და Si-ს კრისტალური გულის ორიენტაციაზე.

ამ პროცესების შედეგად ხდება სპეციფიკური კრისტალური ორიენტაციის Si-ს ნანომავთულის გაზრდა, რომელსაც გარს არტყია ამორფული SiO_2 -ის გარსი. ნანომავთულის ზრდის მიმართულება



ნახ. 1.8. ჟანგბადია დახმარებით ზრდისა და ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდების სქემები.

დამოკიდებულია გამყოფ საზღვარზე გამოსული Si-ს ზედაპირის თავისუფალ ენერგიაზე. ნანომავთულის თავზე ანუ ზრდის ფრონტზე მოთავსებული მაღალი რეაქციისუნარიანობის მქონე $(\text{SiO})_n$ -ის მაგვარი წვეტი მუშაობს როგორც ორთქლის ფაზიდან მოსული $(\text{SiO})_n$ კლასტერების

ჩამჭერი, რომელითაც ნანომავთულის გულის სიგრძივი ზრდა ხორციელდება. ინერტული SiO_2 გაირიყება გარე პერიმეტრზე და ამორფულ გარსს ქმნის, რომელიც ნანომავთულის გულის რადიალურ ზრდას ზღუდავს და მისი ერთგვაროვანი დიამეტრის ჩამოყალიბებას უზრუნველყოფს. ნახ.1.8–ზე შედარებისთვის მოყვანილია Si–ს ნანომავთულების ჟანგბადის დახმარებითა და ორთქლი–სითხე–მყარი მეთოდებით ზრდის გამარტივებული სქემები.

როგორც ამ სადისერტაციო ნაშრომის ექსპერიმენტალურ ნაწილში ვნახავთ, ჩვენს შემთხვევაშიც, როდესაც ვიყენებთ Ge–ს წყაროს, მასის გადამტანს წარმოადგენს SiO_2 –ს ანალოგი GeO_2 , და ადგილი აქვს ანალოგიური $(\text{GeO}_2)_n$ კლასტერების წარმოქმნას, შერწყმასა და ჩანასახების გაჩენას.

ცალკე აღნიშვნის ღირსია ნიტრიდებისა და ნიტრიდული ნანომავთულების მიღების ტექნოლოგიური მეთოდებთან დაკავშირებული საკითხები. უფრო დეტალურად ნიტრიდების მიღების ტექნოლოგიები სადისერტაციო ნაშრომის ექსპერიმენტალურ ნაწილში იქნება განხილული. აქ კი მოკლედ მიმოვიხილავთ პრობლემებს.

ინტერესი ნიტრიდული მასალების მიმართ ძალზედ დიდია, რადგან მათ გააჩნიათ მრავალმხრივი უნიკალური თვისებები (პიეზოელექტრობა, ცისფერი გამოსხივება, მაღალი ქიმიური სტაბილობა და სხვ.). ამის გამო, ახალ, ნანოზომებში მოქმედ მიკრო– და ოპტოელექტრონულ ხელსაწყოებში ნიტრიდული ნანომასალები განიხილებიან, როგორც ერთ–ერთი ყველაზე პერსპექტიული ნანომასალები [70,71]. განსხვავებით ოქსიდური მასალებისგან, სტექიომეტრული ნიტრიდების მიღება გაცილებით ძნელ და რთულ ამოცანას წარმოადგენს, რომელიც ხშირად არატრადიციული და ეგზოტიკური მეთოდების გამოყენებასაც კი მოითხოვს. ამის ნათელი მაგალითია გალიუმის ნიტრიდის – GaN –ის სინთეზი, რომელიც პირველად 1969 წელს მიიღეს. ამ დროიდან მოყოლებული მსოფლიოში მიმდინარეობდა ინტენსიური კვლევები, რათა გაეზარდათ GaN და მისი

თუთიით ლეგირებით მიეღოთ ცისფერი სინათლის გამომსხივებელი დიოდი. მაგრამ ნიტრიდის ზრდისას მასში გროვდებოდა ძალზე მაღალი სიმკვრივის დეფექტები ($\geq 10^{19}$ სმ⁻³) და დამაბულობები, რომლებიც ამ მასალას სრულიად არამგრძნობიერეს ხდიდა ლეგირების მიმართ. ადეკვატური ტექნოლოგიური გადაწყვეტა მოიძებნა მხოლოდ 16 წლის შემდეგ (1985) და 1990 წელს დამზადდა პირველი ულტრაიისფერი ლაზერი ამ მასალაზე. ასეთი წარმატება მიღწეული იყო პირველ რიგში კრისტალის ზრდის ტექნოლოგიის სრულყოფით, რაც გულისხმობდა მეტალოორგანული ნაერთებიდან ეპიტაქსიას, AlN-ის ბუფერული ფენების გამოყენებას, ლეგირებას Mg და SiH₄ –ით. დღეს GaN წარმოადგენს იმ უმთავრეს ნახევარგამტარს, რომელიც თავისი მნიშვნელობითა და გამოყენების პერსპექტივებით სილიციუმსაც კი ეპაექრება.

ნიტრიდის მიღებისთვის სწორი ტექნოლოგიის შერჩევისა და მისი გადამწყვეტი გავლენის შესახებ მასალის თვისებებზე მეტყველებს ინდიუმის ნიტრიდის მაგალითიც. 2002 წლამდე InN მიიღებოდა ისეთი მაღალი სიმკვრივის დეფექტებით, რომ მკვლევარებმა მას შეცდომით მიაწერეს აკრძალული ზონის სიგანე 2 ევ. მხოლოდ 2002 წელს მოხერხდა ნიტრიდის ტექნოლოგიის სრულყოფით სტექიომეტრული უდეფექტო InN-ის მიღება და დადგინდა, რომ მისი ზონის სიგანე 0.7 ევ-ს შეადგენს.

სადისერტაციო ნაშრომის მიზანს შეადგენს ნიტრიდული და ოქსიდური ერთგანზომილებიანი ნანომასალების მიღების ახალი ტექნოლოგიის შემუშავება, მიღებული ნანოსტრუქტურების შემადგენლობისა და სტრუქტურის კვლევა. ჩვენ ყურადღება გავამახვილეთ ძირითადად გერმანიუმის ნიტრიდის მიღებაზე, რადგან Ge ითვლება Si-ს ანალოგად, ხოლო სილიციუმისა და მისი ნაერთების საფუძველზე ნანომავთულების მიღება შედარებით კარგადაა დამუშავებული და შესწავლილი. ეს კი საშუალებას მოგვცემს გამოვიყენოთ ანალოგიები და გავერკვეთ ტექნოლოგიური პროცესებისა თუ სტრუქტურის ჩამოყალიბების დეტალებში.

გერმანიუმის ნიტრიდმა მიიქცია ყურადღება თავისი უნიკალური თვისებებისა და გამოყენების კარგი პერსპექტივების გამო [72–74]. ის გამოიყენება როგორც პასივატორის თხელი ფენა ლითონ–დიელექტრიკ–ნახევარგამტარ სტრუქტურებში [73, 75–79], როგორც ბუფერული ფენა კრისტალური GaN–ის Ge–ზე გასაზრდელად [80], პლაზმონიკის ხელსაწყოებში [72], ეფექტური არაოქსიდური ფოტოკატალიზატორი წყლის დასაშლელად [81], სტაბილური უარყოფითი ელექტროდი ლითიუმ–იონის ბატარეებში [82]. ახალი, კუბური შპინელის–სტრუქტურის მქონე γ -Ge₃N₄ საფირონზე უფრო სალია და მასალათა დასამუშავებლად შეიძლება გამოვიყენოთ [82]. რაც შეეხება ერთგანზომილებიან Ge₃N₄-ს, ლიტერატურაში აღწერილია გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულების მიღების მხოლოდ ორი გზა, რომლებსაც დეტალურად ჩვენს ნანომასალებთან შედარებისას მომდევნო თავებში განვიხილავთ.

თავი II

ექსპერიმენტალური მეთოდები

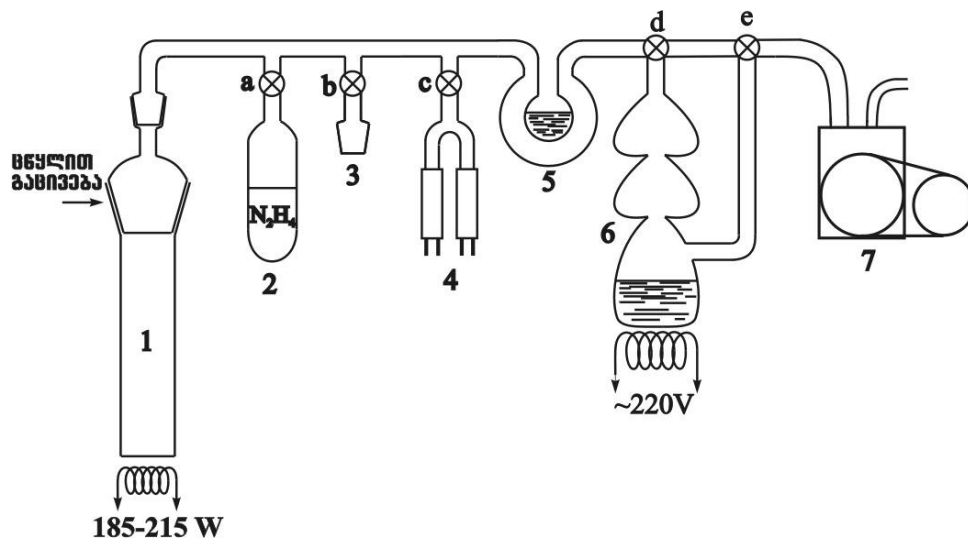
2.1. გერმანიუმის ნიტრიდისა და ინდიუმის ოქსიდის ნანომავთულების გაზრდა ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის პროდუქტებში

ნანომავთულების მისაღებად ჩვენს მიერ შემუშავებული იყო ტექნოლოგია, რომელიც ეფუძნება 3 მოლ.% წყლის შემცველ ჰიდრაზინის ორთქლის თერმულ დაშლას (პიროლიზს), მიღებული პროდუქტების რეაქციას გერმანიუმისა და ინდიუმის წყაროებთან, აქროლადი მოლეკულების წარმოქმნას, აირად ფაზაში მათ გადატანას სინთეზის წერტილებში და მყარი ნანომასალის ზრდას.

გერმანიუმის ნიტრიდის (Ge_3N_4) და ინდიუმის ოქსიდის (In_2O_3) ნანომავთულების გასაზრდელად გამოვიყენეთ ნახ.2.1-ზე ნაჩვენები მინის ვაკუუმური სისტემა, რომელიც წარმოადგენს პიროლიზური მეთოდით მასალების მიღების ზოგადი დანადგარის სქემას. უფრო დეტალურად დანადგარი და დაფენის პროცესები აღწერილია მომდევნო თავში. კვარცის ცილინდრული რეაქტორი (1) გამოიტუმბებოდა 5×10^{-5} ტორ წნევამდე კრიოგამაციებელის, მექანიკური და დიფუზიური ტუმბოების (5,6,7) დახმარებით. ვაკუუმის კონტროლი ხორციელდებოდა (4) ვაკუუმური ნათურების საშუალებით. (ა) ონკანის გაღებით ხდებოდა (2) ამპულიდან 10 ტორ წნევამდე ჰიდრაზინის (N_2H_4) ნაჯერი ორთქლით რეაქტორის გავსება. ჰიდრაზინი შეიცავდა 3 მოლ.% წყალს, რომელიც საკმარისად მცირე რაოდენობაა იმისთვის, რომ რაიმე ცვლილება შეიტანოს ჰიდრაზინის ნაჯერი ორთქლის წნევის მნიშვნელობაში. ვინაიდან ჰიდრაზინის ორთქლი

წარმოადგენს საკმაოდ აგრესიულ გარემოს, რომელსაც შეუძლია ვაკუუმური ნათურის დეგრადაცია, ამიტომ ნარჩენი ვაკუუმის გაზომვის შემდეგ, უშუალოდ ჰიდრაზინის რეაქტორში შეშვების წინ ნათურები იზოლირდებოდა ვაკუუმური სისტემისგან (c) ონკანის გადაკეტვით. რაიმე აირით გავსებული ამპულის (3) შლიფთან მიერთებით და (b) ონკანის გაღებით საჭიროების შემთხვევაში ხორციელდებოდა რეაქტორში ამა თუ იმ აირის დამატებითი რაოდენობის შეყვანა.

რეაქტორის ფსკერზე მოთავსებული იყო მონოკრისტალური გერმანიუმის ან ინდიუმის 2 მმ სისქის ფირფიტა, ე.წ. წყარო, რომლის ზევით, კვარცის ორმხრივად ღია მილზე, წყაროდან 0.5 –2.0 სმ მანძილზე თავსდებოდა სილიციუმის (მინის, საფირონის, სიტალის) ფუძემშრე (წყაროსა და ფუძემშრის ურთიერთმდებარეობის დეტალებზე მომდევნო თავში გვექნება საუბარი). გერმანიუმის წყარო და ფუძემშრე პროცესის წინ გულმოდგინედ განიცხიმიებოდა ცივ და ცხელ ტოლუოლში, შემდეგ მათ ვამუშავებდით ფტორწყალბად მჟავაში, ვავლებდით დისტილირებულ წყალში და ვაშრობდით.



ნახ. 2.1. ნანომავთულებების პიროლიზური მეთოდით გაზრდის დანადგარის ზოგადი სქემა.

წყაროების გახურება ხორციელდებოდა გარეგამახურებლით, რომლის მოხმარებული სიმძლავრე იცვლებოდა 185–215 ვტ დიაპაზონში, ხოლო წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურა 850°C –ს აღწევდა.

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 [83], რაც იძლეოდა 97–98 მოლ.% ჰიდრაზინის მიღების საშუალებას. ჰიდრაზინ–ჰიდრატს გამოხდის წინ 2სთ–ის განმავლობაში NaOH-თან ერთად ვადულებდით 120°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°C ტემპერატურაზე ტოლია $n_D^{20}=1.471 \pm 1.001$, ხოლო გაყინვის ტემპერატურა მინუს $0.20 \pm 0.05^\circ C$, რაც შეესაბამება 97მოლ.% ჰიდრაზინს.

2.3 რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპია (რემ)

რასტრული ელექტრონული მიკროსკოპიის პრინციპი მდგომარეობს ელექტრონული სხივით ნიმუშის ზედაპირზე მართკუთხედის ფორმით მოძრაობაში (სკანირებაში) და დასხივებისას ამ არიდან გამოსული მეორადი ელექტრონების ანალიზში. ორივე ეს ინფორმაცია სინქრონულად გადამუშავდება და აისახება მიკროსკოპის ეკრანზე. მეორადი ელექტრონების გამოსვლის კოეფიციენტი განსხვავებულია სხვადასხვა გამტარობის, შემადგენლობის, ზედაპირული სიგლუვის და სხვ. მასალებისათვის, რაც აყალიბებს რემ სურათს. გარდა მეორადი ელექტრონებისა ასეთივე სურათი შეიძლება მიღებული იყოს აგრეთვე გამავალი დენის ძალის, არეკლილი ელექტრონების ან ელექტრონების დასხივებით გამოწვეული რაიმე სხვა ეფექტის მეშვეობით.

გამოყენებული იყო რემ ხელსაწყო 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. ევერჰარტ–თორნლის 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 პიეზოელექტრული 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, ფუძემდებ ვიყენებდით დაბალი.0.1 ომ–ის წინააღმდეგ გერმანიუმს.

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

2.4 ტრანსმისიული ელექტრონული მიკროსკოპია (ტემ)

ნანომავთულების სტრუქტურული ანალიზი ჩატარდა ტემ მიკროსკოპზე Philips CM200 FEG. ელექტრონთა წყაროდ აქ გამოყენებული იყო ველის ემისიის წყარო, ხოლო ამჩქარებელი ძაბვა შეადგენდა 200კვ–ს და გარჩევისუნარიანობა 0.2 ნმ–ს. სფერული და ქრომატული აბერაციების სიდიდეები შეადგენდა 1,2 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 λ_1 მუდმივას გამოყენებით გაგვეთვალა სიბრტყეთაშორის მანძილები და კატალოგების მონაცემებთან შედარების გზით დაგვედგინა მიღებული ნანომასალების სტრუქტურა.

გარდა აღნიშნულისა, მიკროსკოპი აღჭურვილი იყო ნიმუშის დამჭერით, რომელიც მისი დახრის შესაძლებლობას იძლეოდა $\pm 30^\circ$ –ის ფარგლებში, რაც გვეხმარებოდა ზონის ღერძების გამოყვანისა და სიბრტყეთა შორის კუთხეების დადგენის დროს. მიღებული ტემ გამოსახულება მუხტკავშირიანი (CCD) კამერით გადაიციმოდან პირდაპირ

კომპიუტერში, სადაც შესაძლებელი იყო მისი შემდგომი დამუშავება გაფილტრვის ან ოპტიკური ინფორმაციის გარდაქმნის სხვა მეთოდებით.

ელექტრონულ-მიკროსკოპული კვლევების დიდი ნაწილი ჩატარდა საფრანგეთის ქ. ნანსის უნივერსიტეტის სამთო ინსტიტუტის ნანომასალათმცოდნეობის დეპარტამენტში პროფ. ქსავიე დევოს მიერ, რისთვისაც მას დიდ მადლობას ვუხდით. კვლევების ნაწილი ჩატარდა შვეიცარიის ქ. ციურიხის უნივერსიტეტში, არაორგანული ქიმიის დეპარტამენტში, პროფ. გ. პატცკესა და დოქტორ რ. კონტიჩის მიერ, რომლებსაც ასევე დიდი მადლიერებით მოვიხსენიებთ.

2.5 რენტგენოგრაფიული ანალიზი

რენტგენოგრაფიული კვლევების ჩასატარებლად გამოყენებული იყო რენტგენოგრაფიული 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 $0,005^\circ$. რენტგენის სხივების წყაროდ გამოყენებული იყო სპილენძის $\text{Cu K}\alpha$ გამოსხივება, სპექტრს ვიწვრდით 2θ კუთხეების 12–დან 50 გრადუსამდე დიაპაზონში, რაც Ge_3N_4 – ის ორივე α - და β -სტრუქტურული მოდიფიკაციის, აგრეთვე In_2O_3 , $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ და InN -ის პრაქტიკულად ყველა რენტგენული პიკის რეგისტრაციის საშუალებას გვაძლევდა. 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 შემუშავებულ კატალოგებს.

2.6 ექსპერიმენტალურ კვლევებში გამოყენებული კომპიუტერული პროგრამები.

ოპტიკური გამოსახულებების დამუშავებისა და ანალიზისთვის გამოყენებული იყო პროგრამა Image J ვერსია 1.47. მისი მეშვეობით შესაძლებელი იყო, გამოსახულების გაწმენდა, შერჩეული არის ამოჭრა, სკალის ზუსტი გრადუირება და მისი გადატანა დამუშავებულ გამოსახულებაზე, გამოსახულებაზე შერჩეული ჭრილის ხაზის გასწვრივ წერტილოვანი სკანირება და ინტენსიობის სპექტრის დადგენა, სწრაფი ფურიე გარდაქმნის სურათის მიღება, ელექტრონთა დიფრაქციის სურათებზე რეფლექსებს შორის მანძილების ზუსტი გაზომვა და სხვ.

რიგ შემთხვევაში, სტრუქტურის ანალიზისთვის ვიყენებდით ატომარული გარჩევისუნარიანობით გადაღებულ ტემ სურათებს, რომელთა სწრაფი ფურიე გარდაქმნა გვადლევს ელექტრონთა დიფრაქციის ანალოგიურ სურათს. მისი შემდგომი დამუშავება პროგრამა Image J-ს დახმარებით საშუალებას გვადლევს სრულად დავამუშაოთ გამოსახულება და მივიღოთ ამომწურავი ინფორმაცია სიბრტყეთაშორის მანძილების შესახებ.

ჩვენს მიერ შემუშავებულ ტექნოლოგიაში მიმდინარე ქიმიური რეაქციების თერმოდინამიკური ანალიზისთვის გამოვიყენეთ პროგრამა HSC Chemistry 5.1. ამ პროგრამის ერთ-ერთ ოპციას 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 გიბსის ენერჯის გათვლას.

თავი III

ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების მიღება

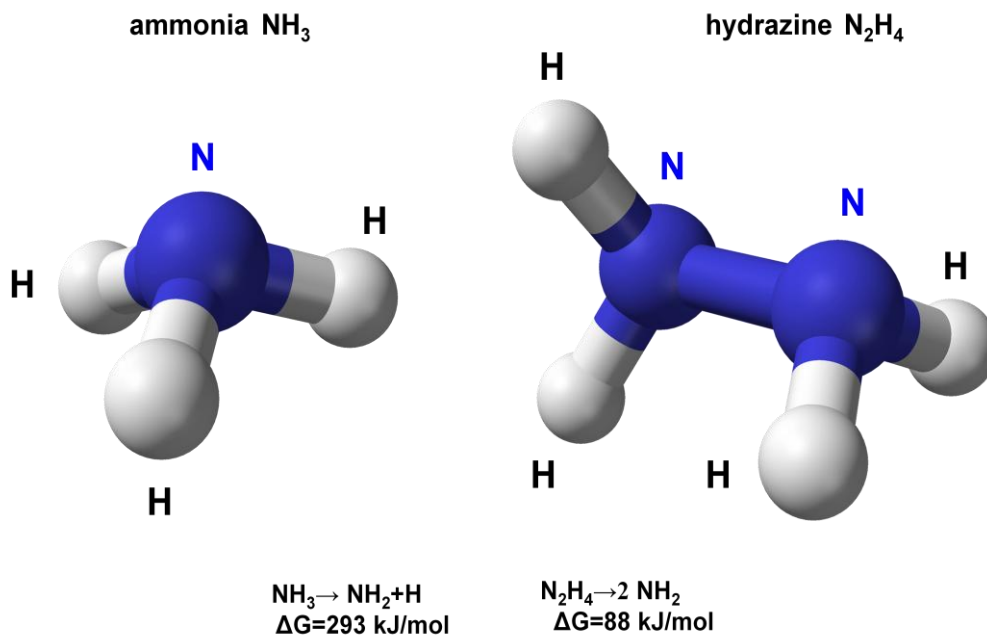
1D ნანომასალების გასაზრდელად გამოვიყენეთ თერმული სინთეზი ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის პროდუქტებში. როგორც ზევით აღვნიშნეთ, ნანომასალების გაზრდისას მეტად მნიშვნელოვანია სინთეზისთვის მაღალაქტიური არის გამოყენება, რადგან ასეთ არეში მცირდება ზრდის ტემპერატურა და მნიშვნელოვნად მატულობს სტექიომეტრული შენაერთის მიღების შესაძლებლობა. ეს განსაკუთრებით აქტუალურია ნიტრიდული ნანომასალების მიღებისას, რადგან არეში, თუნდაც მაღალი ვაკუუმის პირობებში (10^{-3} - 10^{-7} ტორი), ჟანგბადის მინარევებისაგან სრული განთავისუფლება პრაქტიკულად შეუძლებელია. ჟანგბადის ქიმიური აქტიურობა ბევრად სჭარბობს აზოტისას, რაც ჟანგეულის უპირატეს მიღებას უწყობს ხელს.

მოლეკულერი აზოტისგან ნიტრიდის სინთეზი პრაქტიკულად შეუძლებელია, რადგან აზოტის ორ ატომად დაშლას თუნდაც 1000°C -ზე ძალზე დიდი ენერგია სჭირდება: $\text{N}_2(\text{g})=2\text{N}(\text{g}) \Delta G=789 \text{ კჯ/მოლ.}$ მოლეკულერი აზოტიდან ნიტრიდის მისაღებად შეიძლება გამოვიყენოთ მისი იონიზაცია რკალურ განმუხტვაში ან აჩქარებული ელექტრონებით (ე.წ. დაბალტემპერატურული პლაზმა) ვაკუუმურ დანადგარში. მიღებული იონი N^+ სავსაოდ აქტიურია, მაგრამ ნიტრიდების ეს მეთოდი სავსაოდ არატექნოლოგიურია რადგან მოითხოვს შედარებით რთულ ვაკუუმურ სისტემებს, აირების ზუსტ დოზირებას, მძლავრ კვების წყაროებს. ამასთან, ვაკუუმის, ანუ გაიშვიათებული აირების გამოყენება გულისხმობს იონთა მცირე კონცენტრაციებს, არაუმეტეს 10^{12} იონი / სმ^{-3} , რაც ამცირებს მაღალი სიმკვრივის მქონე ($\sim 10^{23}$ ატომი / სმ^{-3}) მყარი პროდუქტის დიდი რაოდენობით

მიღების შესაძლებლობას. ამის მიუხედავად პლაზმური მეთოდები საკმაოდ ფართოდ გამოიყენება თხელი ნიტრიდული ფირებისა და დანაფარების მისაღებად. ასეთი ფირები შეიძლება ეფინებოდეს რამოდენიმე კვადრატულ დეციმეტრ ფართობზეც, მაგრამ მცირე, ასეული ნანომეტრის სისქის გამო ნიტრიდის რაოდენობა მაინც მცირე რჩება. ასეთი თხელი ნიტრიდული ფირების დაფენა მიკროელექტრონული ტექნოლოგიის მნიშვნელოვან ოპერაციას წარმოადგენენ (მაგალითად Si_3N_4 -ის დამცავი ფირები). ტექნიკაში ნიტრიდური დანაფარების გამოყენების კარგ მაგალითს წარმოადგენს TiN -ის ინერტული, ტრიბოლოგიური დანაფარი.

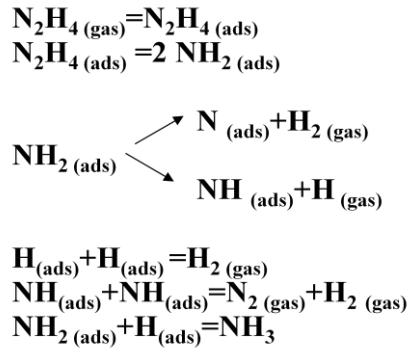
ნიტრიდული მასალების მიღების ყველაზე გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს სინთეზი აირადი ამიაკის (NH_3) არეში. მის დაშლას აქტიურ NH_2 რადიკალად გაცილებით ნაკლები ენერგია სჭირდება : $\text{NH}_2 = \text{NH}_2 + \text{H} \quad \Delta G_{1000^\circ\text{C}} = 293$ კჯ/მოლ. მაგრამ აღმოჩნდა, რომ ნახევარგამტარების ზედაპირები კატალიზატორების როლს თამაშობენ ამიაკის ადსორბციისას და ის ახდენს დისოციატიურ ქემოსორბციას გაცილებით ნაკლები ენერგიის დახარჯვით. წარმოქმნილი წყალბადი მაგრდება ზედაპირზე და ფარავს მას მომდევნო ამიაკის მოლეკულებისაგან, რაც შემდგომ დაშლასა და ნიტრიდის სინთეზს აფერხებს. დადგინდა [84], რომ NH_2 რადიკალების სიმრავლისას, ჩქარდება წყალბადის დესორბცია და იზრდება ნიტრიდის სინთეზის სიჩქარე. ამის და მიუხედავად ნიტრიდის სინთეზის ტემპერატურები ამიაკში მაინც მაღალია და 1000°C -ს მახლობლობაში მიმდინარეობს.

ნიტრიდების მისაღებად ტექნოლოგთა ყურადღება მიიქცია აზოტის სხვა ნაერთებმა და კერძოდ ჰიდრაზინმა [85,86]. აღმოჩნდა, რომ ჰიდრაზინის არეში Si_3N_4 -ის ფირის დაფენის სიჩქარე 50-ჯერ იზრდება ამიაკთან შედარებით, რაც აიხსნა დაშლის შედეგად აირად ფაზაში აქტიური NH_2 რადიკალების მაღალი კონცენტრაციით [87,88].



ნახ.3.1 ამიაკისა და ჰიდრაზინის მოლეკულები. მათი დაშლის ენერგიების მნიშვნელობები 1000 გრადუსზე

ნახ. 3.1–ზე წარმოდგენილია ამიაკისა და ჰიდრაზინის მოლეკულები. აქვეა მოყვანილი მათი დაშლისთვის საჭირო ენერგიები. როგორც ვხედავთ 1000°C–ზე ჰიდრაზინი სამჯერ უფრო ადვილად იშლება აქტიურ NH₂ რადიკალებად, და თანაც მიიღება ორი რადიკალი. გარდა ამისა აღმოჩნდა, რომ ნახავარგამტარების ზედაპირები ჰიდრაზინის ორთქლის ადსორბციისას ასრულებენ კატალიზატორების როლს და დაშლის ენერგია კიდევ მიახლოებით სამჯერ მცირდება. თვით კატალიზური დაშლა კი მიმდინარეობს ძალზე სწრაფი ჯაჭვური რეაქციის სახით, მაღალი სიდიდის ექსპონენტისწინა მამრავლით – 10¹³ წმ⁻¹ [84].



ნახ.3.2 ჰიდრაზინის ადსორბციისა და მისი საბოლოო სტაბილური პროდუქტების –N₂, H₂ და NH₃-ის მიღების ძირითადი სქემები.

ნახ.3.2–ზე ნაჩვენებია ჰიდრაზინის ადსორბციისა და საბოლოო სტაბილური პროდუქტების –N₂, H₂ და NH₃-ის მიღების ძირითადი სქემები. უფრო დეტალურად ამიაკისა და ჰიდრაზინის დაშლა განხილული იყო [89]–ში. ნახ.3.3–ზე მოყვანილია ამიაკის თერმული დაშლის დეტალური სქემა. როგორც ნაჩვენებია, დაშლის გარკვეულ ეტაპზე (მე–13 რეაქცია) ხდება ჰიდრაზინის სინთეზი და შემდგომი პროცესი რეალურად ჰიდრაზინის დაშლის სახით მიმდინარეობს. ცხადია, რომ თუ ამიაკის ნაცვლად პირდაპირ ჰიდრაზინს გამოვიყენებთ, მაშინ სქემიდან ამოვარდება საკმაოდ ენერგოტევადი რეაქციები დაწყებული პირველიდან მეცამეტე რეაქციამდე. ამის შედეგად უნდა შემცირდეს ნიტრიტებისთვის საჭირო ტემპერატურა და გაიზარდოს ნიტრიტების სიჩქარე, რაც რეალურად იქნა დამზერილი სილიციუმის ნიტრიდის მიღების პროცესში [84].

აღსანიშნავია, რომ Si₃N₄-ის მიღება ჰიდრაზინის გამოყენებით და პროცესის სიჩქარის გაზრდა ჯერ კიდევ 1966 წელს დაფიქსირდა [90] და მხოლოდ რამოდენიმე პუბლიკაციაში აღიწერა, რის შემდეგაც დავიწყებას მიეცა. ამას სავარაუდოდ ხელი შეუწყო იმან, რომ ჰიდრაზინის გამოყენება რამდენადმე „ტექნოლოგიურად მოუხერხებელია“, რადგან ის ტოქსიკურ და

ადვილად აალებად მასალათა რიცხვს მიეკუთვნება. ოთახის ტემპერატურაზე ის უფრო სითხეა, რომელიც დულს 113°C -ზე. მას აქვს ამიაკის მკვეთრი სუნი და მეტად ჰიგროსკოპულია. მის საბაზრო ფორმას წარმოადგენს ჰიდრაზინ-ჰიდრატი (50 მოლ.%), რომლის გაუწყლოება მეორე თავში იყო აღწერილი. როგორც აღვნიშნეთ, დისტილაციის შემდეგ ჰიდრაზინი 3 მოლ.% წყალს შეიცავდა, რომლის როლსაც ქვემოთ აღვწერთ. ჰიდრაზინის საწარმოო რაოდენობით დამზადება წინა საუკუნის დასაწყისში დაიწყო და დღეს ეს მასალა ფართო გამოყენებას პოულობს ქიმიურ ტექნოლოგიაში. გარდა ამისა ის გამოიყენება საწვავად რეაქტიულ რაკეტებში (ძირითადად კორექტირების სისტემებში), საავტომობილო აირბაგების შემავსებელ აირად, საფეიქრო საღებავების წარმოებაში, ფარმაცევტიკაში, სამხედრო დანიშნულების ენერჯის წყაროებში (Fuel Cells), თხევადკრისტალური დისპლეების წარმოებაში, გრაფენის ოქსიდიდან გრაფენის აღსადგენად და სხვ. [91-96]. აღსანიშნავია, რომ ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტების კომპლექსური ხასიათის გამო გრაფენის აღდგენის ზუსტი ქუმიური მექანიზმი და რეაქციათა თანამიმდევრობა ჯერ კიდევ გაურკვეველია [95,96]. ნახ.3.4-ზე ნაჩვენებია ნანომასალების გასაზრდელად ჩვენს მიერ გამოყენებული მინის ვაკუუმური დანადგარი მასთან მიერთებული კვარცის რეაქტორით (1). ვაკუუმური სისტემა უკავშირდება რეაქტორს შლიფით, რომელიც გამდინარე წყლით ცივდება. მინის ონკანი (3) საშუალებას იძლევა გამოვტუმბოთ რეაქტორი ჯერ მექანიკური, ხოლო წინასწარი ვაკუუმის მიღწევის შემდეგ კი დიფუზიური ტუმბოთი (10). ამავე ონკანითაა შესაძლებელი რეაქტორის იზოლირება ვაკუუმური ტუმბოებისგან. რეაქტორში დიფუზიური ტუმბოდან ზეთის ორთქლის შეღწევას ხელს უშლის მინის კრიოეკრანი (11), რომელიც თხევადი აზოტით ცივდება. მიახლოებით 2 მლ რაოდენობის ჰიდრაზინი ჩასხმულია ამპულაში (4), რომელიც (5) ონკანით უკავშირდება რეაქტორს.

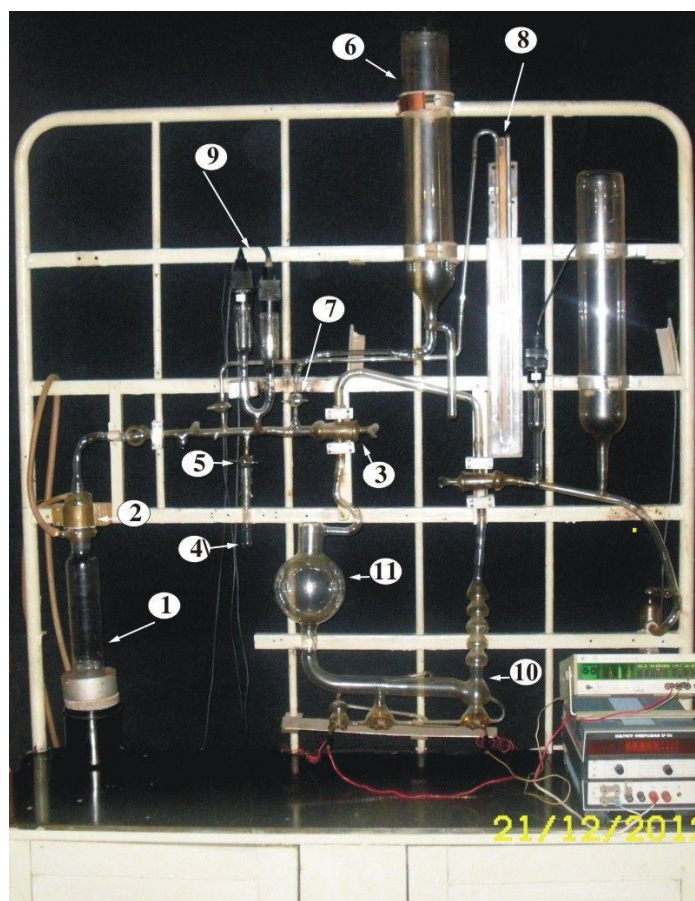
Nr.	Reaction	A (L/molds)	m	E _a (kJ/mol)
1	$\text{NH}_3 + \text{M}[\text{N}_2(2); \text{H}_2(2)] = \text{NH} + \text{H}_2 + \text{M}$	6.30E+11	0	391
2	$\text{NH}_3 + \text{NH} = 2\text{NH}_2$	3.16E+11	0	112.08
3	$\text{NH}_2 + \text{NH} = \text{NH}_3 + \text{N}$	1.00E+10	0	8.37
4	$\text{NH}_3 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	1.00E+08	0.5	90.43
5	$\text{NH} + \text{H}_2 = \text{NH}_2 + \text{H}$	1.00E+11	0	84.03
6	$\text{NH} + \text{H} = \text{N} + \text{H}_2$	3.20E+10	0	1.36
7	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{M}[\text{N}_2(2.4); \text{NH}_3(3); \text{N}_2\text{H}_4(4)] = \text{NH}_2 + \text{NH} + \text{M}$	5.00E+13	0	251.21
8	$\text{N}_2\text{H}_3 + \text{M}[\text{N}_2(2.4); \text{NH}_3(3); \text{N}_2\text{H}_4(4)] = \text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} + \text{M}$	1.00E+14	0	138.16
9	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{M}[\text{N}_2(2); \text{H}_2(2)] = \text{NNH} + \text{H} + \text{M}$	5.00E+13	0	209.34
10	$\text{NNH} + \text{M}[\text{N}_2(2); \text{H}_2(2)] = \text{N}_2 + \text{H} + \text{M}$	1.00E+10	0.5	12.81
11	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{NH}_2 = \text{NH}_3 + \text{NNH}$	8.80E-05	4.05	-6.75
12	$\text{N}_2\text{H}_2 + \text{H} = \text{NNH} + \text{H}_2$	85	2.63	-0.963
13	$2\text{NH}_2 + \text{Act Site(s)} = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{Act Site(s)}$	$k = 4.23\text{E}^{+13}$	$(\text{L/mol} \cdot \text{s})$	
	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{M}[\text{N}_2(2.4); \text{NH}_3(3); \text{N}_2\text{H}_4(4)] = 2\text{NH}_2 + \text{M}$	5.00E+11	0	251.21
14	Low pressure			
	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{M}[\text{N}_2(2.4); \text{NH}_3(3); \text{N}_2\text{H}_4(4)] = 2\text{NH}_2 + \text{M}$	1.50E+12	0	163.28
15	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{M}[\text{N}_2(2.4); \text{NH}_3(3); \text{N}_2\text{H}_4(4)] = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{M}$	1.00E+12	0	266.28
16	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH} = \text{NH}_2 + \text{N}_2\text{H}_3$	1.00E+06	1.5	8.37
17	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{H} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}_2$	7.00E+09	0	10.47
18	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{N} = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}$	1.00E+07	1	8.37
19	$\text{N}_2\text{H}_4 + \text{NH}_2 = \text{N}_2\text{H}_3 + \text{NH}_3$	1.80E+03	1.71	-5.78
20	$\text{NH}_3 + \text{H} = \text{NH}_2 + \text{H}_2$	5.42E+02	2.4	41.53
21	$2\text{H} + \text{Act Site(s)} = \text{H}_2 + \text{Act Site(s)}$	$k = 3.51\text{E}^{+14}$	$(\text{L/mol} \cdot \text{s})$	

ჰიდრაზინის სინთეზის და დაშლის ეტაპი

ნახ.3.3 ამიაკის თერმული დაშლის დეტალური სქემა

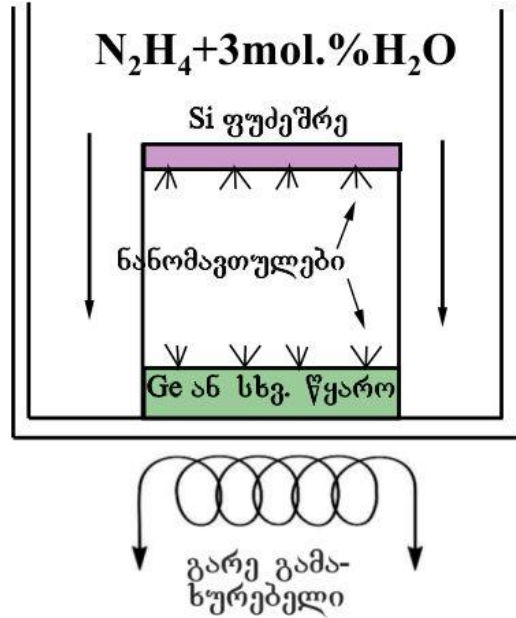
ფორბალონი (6) საშუალებას იძლევა შევინარჩუნოთ წინასწარი ვაკუუმი ტუმბოების დაუხმარებლად და სწრაფად გამოვტუმბოთ რეაქტორი. მინის ონკანით (7) რეაქტორი უკავშირდება ვერცხლისწყლიან მანომეტრს (8). აქვეა მოთავსებული წინასწარი და მაღალი ვაკუუმის გამზომი ნათურები (9).

კვარცის რეაქტორის სქემა ნაჩვენებია ნახ.3.5–ზე. 3×10^{-5} ტორ წნევამდე გამოტუმბვის შემდეგ ის იზოლირდება სისტემისაგან და ივსება ჰიდრაზინის ორთქლით, რაც მიიღწევა ნახ.3.4–ზე ნაჩვენები (5) ონკანის 30 წამის განმავლობაში გაღებით. ამის შემდეგ რეაქტორში მყარდება სტატიკური წნევა 10 ტორი, რომელიც ჰიდრაზინის ნაჯერი ორთქლითაა გამოწვეული. წყლის



ნახ.3.4 ნანომასალების გასაზრდელად გამოყენებული მინის ვაკუუმური
დანადგარი

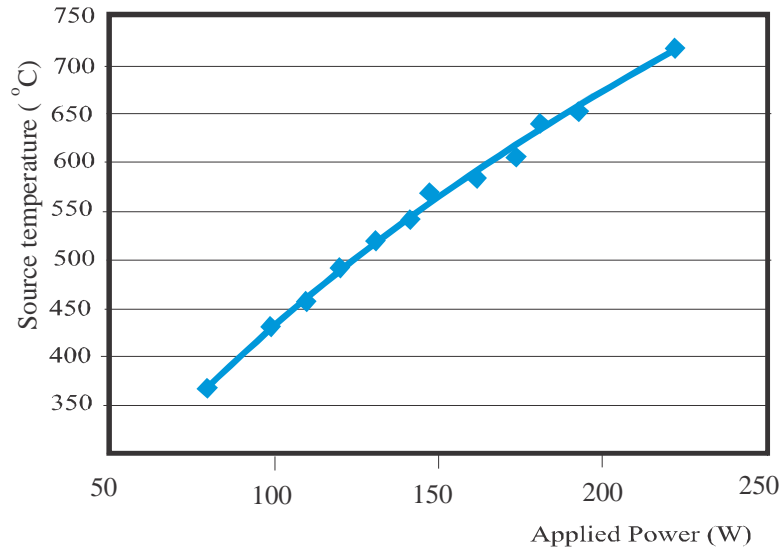
მცირე, 3 მოლ.% შემცველობა პრაქტიკულად ვერ ახდენს გავლენას საერთო წნევაზე. 7 სმ დიამეტრის რეაქტორის ფსკერზე ვათავსებთ ე.წ. წყაროს, ჩვენს შემთხვევაში ესენია გერმანიუმის, ინდიუმის ან სხვა მასალის ფირფიტა ან ნატეხი. წყაროს გარშემო ვათავსებთ კვარცის ორმხრივად ღია შიდა მილს, რომლის თავზეც თავსდება ფუძემწრე (მონოკრისტალური, პოლირებული Si-ს ფირფიტა, მინა, კვარცი, საფირონი, სიტალი). წყარო ხურდება გარე გამახურებლით, რომელიც ჩვეულებრივ რეზისტულ ელექტროლუმელს წარმოადგენს 0.4 მმ დიამეტრის ნიქრომის მავთულით. წყაროს თავზე მოთავსებული ფუძემწრე ხურდება ამავე გამახურებლით კონვექციური ნაკადების მეშვეობით. შიდა მილის სიმაღლის რეგულირება საშუალებას



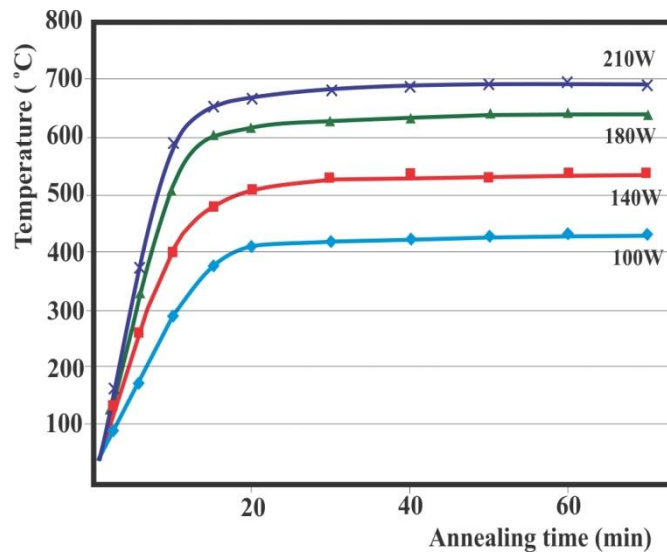
ნახ.3.5 კვარცის რეაქტორის სქემა

გვადლევს ვცვალოთ ფუძემზრის ტემპერატურა. წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურა 800°C -ს აღწევს. ნახ.3. 6-ზე ნაჩვენებია წყაროს ტემპერატურის დამოკიდებულება გამახურებელზე მოდებულ სიმძლავრეზე. ასეთი გრაფიკი საშუალებას გვადლევს მარტივად განვსაზღვროთ წყაროს ტემპერატურა, თუმცა კონკრეტულ შემთხვევებში, უფრო ზუსტი გაზომვებისთვის გამოიყენებოდა ე.წ. K-ტიპის თერმოწყვილი, რომელის ანათვლის აღების ინტერვალი კომპიუტერით რეგულირდებოდა.

ინერტულობის გამო წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურა მიიღწეოდა მხოლოდ გამახურებლის ჩართვიდან გარკვეული დროის გავლის შემდეგ. ყოველი ფიქსირებული სიმძლავრისთვის წყარო ჯერ თანდათან ხურდებოდა, ხოლო შემდეგ მისი ტემპერატურა (T_s) სტაბილიზირდებოდა. გახურების სიჩქარე დამოკიდებული იყო მოდებულ სიმძლავრეზე. მაგალითად, 120 ვტ-ზე გახურების სიჩქარე შეადგენდა $21^{\circ}\text{C}/\text{წთ}$ ($T_s=480^{\circ}\text{C}$), ხოლო 160 ვტ-ზე – $36^{\circ}\text{C}/\text{წთ}$ ($T_s=580^{\circ}\text{C}$). ნახ.3.7 გვიჩვენებს წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურის



ნახ.3.6 წყაროს ტემპერატურის დამოკიდებულება გამახურებელზე მოდებულ სიმძლავრეზე.



ნახ.3.7 წყაროს მაქსიმალური ტემპერატურის დამოკიდებულება დროზე, გამახურებელზე მოდებული სხვადასხვა სიმძლავრისათვის

დამოკიდებულებას მოდებულ სიმძლავრეზე. როგორც ვხედავთ, ყოველ ფიქსირებულ ტემპერატურაზე მიიღწევა შესაბამისი მაქსიმალური

ტემპერატურა, რომელიც გარკვეული დროის შემდეგ სტაბილიზირდება. ნანომავთულების ზრდის ტიპური პროცესი გრძელდებოდა 40-60 წუთს, ხოლო წყაროს ტემპერატურები იცვლებოდა 430-580°C დიაპაზონში.

როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ ნანომავთულების ზრდა მიმდინარეობს ჰიდრაზინის ნაჯერი ორთქლის გარემოში წყაროს ზედაპირთან ურთიერთქმედების შედეგად. ზედაპირზე მოსული მოლეკულების რიცხვი, ან ზედაპირთან დაჯახების სიხშირე გაითვლება ფორმულით [97]:

$$dN/dt = \frac{P}{\sqrt{2\pi \cdot m \cdot kT}}$$

სადაც P-წნევაა პასკალებში, m – მოლეკულის მასაა. N₂H₄ –ის მოლეკულისთვის 300 K-ზე და 1.3×10³ პა წნევაზე დაჯახების სიხშირეა dN/dt=3.0×10¹⁷ სმ⁻²წმ⁻¹. ვინაიდან ყოველი ჰიდრაზინის მოლეკულა 2 აზოტის ატომს შეიცავს აზოტისთვის ეს რიცხვი 2-ზე უნდა გავამრავლოთ. თუ გავითვალისწინებთ, რომ 1გ Ge₃N₄ –ში 2.2×10²¹ მოლეკულაა, მაშინ 6×10¹⁷ რაოდენობით ჰიდრაზინს შეუძლია წყაროს ყოველ 1 სმ² -ზე მოგვცემს წამში 7×10⁻⁵გ Ge₃N₄-ს, ხოლო საათში 2.5×10⁻¹ გ-ს (აზოტის უწყვეტი ნაკადის პირობებში). რეალურ სიტუაციაში ნიტრიდის სინთეზისას ნაკადის სიმკვრივე დროთა განმავლობაში შედარებით მცირდება.

ჩვენს მიერ გამოყენებული რეაქტორის მოცულობა 1.5 ლიტრს შეადგენდა. მასში მყარდებოდა ჰიდრაზინის ნაჯერი ორთქლის წნევა 10 ტორი (1,33 კპა). ასეთ პირობებში, კლაპეირონ-მენდელეევის კანონით რეაქტორი შეიცავდა 4.8×10²⁰ ჰიდრაზინის მოლეკულას და 9.6×10²⁰ აზოტის ატომს. ეს აზოტი საკმარისია 0.1 გ Ge₃N₄ –ის მისაღებად, მაშინ როცა რეალურ ექსპერიმენტებში ნიტრიდის გამოსავალი შეადგენდა საათში საშუალოდ მხოლოდ 5.7×10⁻³ გრამს 1სმ²-ზე. როგორც ზევით მოყვანილმა გათვლებმა გვიჩვენა აზოტის ნაკადის სიმკვრივე და აზოტოს რაოდენობა რეაქტორში საშუალებას იძლევა მივიღოთ

გაცილებით მეტი რაოდენობით Ge_3N_4 ვიდრე ეს რეალურად მიიღება. ეს კი ნიშნავს, რომ გერმანიუმის ნიტრიდის მიღებისას სინთეზის მალიმიტირებელ ფაქტორს არ წარმოადგენს არც ნაკდის სიმკვრივე და არც აზოტის რაოდენობა რეაქტორში. ცხადია, რომ მიზეზი ნანომავთულთა ზრდის სხვა ფაქტორებში უნდა ვეძებოთ, რაც მომდევნო მასალაში იქნება აღწერილი.

ნიტრიდული თუ ოქსიდური ნანომასალების მიღებისას ექსპერიმენტალური კვლევა მიმდინარეობდა სინთეზის ტექნოლოგიური პარამეტრების ოპტიმიზაციის გზით, რათა საბოლოოდ მიგვეღო სრულყოფილი სტრუქტურის, სტექიომეტრული შემადგენლობის, შედარებით მონოდისპერსული, მაღალი ასპექტური შეფარდების (სიგრძისა და დიამეტრის შეფარდების) ერთგანზომილებიანი ნანომასალები. ძირითად ტექნოლოგიურ პარამეტრებს შეადგენდნენ: წყლის შემცველობა ჰიდრაზინში; ფუძემზისა და წყაროს ტემპერატურა და მათ შორის მანძილი; პროცესის ხანგრძლივობა. სინთეზის დამთავრების შემდეგ გამახურებელი გამოირთებოდა და მიახლოებით 1 სთ–ის განმავლობაში ნიმუში ცივდებოდა ოთახის ტემპერატურამდე, რის შემდეგაც რეაქტორი იხსნებოდა და ნიმუში ამოიტვირთებოდა. აღსანიშნავია, რომ რეაქტორის გახსნისას იგრძნობოდა ჰიდრაზინის დაშლის საბოლოო სტაბილური პროდუქტის – ამიაკის მკვეთრი სუნი, რაც კვლავ მიუთითებდა იმას, რომ აზოტშემცველი მოლეკულების რაოდენობა რეაქტორში სინთეზის შემდეგაც საკმაოდ მაღალი იყო.

3.1 გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულების სინთეზი

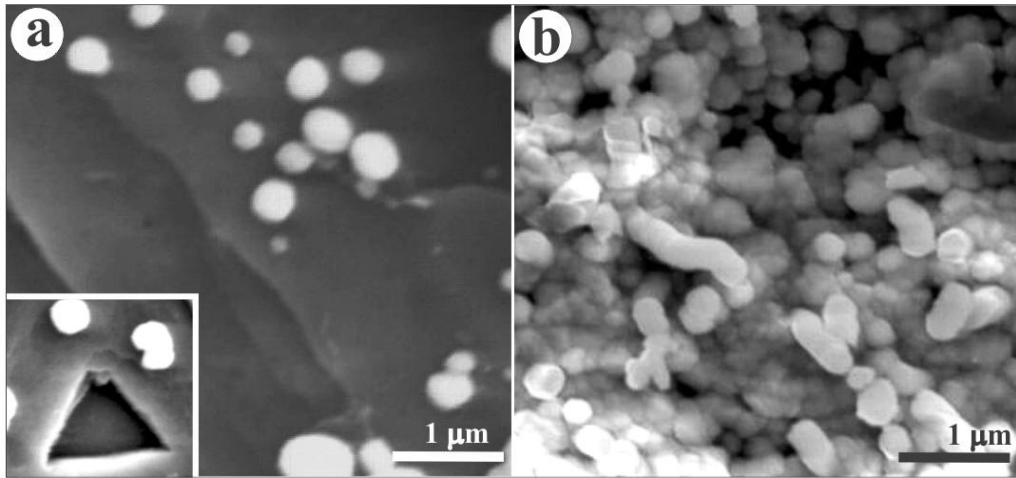
Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების მისაღებად წყაროდ ვიყენებდით 111 ორიენტაციის მქონე გერმანიუმს. წყარო, 2მმ სისქის ფირფიტის სახით იყო ჩამოჭრილი მონოკრისტალური ზოდიდან ალმასის ხერხით და მისი ზედაპირი არ იყო პოლირებული. ასეთი უხეში, ათეულ მიკრომეტრების

ზომის უთანაბრობების მქონე ზედაპირი პრაქტიკულად გამორიცხავდა გერმანიუმის მონოკრისტალის ზედაპირული ორიენტაციის გავლენას მისი ნიტრიდების თუ ოქსიდირების პროცესებზე. მართლაც ექსპერიმენტებმა გვიჩვენა, რომ ერთნაირი ტექნოლოგიური პარამეტრების პირობებში ნიტრიდული მასალის გამოსავალი პრაქტიკულად ერთნაირია და შეადგენს 5.7×10^{-3} გ/სმ² სხვადასხვა ზედაპირული ორიენტაციის გერმანიუმის წყაროებისთვის. თავის მხრივ, ვინაიდან ნანომავთულთა ზრდა ზედაპირზე მიმდინარეობდა, ამიტომ უხეში და დაუმუშავებელი ზედაპირი ხასიათდებოდა გადიდებული სარეაქციო ფართით, რაც ნანომასალის გამოსავალს ზრდიდა. ცდებმა გვიჩვენა, რომ Ge –ს წყაროს შემთხვევაში ნიტრიდული ნანომავთულები იზრდებიან არა მხოლოდ წყაროს ზედაპირზე, არამედ მის ზევით მოთავსებულ ფუძეშრებზეც.

ზრდის მექანიზმის დეტალების შესასწავლად კვლევებს ვატარებდით წყაროს სხვადასხვა ფიქსირებულ ტემპერატურებზე დაწყებული 480°C –დან. პროცესის დაწყებისას ნიმუში ოთახის ტემპერატურიდან 15–20 წუთის განმავლობაში თანაბრად ხურდებოდა ვიდრე არ მიაღწევდა სიმძლევრის შესაბამის სიდიდეს და შემდეგ სტაბილიზდებოდა (ნახ.3.7). ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტების ანალიზიდან გამომდინარე შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ გახურებისას რეაქტორში შემდეგი აქტიური აირადი წინაპროდუქტები არსებობენ: N₂, NH, NH₂, NH₃, NH₄, H₂ რასაც ემატება წყლის ორთქლი ჰიდრაზინში შერეული 3მოლ.% წყლიდან, აგრეთვე ჟანგბადი ნარჩენი ვაკუუმიდან და სისტემის უმნიშვნელო გაჟონვებიდან. ნიტრიდის ზრდის ზუსტი მექანიზმის დადგენა ასეთ მრავალკომპონენტთან სისტემაში საკმაოდ რთულ ამოცანას წარმოადგენს. ამის მიუხედავად ჩვენ მაინც შევეცადეთ მიღებული შედეგების მიხედვითა და თერმოდინამიკური მონაცემებით შეგვეფასებინა და აგვეხსნა ყოველ ტემპერატურაზე მიმდინარე ყველაზე ალბათური ქიმიური რეაქციები.

შერჩეულ ტემპერატურულ დიაპაზონში (480–580°C) არ დნება და არ სუბლიმირებს არც Ge (დნობის ტემპერატურა $T_m=936^\circ\text{C}$) , არც მისი დიოქსიდი GeO_2 ($T_m=1230^\circ\text{C}$ [98]) და ნიტრიდი Ge_3N_4 [99, 100]. თუ განვიხილავთ Ge –ს ქიმიურ რეაქციებს გარემომცველ აირად პროდუქტებთან, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ერთადერთ აქროლად ნაერთს რომელიც მოცემულ ტემპერატურებზე მიიღება წარმოადგენს გერმანიუმის მონოქსიდი GeO. ისინი მარტივად მიიღებიან გერმანიუმის წყლის ორთქლთან ურთიერთქმედებისას და ადვილად სუბლიმირებენ დაწყებული უკვე 400°C –დან [101]. ვინაიდან ჩვენს ექსპერიმენტებში მაქსიმალური ტემპერატურა არ აჭარბებდა 580°C –ს, რაც არასაკმარისად არსებული რეაგენტებიდან რაიმე სხვა აქროლადი პროდუქტის მისაღებად, ამიტომ ვვარაუდობდით, რომ Ge–ს საფუძველზე ნანომასალების სინთეზისას მასის გადატანა და ზრდა ხორციელდება მხოლოდ აქროლადი GeO მოლეკულების მეშვეობით.

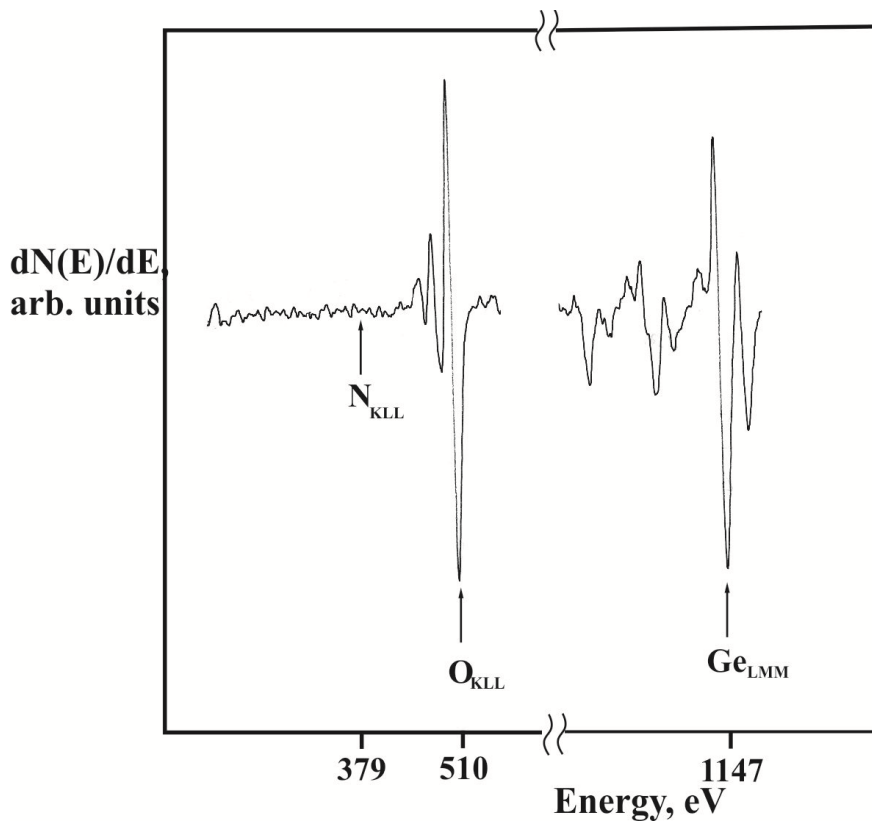
ზრდის პროცესის დეტალური შესწავლის მიზნით ანალიზდებოდა ყველა ის პროდუქტი, რომელიც მიიღებოდა ყოველ ფიქსირებულ ტემპერატურაზე Ge–ს წყაროს გამოწვისას. 480°C –ზე 4 სთ–ს განმავლობაში 3 მოლ% წყლის ორთქლის შემცველ ჰიდრაზინში გამომწვარი Ge–ს წყაროს ზედაპირის რემ სურათი მოყვანილია ნახ.8ა–ზე. Ge –ს მთელ ზედაპირზე დაიმზირება თეთრი ბურთულები რომელთა დიამეტრებიც იცვლება დაწყებული 0.1 მკმ–დან რამოდენიმე მიკრონამდე. ნახ.3.9–ზე ნაჩვენებია ასეთი ზედაპირის ოქე სპექტრი, რომელზეც დაიმზირება მხოლოდ O_{KLL} ძირითადი პიკი 510 ევ–ზე) და გერმანიუმის (Ge_{LMM} ძირითადი პიკი 1147 ევ–ზე) პიკები. 379 ევ–ზე აზოტის N_{KLL} პიკის არარსებობა მიუთითებს იმას, რომ 480°C –ზე ზედაპირზე ნიტრირების პროცესი არ მიმდინარეობს და რეაქციები მიმდინარეობენ აირადი ჟანგბადშემცველი წინაპროდუქტების მეშვეობით. ვინაიდან ბურთულები არ ფარავენ Ge –ს მთელ ზედაპირს, ცხადია, რომ Ge –ს ოქე პიკის ნაწილი სწორედ გერმანიუმის წყაროს ზედაპირიდან მოდის, ხოლო



ნახ.3.8 გერმანიუმის წყაროს ზედაპირზე წარმოქმნილი ამორფული გერმანიუმის ოქსიდების ბურთულები

ნაწილი კი ბურთულებიდან. რენტგენოფაზურმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ერთადერთ კრისტალურ მასალას წარმოადგენს თვით Ge –ს ზედაპირი, რომელიც მისთვის ჩვეულ ალმასის ტიპის მესერს წარმოქმნის (რენტგენოფაზური ანალიზის სპექტრები ქვემოთ იქნება მოყვანილი). აღნიშნული შედეგები გვამღებენ საშუალებას გავაკეთოთ ცალსახა დასკვნა, რომ ნახ. 8ა–ზე ნაჩვენები ბურთულები წარმოადგენენ ამორფულ გერმანიუმის ოქსიდებს, რომლებიც სავარაუდოდ არასტექიომეტრული ე.წ. სუბოქსიდების (GeO_x) სახით არიან წყაროს ზედაპირზე. მათი სფერული ფორმა მიუთითებს იმას, რომ გამყარებამდე ისინი გამლღვალ მდგომარეობაში იმყოფებოდნენ ზედაპირზე არადამასველებელი წვეთის სახით.

როგორც ზევით აღვნიშნეთ $480^{\circ}C$ არაა საკმარისი Ge ან GeO_2 -ის გასადნობად. ამასთან ცნობილია, რომ არასტექიომეტრულ ოქსიდებს (სუბოქსიდებს) და ნიტრიდებს შეიძლება ჰქონდეთ საკმარისად დაბალი დნობის ტემპერატურა [102, 103]. აქედან გამომდინარე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ოჟე სპექტრებში დაფიქსირებული ჟანგბადი ძირითადად



ნახ.3.9. წყაროზე წარმოქმნილი გერმანიუმის ოქსიდური ბურთულების ოქე სპექტრი

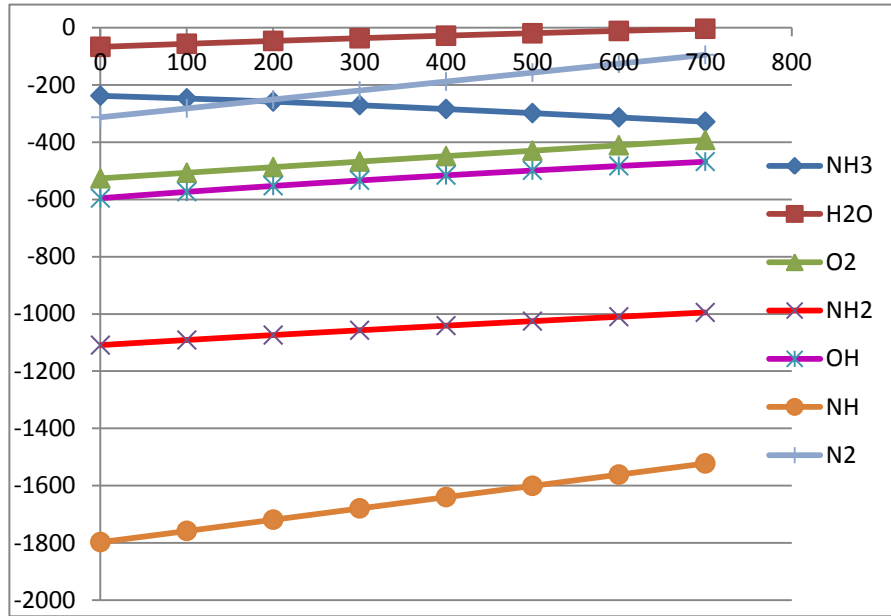
კონცენტრირებულია სუბოქსიდების ბურთულებში, რომლებიც წარმოიქმნებიან Ge წყაროსთან წყლის ორთქლის ურთიერთქმედებით.

480°C-ზე წყაროს ზედაპირზე უპირატესად ოქსიდის წარმოქმნის ასახსნელად ჩვენ გავაანალიზეთ არსებული წინაპროდუქტებისთვის (ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის პროდუქტები და წყალი) ყველა ის შესაძლო რეაქცია, რომელსაც ოქსიდის ან ნიტრიდის წარმოქმნამდე მივყევართ. ნახ. 10-ზე ნაჩვენებია ამ რეაქციებისათვის გიბსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილება (ΔG) 0 დან 700°C ტემპერატურულ ინტერვალში. თერმოდინამიკური მონაცემები ითვალისწინებენ აირადი რეაგენტების ურთიერთქმედებას მყარ Ge წყაროსთან შესაბამისი ოქსიდის (GeO_2) ან ნიტრიდის (Ge_3N_4) წარმოქმნით.

ნახ. 10-ის მონაცემებით მაქსიმალური ენერჯია გამოიყოფა გერმანიუმის NH_2 და NH რადიკალებთან ურთიერთქმედებისას -1028 კჯ/მოლ და -1609

კვ/მოლ შესაბამისად. ამასთან შედარებით, ოქსიდის მიღებისას OH რადიკალებით გამოიყოფა მხოლოდ 502 კვ/მოლ ენერგია, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ წყაროზე ნიტრიდის წარმოქმნა თერმოდინამიკურად მომგებიანია. მაგრამ, როგორც ჩვენმა შედეგებმა გვიჩვენა, რეალურად წარმოიქმნება ოქსიდი. გიბსის ენერჯის დიდი უარყოფითი მნიშვნელობა ნიშნავს მხოლოდ იმას, რომ აღნიშნული რეაქცია შესაძლებელი და დაშვებულია მოცემულ პირობებში. რეალურად, საბოლოო პროდუქტის ჩამოყალიბებაში უდიდეს როლს თამაშობს რეაქციის სიჩქარე, ანუ კინეტიკური ფაქტორი. ამის დასასაბუთებლად ხშირად იშვებენ ფაქტს, რომ სტრუქტურული გარდაქმნა და გრაფიტიდან ალმასის წარმოქმნა ატმოსფერულ წნევაზე და ოთახის ტემპერატურაზე ხასიათდება გიბსის ენერჯის უარყოფითი მნიშვნელობით, მაგრამ რეაქციის სიჩქარის ძალზე მცირე მინიშვნელობის გამო რეალურად ეს ფაქტი არავის დაუმხერია. ყოველივე ეს გვაფიქრებინებს, რომ ჩვენს პირობებშიაც, 480°C ტემპერატურაზე ჰიდრაზინისა და წყლის ორთქლის თანაობისას ჟანგეულის უპირატესი წარმოქმნა განპირობებულია სწორედ Ge –ს წყლის ორთქლთან (ჟანგბადის უმთავრეს წყაროსთან) ინტენსიური ურთიერთქმედებით და არა გიბსის თავისუფალი ენერჯის მნიშვნელობით. მიკროელექტრონულ ტექნოლოგიაში Ge–ს სტრუქტურული ანალოგის Si–ს დაჟანგვა წარმოადგენს იმ ძირითად ტექნოლოგიურ პროცესს, რომელიც საფუძვლად უდევს მიკროელექტრონულ წარმოებას. ტექნოლოგებმა კარგა ხნის წინ აღმოაჩინეს, რომ ჟანგბადში H₂O–ს თანაობისას (ე.წ. „სველი“ მეთოდი) Si–ს დაჟანგვა გაცილებით სწრაფად მიმდინარეობს ვიდრე „მშრალ“ ჟანგბადში. სველ პირობებში მნიშვნელოვნად მატულობს ზრდის სიჩქარის წრფივი მუდმივა (6.2×10^6 –დან 6.2×10^8 მკმ/სთ–დე), ხოლო დაჟანგვის აქტივაციის ენერგია მცირდება 1.23–დან 0.78 ევ–დე [104]. ასეთივე სველი დაჟანგვა გამოყენებული იყო გერმანიუმისთვისაც [105, 106]. აღმოჩნდა, რომ აქაც მნიშვნელოვნად მატულობს ოქსიდის ზრდის სიჩქარე,

რომელიც ახლა უკვე კუბურ კანონს ემორჩილება [105]. გარდა ამისა როგორც Ge-ს, ისე GeO₂-ის ზედაპირზე ხორციელდება წყლის დისოციატიური ადსორბცია [107, 108].



ნახ.3.10 ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტებთან გერმანიუმის ურთიერთქმედების რეაქციების გიბსის თავისუფალი ენერჯის ცვლილება (ΔG) 0 დან 700°C ტემპერატურულ ინტერვალში.

წარმოქმნილი OH რადიკალები გადადიან Ge-GeO₂ საზღვარზე და დაჟანგვას უწყობენ ხელს. გარდა ამისა, მაღალ ტემპერატურებზე უკვე ინტენსიურად მიმდინარეობს შექცევადი რეაქცია $Ge + H_2O = GeO + H_2$, რომლის შედეგადაც აქაროლადი GeO მოლეკულები გადადიან ცივ ზონაში და აღდგენის შემდეგ ეპიტაქსიალური Ge-ს ფირს წარმოქმნიან, რომლის ზრდის მაქსიმალური სიჩქარე 9 მკმ/სთ-ს აღწევს [109, 110]. მოყვანილი მაგალითები მიუთითებენ წყლის ორთქლისა და Ge-ს ძლიერ ურთიერთობაზე, რომლის შედეგადაც დიდი სიჩქარით წარმოიქმნება ჟანგეული. წყლის ორთქლისგან განსხვავებით NH₃-ის მოლეკულების ადსორბცია Ge-ს ზედაპირზე საერთოდ არ იქნა

დაფიქსირებული [111]. ყველა აღნიშნული ფაქტორის გათვალისწინებით ვთვლით, რომ ჩვენს ტექნოლოგიაში კინეტიკური ფაქტორი, ანუ Ge –ს დაჟანგვის მაღალი სიჩქარე წყლის ორთქლში, აჭარბებს თერმოდინამიკულს, ანუ ნიტრიდის წარმოქმნისას გიბსის ენერჯის დიდ უარყოფით მნიშვნელობას. ამის შედეგად Ge–ს ზედაპირზე 480°C ტემპერატურაზე ყალიბდება GeO_x ბურთულეებისგან შედგენილი ფენა, რომელიც ნახ.3.8–ზეა გამოსახული.

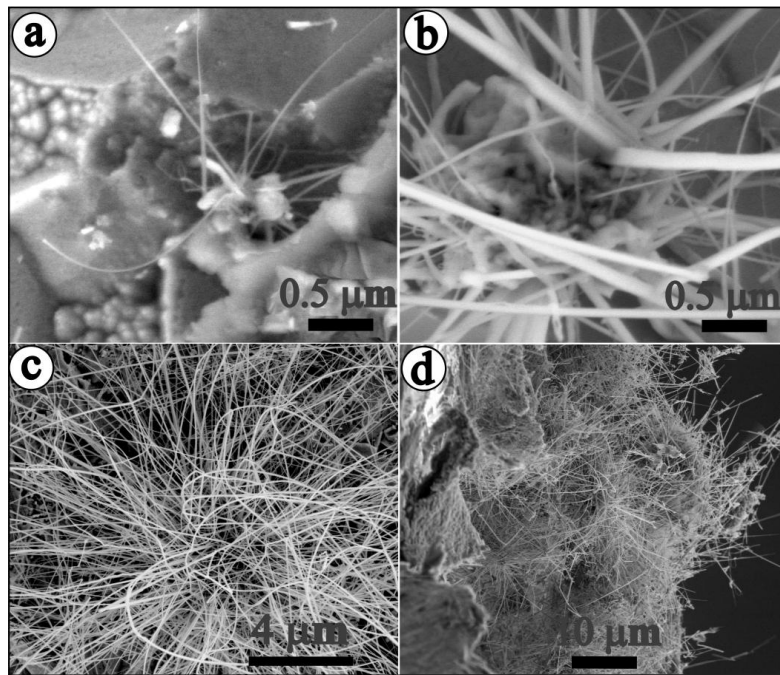
წყლის მცირე რაოდენობა ჰიდრაზინში (3 მოლ.%) არასაკმარისია სტაბილური, მაღალი დნობის ტემპერატურის მქონე გერმანიუმის დიოქსიდის GeO₂–ის მისაღებად და წარმოქმნის სუბოქსიდს – GeO_x–ს. ჰიდრაზინში წყლის შემცველობის გაზრდა 5 მოლ.%–დე კვლავ არასაკმარისია GeO₂–ის მისაღებად, თუმცა ეს კიდევ უფრო ზრდის ოქსიდის წარმოქმნის სიჩქარეს და ამ შემთხვევაში Ge–ს ზედაპირზე მიიღება არა ცალკეული სუბოქსიდის მიმოფანტული მარცვლები, არამედ ბურთულეებისგან შედგენილი უწყვეტი ფენა (ნახ.3.8ბ).

ცნობილია, რომ Ge–თან ურთიერთქმედებისას წყლის მოლეკულები ტექნოლოგიური პარამეტრების შესაბამისად ასრულებენ ორმაგ ფუნქციას: გვევლინებიან აქტიურ დამჟანგველებად და აღმდგენელის როლსაც ასრულებენ. ჟანგბადის ნაკლებობისას წარმოქმნილი აქროლადი GeO მოლეკულები ახორციელებენ Ge–ს მასის გადატანას და სხვადასხვა სახის ნანომასალების მიღებას. მაგალითად Ge–GeO₂ გული–ქერქი სტრუქტურის მქონე ნანომავთულები, პოლიკრისტალური Ge–ს ფირები და სხვ. [109,112,113]. Ge–GeO₂ სისტემის გამოწვა უზრუნველყოფს GeO–ს მაღალ ორთქლის წნევას (~10⁻⁵ ტორ) და Ge–ს ნანომავთულების ინტენსიურ ზრდას GeO_x ბურთულეებიდან ოსმ მეთოდით [114]. ნახ.3.8ა–ს ჩანართზე ცხადად ჩანს სამკუთხა ფორმის ღრმა ამოჭმული არე. ასეთი ფორმის ამოჭმის ფიგურა დამახასიათებელია Ge–ს (111) ზედაპირის ქიმიური ამოჭმისთვის. ეს შედეგები

ნათლად გვიჩვენებს, რომ ჩვენს ექსპერიმენტებში წყლის მოლეკულები იწვევენ Ge-ს ზედაპირის აქტიურ ეროზიას, წარმოქმნიან აქროლადი GeO მოლეკულების ინტენსიურ ნაკადს, რომლებიც შემდგომ ნანომავთულების გასაზრდელ წინაპროდუქტებად გვევლინებიან.

ნახ.3.11 და 3.12-ზე ნაჩვენებია ჰიდრაზინის ორთქლში 500°C-ზე გამომწვარი გერმანიუმის წყაროს რემ სურათები. განსხვავებით წინა ტემპერატურისაგან ამ ტემპერატურაზე უკვე იწყება ნანომავთულების გაზრდა წყაროს იმ წერტილებში, სადაც GeO_x ბურთულების აგლომერაცია ხდება (ნახ.3.11ა,ბ, ნახ.3.12ა,ბ). ნანომავთულების ზრდის წერტილებში, ფუძესთან ისინი ქმნიან გადაღუნვებს სხვადასხვა მიმართულებით, მაგრამ ზევით სწორდებიან და ამ სისწორეს მიკრომეტრების სიგრძეზეც ინარჩუნებენ. ისინი ბუჩქების სახით იზრდებოდნენ, როგორც ეს ნახ.3.11გ-ზეა ნაჩვენები. დროთა განმავლობაში უახლოესი ნანომავთულები ზრდისას გადაფარავდნენ ერთმანეთს და ქმნიდნენ საკმარისად სქელ ნანომავთულთა ე.წ. ხალიჩას. 2 საათის სინთეზის შემდეგ მიღებული ასეთი ხალიჩის რემ სურათები მოყვანილია ნახ.3.11დ და 3.12დ-ზე. მისი სისქე უკვე ათეულ მიკრომეტრს აჭარბებს და ცხადია, რომ ასეთი ფენა უკვე სერიოზულ დაბრკოლებას შეუქმნის როგორც აირადი წინაპროდუქტების დიფუზიურ შეღწევას წყაროს ზედაპირზე, ისე წყაროს ზედაპირიდან GeO მოლეკულების სუბლიმაციას, რაც აუცილებელია ნანომასალის წვეტზე მასალის გადასატანად და ნანომავთულის გასაზრდელად.

ზემოთქმულიდან გამომდინარე, ნანომავთულთა ხალიჩამ და მისმა სისქემ შეიძლება სერიოზულად შეცვალოს სინთეზის კინეტიკა და პროდუქტის გვარობა, რადგან ჩნდება ზრდის ახალი მალიმიტირებელი ფაქტორი, რომელიც რეაქციის პროდუქტების შექმნას, მიწოდებასა და ნაკადებს მკვეთრად აფერხებს. ამასთან, სავარაუდოდ ასეთი სქელი ფენის

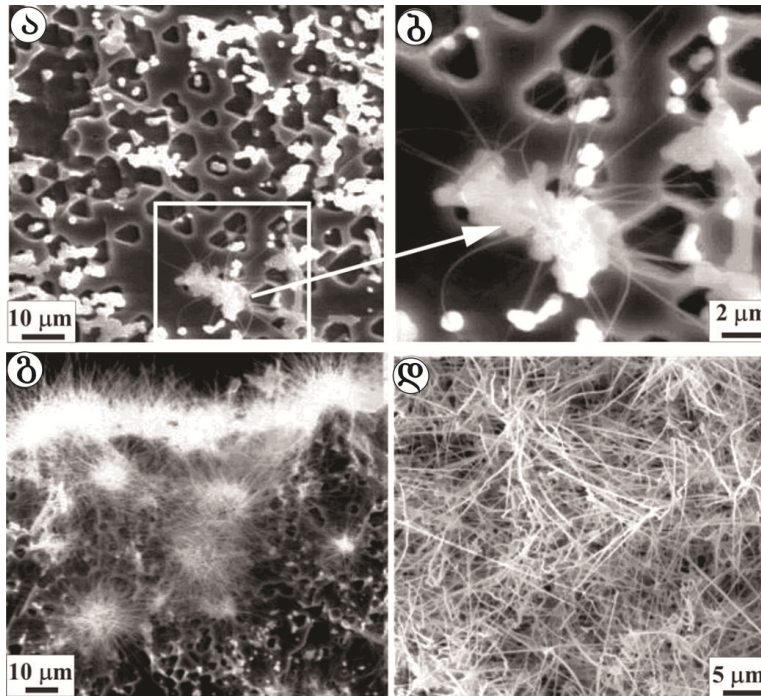


ნახ.3.11. Ge_3N_4 ნანომავთულების ზრდა GeO_x ბურთებიდან 500°C -ზე გამოწვის საწყის სტადიაზე(a,b); ბუჩქის სახით გაზრდილი ნანომავთულები (c); 2სთ ზრდის შედეგად Ge-ს წყაროზე წარმოქმნილი ნანომავთულების ხალიჩა(d).

არსებობას და მისი მეშვეობით სარეაქციო Ge –ს ზედაპირის „შეფუთვას“ შეუძლია მნიშვნელოვანი ცვლილება გამოიწვიოს სითბოს დისიპაციის კუთხითაც, რაც, თავის მხრივ აამაღლებს წყაროს ტემპერატურას და სინთეზის პროცესს არაკონტროლირებადს გახდის. აღნიშნულის გათვალისწინებით, იმისთვის რომ მიგველო აღწარმოებადი შედეგები რომელთა შედარებაც მართლზომიერი იქნებოდა, ზრდის ყველა პროცესი იწყებოდა ერთნაირი წყარო-მასალის პირობებში. ამ მიზნით სინთეზის ყოველი პროცესის წინ Ge-ს წყაროს მექანიკურად ვამორებდით ადრესინთეზირებულ ნანომავთულებს, ვხარშავდით ტოლუოლში განცხიმვის მიზნით და ვრეცხავდით ბიდისტილიატში.

როგორც აღვნიშნეთ, აღწარმოებადი შედეგების მისაღებად ყოველი ზრდის პროცესის წინ Ge –ს წყაროს მექანიკურად და ქიმიურად

ვასუფთავებდით ადრე წარმოქმნილი ნანომავთულებიგან. სინთეზისას



ნახ.3.12 ჰიდრაზინის ორთქლში 500°C-ზე გამომწვარი გერმანიუმის წყაროს

რემ სურათი

წყარო განიცდიდა მნიშვნელოვან ეროზიას რაც ამოჭმის ფიგურების გაჩენით დასტურდება. მრავალჯერადი გამოყენებისას წინა პროცესებში გაჩენილი ფიგურები უფრო ღრმავდებოდნენ და წყაროს ზედაპირი თითქმის მთლიანად იფარებოდა სამკუთხა ამოჭმული უბნებით (ნახ.3.12 ა,ბ). გვერდხედიდან გადაღებულ რემ სურათზე ნათლად ჩანს როგორც ამოჭმით გაუხეშებული ზედაპირი, ისე ათეულობით მკმ სიგრძის მქონე ნანომავთულების ხალიჩა (ნახ.3.12 გ,დ).

ლოგიკურია ვივარაუდოთ, რომ არა მარტო 2 საათში წარმოქმნილ ათეულობით მიკრონის სისქის ნანომავთულთა ფენას, არამედ თუნდაც ხანმოკლე, ათეული წუთის განმავლობაში მიღებულ ნანომავთულთა მცირე ფენასაც კი შეუძლია პროცესის კინეტიკისა და თერმოდინამიკის შეცვლა. ამ

ფაქტორის სრული გამორიცხვა შუბლებელი იყო, მაგრამ მისი გავლენის მინიმუზაციის მიზნით ზრდის პროცესების ხანგრძლივობა ჩვეულებრივ 30–45 წუთს არ აღემატებოდა. გასათვალისწინებელია, რომ დროის ამ მონაკვეთიდან 15–25 წუთი მაქსიმალური ტემპერატურის მიღწევასა და სტაბილიზაციას ხმარდებოდა, როგორც ეს ნახ.3.7–ზეა ნაჩვენები. როგორც ქვემოთ იქნება ნაჩვენები ნანომავთულთა ხალიჩის წარმოქმნას შეუძლია სერიოზული გავლენა იქონიოს მათ მორფოლოგიასა და ზრდის კინეტიკაზე.

როგორც ნახ.3.11– და 3.12–დან ჩანს, სინთეზისას მყარი რეაგენტების სახით გვაქვს Ge და GeO_x ბურთულებისგან შედგენილი კლასტერები, რასაც ემატება აირადი ფაზიდან აზოტის წინაპროდუქტები ((N, NH, NH₂, NH₃), აქროლადი GeO–ს, წყლისა და დაუშლელი ჰიდრაზინის მოლეკულები. სავარაუდოდ წყალბადის ძლიერი აღმდგენელი თვისებების გამო GeO_x კლასტერების ზედაპირზე შეიძლება არსებობდნენ Ge –ს წვეთები, ან Ge –ით გამდიდრებული ლოკალური მიკრო არეები.

აღსანიშნავია, რომ ჰიდრაზინი აქტიური აღმდგენელია და ის ადვილად აღადგენს GeO_x–ის ზედაპირს [115] და წარმოქმნის სუფთა Ge –ს, რომელიც შეიძლება შეერიოს და გაამდიდროს გერმანიუმით სუბოქსიდი. გარდა წყალბადით აღდგენისა სუფთა გერმანიუმი შეიძლება წარმოიქმნას მონოქსიდში ფაზათა სეგრეგაციის შდეგად, რომელიც შემდეგი რეაქციით აღიწერება:

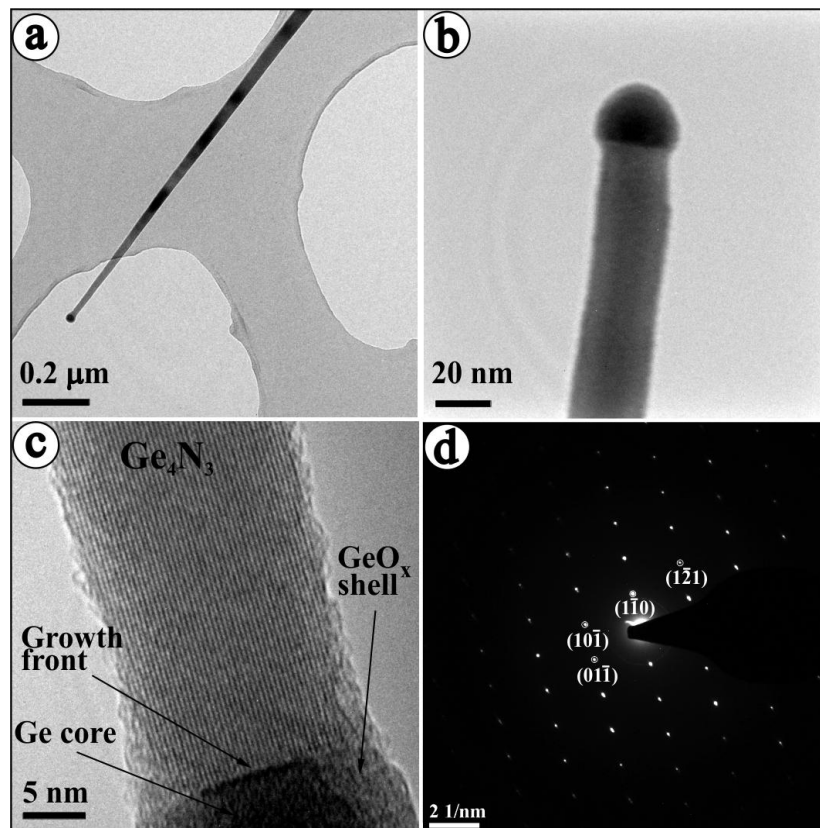


აღნიშნული რეაქციას 500°C–ზე ახლავს 218 კჯ/მოლ ენერჯის გამოყოფა. ის თერმოდინამიკურად მომგებიანი, და ამდენად სავარაუდოა. [117]–ში ნაჩვენებია, რომ წყალბადის, და შესაბამისად ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტების თანაობისას ეს ბოლო რეაქცია შეიძლება 350°C –ზეც მიმდინარეობდეს. ასეთი გზით მიღებულ Ge –ს შეუძლია ირეაგროს ქიმიურად აქტიურ წინაპროდუქტებთან ან გაამდიდროს Ge–ით GeO_x

კლასტერი. ასეთი გზით მიღებული Ge –ით გამდიდრებულ ნანოწვეთს შეუძლია ითამაშოს კატალიზატორის როლი ნანომავთულის გაზრდისას, რაზეც ქვემოთ გვექნება საუბარი.

შემდგომმა კვლევებმა გვიჩვენა, რომ Ge–ს წაყაროს გამოწვის ტემპერატურის შესაბამისად, ნანომავთულთა ზრდა შეიძლება განხორციელდეს ორი მექანიზმის მეშვეობით. შედარებით დაბალ ტემპერატურებზე, რომლებიც არ სცილდებიან 510°C გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულების ზრდა ხორციელდება კლასიკური ორთქლი–სითხე–მყარი (ოსმ) მეთოდით. ამ შემთხვევაში Ge –ით გამდიდრებული GeO_x ნანოზომის წვეთები ასრულებენ თვითკატალიზატორის ფუნქციას. გამლღვალი კატალიზატორის წვეთები აქტიურად ადსორბირებენ აირადი ფაზიდან აზოტის წინაპროდუქტებსა და GeO მოლეკულებს. წყალბადის თანაობისას გერმანიუმი ადვილად აღდგება GeO –დან და Ge –ით კვებავს გამლღვალ კატალიზატორს. ამავე დროს კატალიზატორი გადაჯერდება მასში გახსნილი აზოტით, რადგან აზოტის წინაპროდუქტები მუდმივად იხსნებიან წვეთში. გამლღვალ წვეთში ისინი ადვილად დიფუნდირებენ ზრდის ფრონტისაკენ, სადაც წარმოქმნიან Ge –თან ნიტრიდს და მყარი სახით პრეციპიტირებენ ნანომავთულის ზრდის ფრონტზე, რაც იწვევს ნანომავთულის ზრდას გრძივი ღერძის გასწვრივ. ოსმ მექანიზმის განხორციელება მოითხოვს შედარებით მცირე ენერგიებს, რის გამოც სწორედ ეს მექანიზმი დომინირებს 500°C –ის მახლობელ ტემპერატურებზე. 500°C –ზე ასეთი გზით გაზრდილი Ge_3N_4 –ის ნანომავთულის ტემ გამოსახულება და ელექტრონთა დიფრაქციის სურათი ნაჩვენებია ნახ.3.13–ზე. კატალიზატორის ნანოწვეთი ადვილად შეიმჩნევა ნანომავთულის წვეტზე. რენტგენოფაზურმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ ასეთი გზით მიიღება $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ სტრუქტურის ნანომავთულები (სივრცითი ჯგუფი: P31c). რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგებს მოგვიანებით განვიხილავთ. იგივე α ფაზის ნიტრიდის ჩამოყალიბებაზე მიუთითებენ ელექტრონთა

დიფრაქციის შედეგებიც, რომელთა ერთი მაგალითი ნახ.3.13 დ-ზეა მოყვანილი. გერმანიუმის ნიტრიდში სიბრტყეთაშორის მანძილები დეტალურად იყო გამოკვლეული [116]-ში. ნახ.3.13დ-ზე მოყვანილი დიფრაქციის სურათიდან, აგრეთვე ელექტრონთა დიფრაქციის ჩვენი სხვა მონაცემებიდან გავთავალეთ α - Ge_3N_4 -ში სიბრტყეთაშორისი მანძილები. ქვემოთ წარმოვადგენთ რენტგენოფაზურ ანალიზში დაფიქსირებული ყველაზე ინტენსიური



ნახ.3.13. 500°C-ზე გაზრდილი ნანომავთულების ტემ სურათი (a,b); ნანომავთულისა და კატალიზატორის წვეთის ატომარული გარჩევისუნარიანობით გადაღებული ტემ სურათი (c); Ge_3N_4 ნანომავთულის ელექტრონულ დიფრაქციული სურათი [111] ღერძის გასწვრივ (d).

პიკებისთვის ჩვენს მიერ გათვლილ მონაცემებს ([118]-ში მიღებული მანძილები მოყვანილია ოთხკუთხედ ფრჩხილებში): (102)-0.275 ნმ [0.277 ნმ]; (201)-0.296 ნმ [0.305 ნმ]; (211)-0.240 ნმ [0.245 ნმ]. ეს შედეგები ადასტურებენ α ფაზის გერმანიუმის ნიტრიდის მიღებას 500°C ტემპერატურაზე.

ნახ.3.13-ზე მოყვანილი მაღალი გარჩევისუნარიანობის ტემ სურათი და ელექტრონთა დიფრაქცია გვიჩვენებს, რომ მიღებულ Ge_3N_4 ნანომავთულებს გააჩნიათ სრულყოფილი, მონოკრისტალური სტრუქტურა. ამასთან, ვაკუუმური სისტემიდან ამოღებისას ნანომავთულის კიდეებზე გაჩენილი ამორფული, ოქსიდური თუ ადსორბციული ქერქის სისქე საკმარისად მცირეა და 1.2 ნმ-ს არ აღემატება, რაც ასვე ადასტურებს ლიტერატურაში არსებულ მონაცემებს Ge_3N_4 -ის დაჟანგვისადმი მაღალ მდგრადობას.

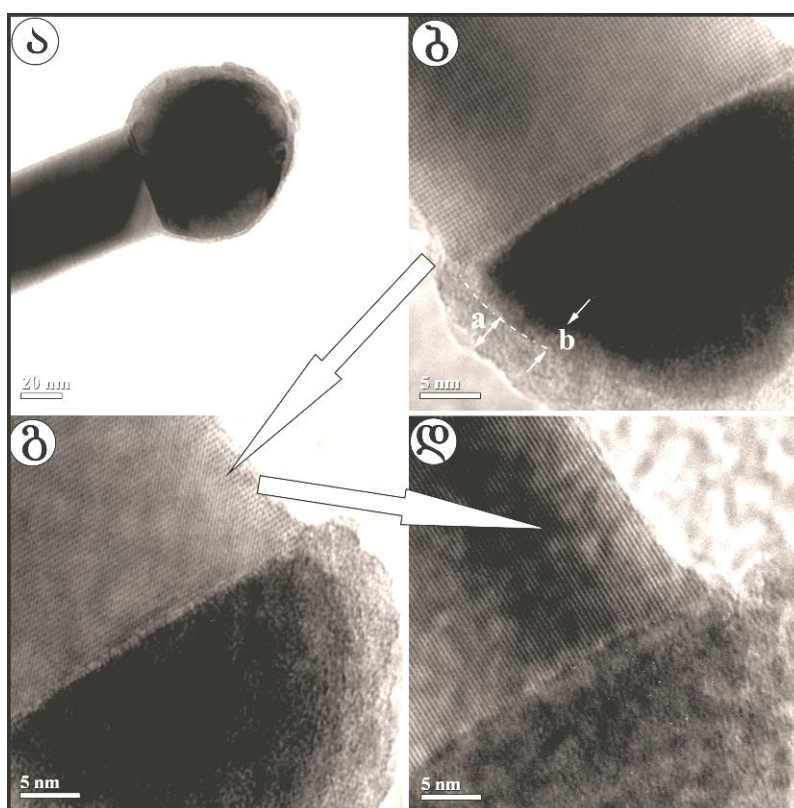
3.2 კატალიზატორის წვეთში მიმდინარე პროცესები და ნანომავთულების ზრდა

ნანომავთულთა ზრდის ოსმ მექანიზმი ძალზედ პოპულარულია და კარგადაა შესწავლილი. ჩვენს შემთხვევაში Ge_3N_4 -ის ნანომავთულის ზრდა ხორციელდება შემდეგნაირად. GeO_x კლასტერის ზედაპირზე გაჩენილ Ge-ით გამდიდრებულ ნანოწვეთის ზედაპირზე ხდება აზოტმემცველი წინაპროდუქტების დისოციატიური ადსორბცია და GeO მოლეკულების აღდგენა წყალბადით. აღდგენილი Ge ემატება წვეთს და შემდეგ იხარჯება Ge_3N_4 -ის ნანომავთულის სინთეზისას. წვეთში აზოტის ხსნადობა მცირეა. აზოტისა და ჟანგბადის შემცველ გამლღვალ წვეთში თერმოდინამიკურად უფრო ხელსაყრელია ოქსიდის ფორმირება და მისი გამოყოფა მყარი სახით, რადგან GeO_2 -ის ენტალპია -580 კჯ/მოლ გაცილებით მეტია (უარყოფითი მნიშვნელობით) ვიდრე Ge_3N_4 -ისა (-397 კჯ/მოლ). მაგრამ წვეთი მნიშვნელოვნადაა გამდიდრებული Ge-ით და მასში მყარი GeO_2 -ის გამოყოფა

არ ხდება, რადგანაც ის ამ ტემპერატურაზე თერმოდინამიკურად სტაბილურ თხევად ფაზაში იმყოფება. აზოტით წვეთის გადაჯერება იწვევს მის პრეციპიტაციას ერთადერთი თერმოდინამიკურად სტაბილური, მყარი Ge_3N_4 ფაზის სახით. წვეთის ერთ, GeO_x კლასტერისკენ მიმართულ ზედაპირზე ყალიბდება კრისტალიზაციის ფრონტი, რომელზეც ხდება თხევადი წვეთიდან Ge_3N_4 -ის გამოყოფა და ნანომავთულის ეპიტაქსიური ზრდა.

ნახ.3.13c-ზე ნაჩვენებია ოსმ მეთოდით გაზრდილი ნანომავთულის მაღალი გარჩევისუნარიანი ტემ მეთოდით გადაღებული სურათი. მასზე აშკარად დაიშვინება წრფივი ზრდის ფრონტი, რომელიც ნანომავთულის მთელ კვეთს სწვდება. ტემ სურათის მიხედვით თავად კატალიზატორის წვეთი შედგება მუქი გულისგან, რომელიც გარშემორტყმულია შედარებით ბაცი გარსით. ეს გული-გარსი ტიპის სტრუქტურა ჩამოყალიბდა ზრდის პროცესის დამთავრებისა და გამლღვალი კატალიზატორის გაცივების შემდეგ. ჩვენს ადრეულ სამოშაოში [117] შევისწავლეთ კატალიზატორის გამყარებისას მიმდინარე პროცესები. ტემ სურათზე გულისა და გარსის განსხვავებული სიკაშკაშე გამოწვეულია ე.წ. Z - კონტრასტით, რომელიც გამოწვეულია გულისა და გარსის განსხვავებული საშუალო ატომური ნომრით. გამლღვალ კატალიზატორის ნანოწვეთში შემადგენელი ატომები თანაბრადაა გადანაწილებული და მთელ მასას ერთნაირი საშუალო ატომური ნომერი ექნება. კატალიზატორის ძირითად მასას შეადგენს Ge და ნაკლები რაოდენობის GeO მოლეკულები. აზოტის შემცველობა მასში გაცილებით მცირეა და კატალიზატორის წვეთი აზოტისთვის მისი ზედაპირიდან ზრდის ფრონტისკენ გამტარი არის ფუნქციას ასრულებს, რაც სითხეში მარტივი თერმული დიფუზიით ხორციელდება. გამყარებისას პირველად გამოიყოფა უფრო მაღალი გამყარების (დნობის) ტემპერატურის მქონე ფაზა. ჩვენს შემთხვევაში ესაა GeO_2 დნობის ტემპერატურით 1116°C [118]. ასეთი ქერქის წარმოქმნისთანავე წყდება აზოტის შემდგომი შეღწევა კატალიზატორში.

გამყარების შემდეგი ეტაპი თანდათან მოიცავს წვეთის უფრო ღრმა ფენებს. ვინაიდან წვეთი Ge –თან შედარებით გაცილებით ნაკლებ ჟანგბადს შეიცავს, სავარაუდოა, რომ მისი რაოდენობა გამყარებისას თანაბრად შემცირდეს გულისკენ. თუ კატალიზატორის მთელი ჟანგბადი ქერქში განთავსდა, მაშინ გული გერმანიუმს უნდა შეიცავდეს, რომელიც ურო დაბალ, 920°C–ზე მყარდება. ჟანგბადის განაწილება ქერქში არათანაბარი იქნება და მისი კონცენტრაცია ქერქიდან გულისკენ უნდა შემცირდეს.



ნახ. 3.14 გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთული და მისი კატალიზატორის წვეთი, რომელსაც ნანომავთულის დიამეტრზე მეტი ზომა აქვს.

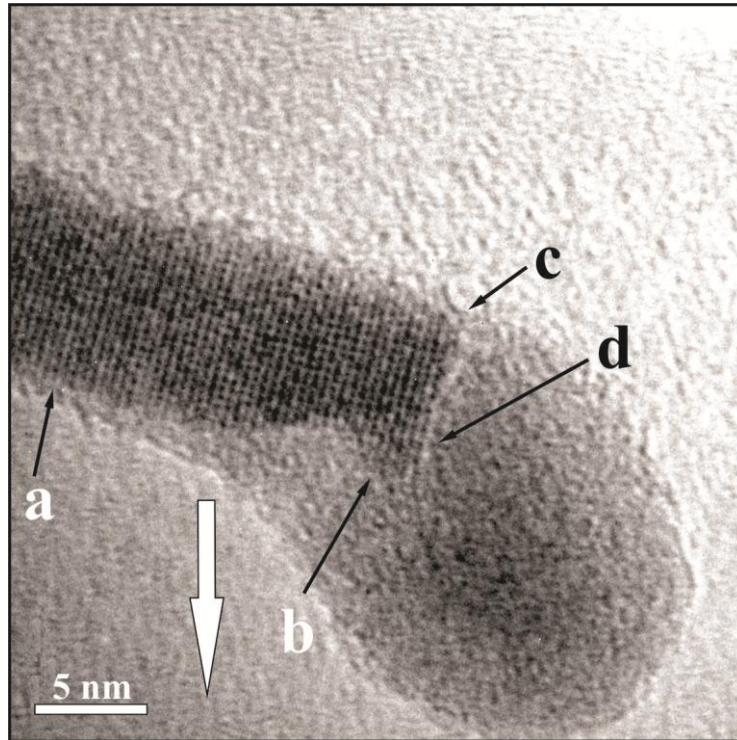
ნახ.3.14ა–ზე ნაჩვენებია ~60ნმ დიამეტრის ნანომავთული და კატალიზატორის წვეთი, რომელიც ნანომავთულის დიამეტრთან შედარებით უფრო დიდი ზომისაა, რაც გამოწვეულია რეაქტორიდან ამოღების შემდეგ

მასზე ატმოსფეროდან ადსორბირებული ფენით. ასეთი ადსორბატის ფენა კარგად ჩანს ნახ.3.14ბ–ზ ნაჩვენებ კატალიზატორის გარშემოც სადაც ის ასო a-თია აღნიშნული. თეთრი პუნქტირით ნაჩვენებია კატალიზატორის ის ზედაპირი, რომელიც ნანოკატალიზატორის რეალურ, ზრდის დროს არსებულ სფეროს წარმოადგენდა. მისი გამყოფი საზღვარი ადსორბირებულ ფენასთან ასევე საკმარისად მკვეთრია, ხოლო კონტური, რომლის ნაწილიც პუნქტირითაა მონიშნული, ზუსტად ემთხვევა მისგანვე გაზრდილ Ge_3N_4 -ის ნანომავთულის გვერდით ხაზს.

ნახ.3.14ბ–ზე ასო b-თი აღნიშნულია კატალიზატორის ჟანგბადით გამდიდრებული ქერქი სადაც დაიმზირება ტემ კონტრასტის გარდამავალი ფერი და შესაბამისად ქერქის სისქის მიხედვით ჟანგბადის კონცენტრაციის შემცირება, ვიდრე $\sim 2,0-2.5$ ნმ–ს შემდეგ არ იწყება ერთგვაროვანი, მუქი გული რომელიც Ge–სგან შედგება. აღსანიშნავია, რომ ელექტრონულ მიკროსკოპში 2×10^{-5} ტორ მაღალი ვაკუუმის მიუხედავად კონცენტრირებული ელექტრონული სხივით დასხივება დროთა განმავლობაში იწვევს მასალის დაჟანგვას. ნახ.3.14გ და დ–ზე ნაჩვენებია ერთი და იგივე კატალიზატორის წვეთის ტემ სურათები გადაღებული 6 წთ დასხივების შემდეგ. როგორც ვხედავთ ქერქი იწყებს დაჟანგვას, მისი სისქე მატულობს და ბაცი ხდება. კიდევ 7 წთ დასხივების მერე, ელ–სხივით გამოწვეული დაჟანგვის შედეგად ერთგვაროვანი გული უკვე ბაცი და აჭრელებული ხდება, ხოლო მისი კონტრასტი Ge_3N_4 -ის ნანომავთულთან პრაქტიკულად ნიველირდება.

როგორც აღვნიშნეთ ქერქიგულის სტრუქტურა ყალიბდება გამლღვალი კატალიზატორის გაცივებისას ფაზათა სეგრეგაციის შედეგად. მკვეთრი გაცივება იწვევს წვეთში ტემპერატურის დიდი გრადიენტის გაჩენას და ფაზათა სეგრეგაციას უწყობს ხელს. ლოგიკურია ვივარაუდოთ, რომ შედარებით ნელი გაცივების შემთხვევაში გამყარება წარიმართება წონასწორულთან უფრო მიახლოებულ პირობებში, როცა ხდება შემადგენელ

ელემენტთა თანაბრი გადანაწილება დიფუზიური მოძრაობის გზით. უნდა მოველოდეთ, რომ წელი გაცივებისას წვეთის შემადგენლობა გაცილებით უფრო თანაბარი იქნება.



ნახ. 3.15. წელი გაცივებით მიღებული კატალიზატორის წვეთის ტემ სურათი.

აღნიშნულის გასარკვევად ჩვენ სპეციალურად ჩავატარეთ ექსპერიმენტი, სადაც ნანომავთულების გაზრდის შემდეგ ისინი ცივდებოდნენ წელა, გრადიენტით 14°C /წთ. ნახ.3.15–ზე ნაჩვენებია წელი გაცივებით მიღებული კატალიზატორის წვეთის ტემ სურათი. Z-კონტრასტით გამოწვეული ეფექტები ამ შემთხვევაში გაცილებით შესუსტებულია ნახ.3.14ბ,გ–ზე ნაჩვენებ სურათთან შედარებით, რადგან არ დაიშვირება ადსორბირებულ ფენას, ქერქსა და გულს შორის მკვეთრი კონტრასტი, თუმცა კატალიზატორის გული მაინც შედარებით მუქად გამოიყურება. გამახურებლის გამორთვის ნახ.315–ზე შეესაბამება

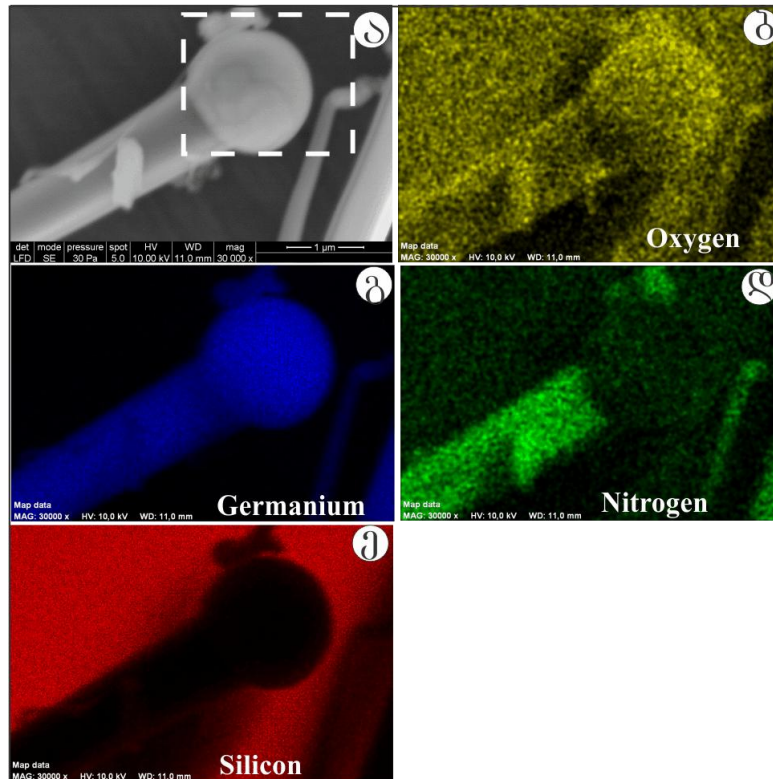
წერტილი a. საინტერესოა, რომ ნელი გამყარებისას გარკვეული პერიოდის განმავლობაში ნანომავთული კვლავ იზრდება მიახლოებით 25 ნმ-ით (500–510°C ინტერვალში ზრდის საშუალო სიჩქარე შეადგენს 3–4 ნმ/წმ-ს), თუმცა გაცივებისას ზრდის სიჩქარე თანდათან მკვეთრად მცირდება. როგორც ნახ. 15–ზე ვხედავთ, ნანომავთულის დიამეტრი 10 ნმ–დან მცირდება 6–7 ნმ–დე. ამასთან, ვინაიდან გამყარება ნელა მიმდინარეობს, წერტილ b–ში გრავიტაციული ძალების გავლენით (თეთრი ისრის მიმართულებით) წვეთი დაბლისკენ წაინაცვლებს, რასაც მიჰყვება Ge_3N_4 -ის ზრდის ფრონტიც, რომელიც ფართოვდება და ასევე დაბლისკენ ინაცვლებს, წარმოქმნის რა ასო b–თი აღნიშნულ სამკუთხა არეს. პროცესი ჩერდება წვეთის გამყარებისას და აშკარად ჩანს ზრდის ფრონტზე უკანასკნელად გამოყოფილი Ge_3N_4 -ის არასრული სიბრტყე (c) და იმ ატომთა წყობა, რომლებიც ფრონტისკენ მოისწრაფიან (d).

კატალიზატორის წვეთის შემადგენლობის შესახებ გარკვეულ წარმოდგენას იძლევა ელექტრონებით დასხივებისას მათგან ემიტირებული მახსიათებელი რენტგენული გამოსხივების ენერგოდისპერსული ანალიზი (EDX მეთოდი). ამ მიზნით Ge–ს წყაროზე გაზრდილი ნანომავთულები ჩამოვფხიკეთ წყაროდან სილიციუმის პოლირებულ ფუძეშრზე. ეს საშუალებას გვაძლევდა გამოგვერიცხა Ge–ს ფუძეშრე. ანალიზისთვის შევარჩიეთ შედარებით დიდი, მიკრომეტრების ზომის კატალიზატორი და საანალიზო არეში გარდა კატალიზატორისა ჩავრთეთ ნანომავთულის სხეულის ნაწილიც. ნახ.3.16ა–ზე ნაჩვენებია საანალიზო არის რემ სურათი, ხოლო მომდევნო ნახაზებზე „ბ“–დან „დ“–მდე მოყვანილია ელემენტთა განაწილების რუკები (Elemental mapping).

ნანომავთულების ადრემოყვანილი ატომური გარჩევისუნარიანობის ტემ სურათები ცალსახად ადასტურებენ იმას, რომ ნანომავთულთა სხეული წარმოადგენს მონოკრისტალურ Ge_3N_4 -ს. აქედან გამომდინარე ნახ.3.16ბ–ზე

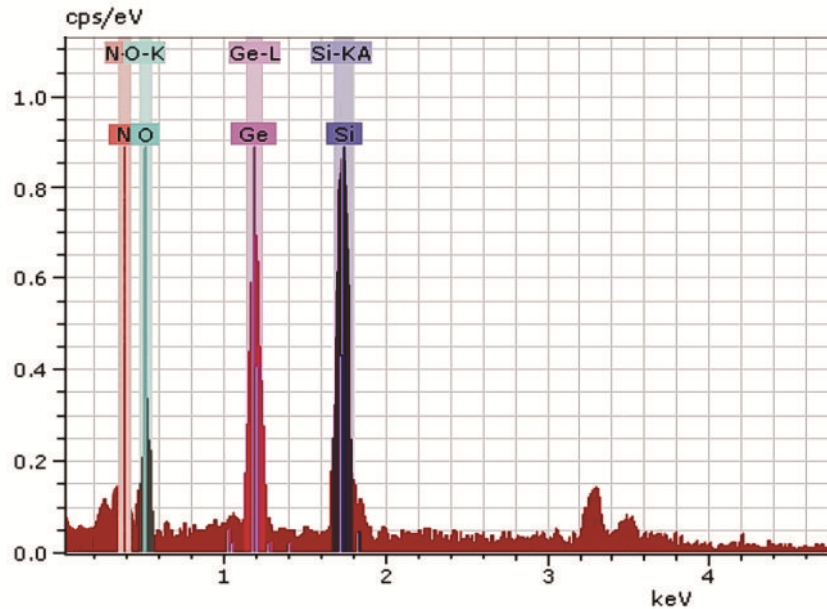
ჟანგბადის არსებობა ნანომავთულის სხეულზე და სილიციუმის ზედაპირზე უნდა მივაკუთვნოთ ატმოსფეროდან ადსორბირებულ ფენას. რაც შეეხება კატალიზატორის წვეთს, ის ოდნავ უფრო ინტენსიურია და მასში ადსორბირებულთან შედარებით ოდნავ მეტი რაოდენობის ჟანგბადის შემცველობაზე მეტყველებს. გერმანიუმი გვხვდება მხოლოდ ნანომავთულში და კატალიზატორში, სადაც ის ასევე ოდნავ უფრო ინტენსიური ფერით, და შესაბამისად მეტი კონცენტრაციითაა წარმოდგენილი, რაც კატალიზატორის Ge-ით გამდიდრებას ასახავს. ნახ.3.16დ-ზე წარმოდგენილი აზოტის განაწილება ნათლად ასახავს იმას, რომ აზოტი ძირითადად კონცენტრირებულია ნანომავთულის სხეულში Ge_3N_4 -ის სახით, და ის პრაქტიკულად არა გვაქვს კატალიზატორში. სილიციუმი მხოლოდ ფუძემდებია განთავსებული რაც სავსებით გასაგებია (ნახ.3.16ე). აღნიშნული ანალიზი ასაბუთებს ტემ ანალიზით მიღებულ შედეგებს, რომ კატალიზატორი წარმოადგენს Ge-ით გამდიდრებულ მასალას რომლის გარე ქერქიც ჟანგბადს შეიცავს. ნახ.3.16ა-ზე პუნქტირით მონიშნული არიდან გადაღებული სპექტრი ნაჩვენებია ნახ.3.17-ზე. საანალიზო არე ძირითადად მოიცავდა კატალიზატორსა და მის მიმდებარე სილიციუმის ფუძემდებს რაც სპექტრშიაც აშკარად დაიმზირება ამ ორი ელემენტის ინტენსიური პიკების სახით. როგორც ვნახეთ კატალიზატორის წვეთის გული შეიცავს Ge-ს. ვინაიდან წვეთი მყარდება სითხიდან, ამიტომ შესაძლებელია დავუშვათ, რომ გარკვეულ პირობებში გამყარებისას ის შეიძლება დაკრისტალდეს. ტემ მონაცემების ანალიზისას მართლაც დაფიქსირდა ზოგიერთ შემთხვევაში კატალიზატორის წვეთში გამყარების შემდეგ გაჩენილი კრისტალოგრაფიული სიბრტყეები. ნახ. 18ა,ბ-ზე ორი ასეთი ნანომავთულის კატალიზატორებია გამოსახული, რომლებშიაც ნათლად შეიმჩნევა კრისტალური ფაზის არსებობა. უფრო დეტალური კვლევის ჩასატარებლად და კატალიზატორის სტრუქტურის დასადგენად გამოვიყენეთ 3.18 ა,ბ-ზე მოყვანილი ატომარული

გარჩევასუნარიანობის ტემ სურათების სწრაფი ფურიე ანალიზი, რომელიც ტემ გამოსახულების ელექტრონთა დიფრაქციის სურათის ანალოგია. ამ მიზნით გამოვიყენეთ კომპიუტერული პროგრამა ImageJ 1.47. ნახ.3.18ა-ს სწრაფი ფურიე გარდაქმნის სურათები მოყვანილია ნახ. 3.18გ-ზე. მასზე ნაჩვენებია წერტილების ინდექსირებამ მოგვცა Ge_3N_4 -ის შემდეგი



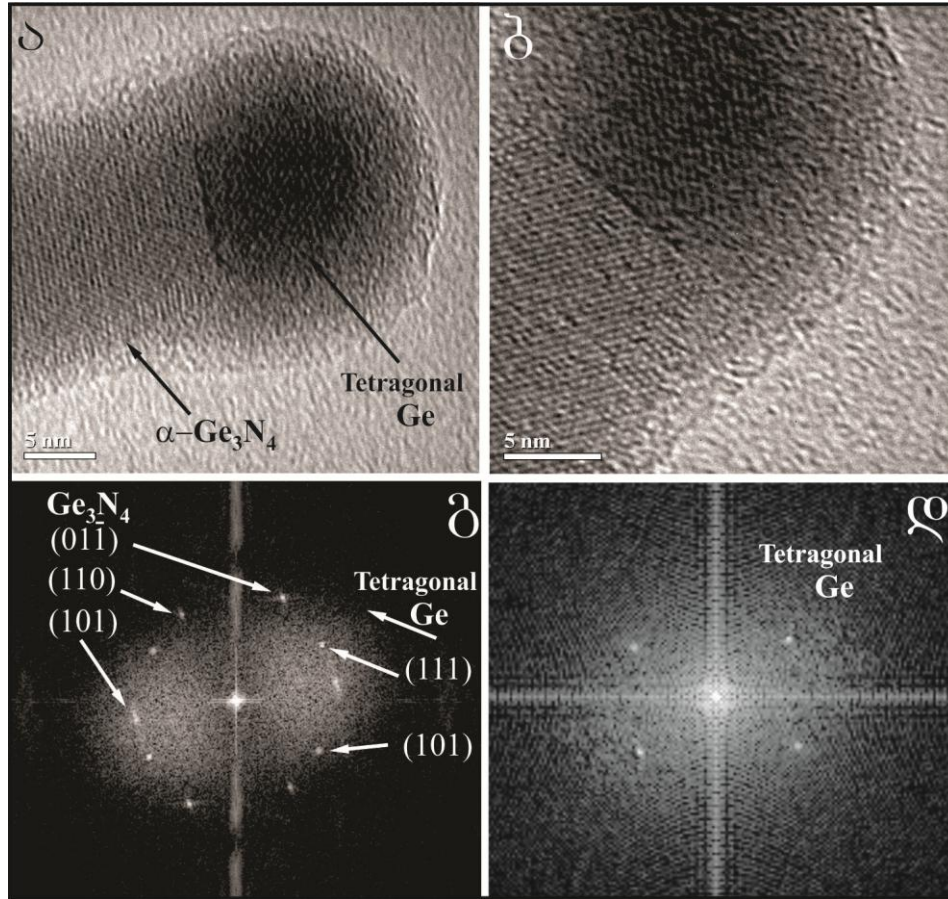
ნახ.3.16 გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულისა და მისივე კატალიზატორის წვეთის EDX ანალიზი

სიბრტყეები: (01-1); (110) და (101). ვინაიდან ადრე ჩატარებული სხვადასხვა ანალიზით ცნობილი იყო, რომ კატალიზატორი შეიცავდა მხოლოდ ჟანგბადსა და გერმანიუმს, მოველოდით, რომ ფურიე გარდაქმნის სურათზე დარჩენილი წერტილები უნდა ყოფილიყო ალამასის სტრუქტურის მქონე Ge-ს რეფლექსები. ნახ.3.18დ-ზე ნაჩვენებია კატალიზატორის ფურიე



ნახ. 17 გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულის კატალიზატორის წვეთის რენტგენოფაზური ანალიზი

გარდაქმნის სურათი, რომელიც განვამხოლოვით Ge_3N_4 -ის სურათისაგან. სიბრტყეთაშორის მანძილების გაზომვით დაფიქსირდა მნიშვნელობები 0.452 და 0.358 ნმ, რომლებიც, მაღალი ცდომილების შემთხვევაშიც კი, ძალზე შორს არიან ალმასის სტრუქტურის მქონე Ge-ს სიბრტყეთაშორის მანძილებისგან. Ge-ს მონაცემების უფრო დეტალურმა კვლევამ და მონაცემების შედარებამ უფრო ეგზოტიკური სტრუქტურის მქონე ტეტრაგონალური Ge-ს პარამეტრებთან მიგვიყვანა დასკვნამდე, რომ ჩვენს შემთხვევაში კატალიზატორი გამყარებისას სწორედ ასეთ სტრუქტურას იძენს. ეს სტრუქტურა მიეკუთვნება სივრცით ჯგუფს P43212 ($a=0.59300$, $c=0.69800\text{nm}$). ცნობილია, რომ Ge კრისტალდება ტეტრაგონალურ სტრუქტურაში მხოლოდ მაღალი წნევის ზემოქმედებისას [119, 120]. თეორიული ანალიზით დადგინდა, რომ Ge-ს არაგაჯერებულ ზედაპირზე რეკონსტრუქციისას, ზედაპირულ კლასტერზე მოქმედ წნევას (~1.5 გპა) შეუძლია გადაიყვანოს ის ამორფულიდან ტეტრაედრულ სტრუქტურაში მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ კლასტერის ზომა 2.5–3.0 ნმ-ს არ აღემატება. ნახ.3.18ა,ბ-ზე ნაჩვენები ნანომავთულებისთვის



ნახ.3.18 გერმანიუმის ნიტრიდის კატალიზატორის ატომარული გარჩევასუნარიანობის ტემ (ა,ბ) და მათი სწრაფი ფურიე ანალიზის სურათები (გ,დ)

კატალიზატორის გულის დიამეტრი 12 ნმ-ს შეადგენს, რაც იმას მიუთითებს, რომ ჩვენს შემთხვევაში წნევა 1.5 გპა-ს აჭარბებს.

ასეთი მაღალი წნევა შეიძლება შემდეგი მექანიზმით იყოს გამოწვეული: კატალიზატორის გამყარებისას ქერქის სახით გამოიყოფა მაღალი გამყარების ტემპურატურის მქონე GeO_2 -ის ფენა, რომელიც კაფსულის სახით შემოერთდება ჯერ კიდევ თხევად გერმანიუმის გულს. გულის შემდგომი გამყარება მიმდინარეობს ფიქსირებულ მოცულობაში, რაც ზღუდავს მის გაფართოებას გამყარებისას (ცნობილია, რომ მაგალითად ალმასის სტრუქტურის

ჩამოყალიბებისას Ge-ს მოცულობა 5%-ით იზრდება[121]). გაცივებისას გამყარებული ქერქი იწვევს მაღალი, გიგაპასკალების რიგის შემკუმშავ წნევას და Ge ტეტრაგონალურ, უფრო კომპაქტურ სტრუქტურაში კრისტალდება, რომელსაც უფრო მკვრივი ელემენტარული უჯრედი გააჩნია (12 ატომი უჯრედზე, მაშინ როცა ალმასის ტიპისაში 8 ატ/ უჯრედზე). თავის მხრივ კრისტალური Ge-ს ფორმირება მეტყველებს, რომ გული აშკარად მცირე, ხსნადობის ზღვარზე ნაკლებ რაოდენობის მინარევს შეიცავს, ის სუფთა გერმანიუმს წარმოადგენს, რომელიც Ge-ს ერთადერთი სატრანსპორტო მოლეკულის GeO-ს ადდგენით იქნა მიღებული.

ჩვენს მიერ შეწავლილ ნანომავთულებში კატალიზატორის მაქსიმალური დიამეტრი, რომელსაც ტეტრაგონალური სტრუქტურა ჰქონდა შეადგენდა 12 ნანომეტრს. უფრო დიდი დიამეტრის კატალიზატორები გამყარებისას წარმოქმნიდნენ ამორფულ Ge-ს, რაც ნახ.3.13 და 3.14-ზე იყო განხილული.

3.3 გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულთა ზრდა ოსმ მექანიზმით

ოსმ მექანიზმით ნანომავთულთა ზრდა საკმაოდ გავრცელებულია ლითონური, ნახევარგამტარული თუ დიელექტრიკული ნანომავთულების მისაღებად. იდეალურ შემთხვევაში ჰეტეროკატალიზატორის გამოყენებისას მისი მასა და ზომა ზრდისას ერთი და იგივე რჩება, და მისი წვეთი ასრულებს მხოლოდ აირადი წინაპროდუქტების ადსორბციის, მათი ზრდის ფრონტისკენ დიფუზიური გზით გატარებისა და იქ მყარი სახით გამოყოფის ფუნქციებს. კატალიზატორის ზომის ან დიამეტრის უცვლელია აგრეთვე იწვევს გაზრდილი ნანომავთულის დიამეტრის ერთგვაროვნებასაც. იმ შემთხვევაში, თუ კატალიზატორის მასალა წარმოადგენს ნანომასალის ერთ-ერთ კომპონენტს (მაგალითად ჩვენს შემთხვევაში Ge-ს წვეთიდან ვზრდით Ge_3N_4 -ის ნანომავთულს, ანუ ე.წ. თვითკატალიზატორით ვსარგებლობთ), მაშინ

გარკვეულ პირობებში შეიძლება კატალიზატორი ნანომავთულის სინთეზს მოხმარდეს, ზრდისას ის დაიხარჯოს, დროის მიხედვით შემცირდეს მისი, და შესაბამისად ნანომავთულის დიამეტრი. ყოველივე ამის შედეგად ნანომავთულს უნდა გააჩნდეს დიდი დიამეტრის ფუძე, რომელიც დავიწროვდება წვეტისკენ. იგივე ფორმის ნანომავთულს მივიღებთ, თუ ზრდის პროცესში არ იცვლება კატალიზატორის დიამეტრი, მაგრამ ზრდისას ხდება ნანომავთულის კიდეზე აირადი წინაპროდუქტების მუდმივი დაფენა, ან ფუძეშიდან მისი სიგრძის გასწვრივ მასალის დიფუზიური გადატანა. თავის მხრივ შესაძლებელია ზრდის პროცესში კატალიზატორის წვეტის ზომის გაზრდაც. ეს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია თვითკატალიზატორების გამოყენებისას. ამ შემთხვევაში ნანომავთულის დიამეტრი კატალიზატორისკენ გაიზრდება. ცალკე სახით გამოვყოფთ შემთხვევას, როდესაც ჰეტეროკატალიზატორის ატომები დიფუნდირებენ ნანომავთულში მინარევის სახით და ამით იმცირებენ დიამეტრს, რაც ნანომავთულის დიამეტრსაც შეამცირებს. ინგლისურად ნანომავთულის სიგრძის გასწვრივ დიამეტრის არაერთგვაროვნებას უწოდებენ „tapering“, ხოლო ჩვენ ვიხმარებთ ტერმინს “ნანომავთულის კონუსურობა“.

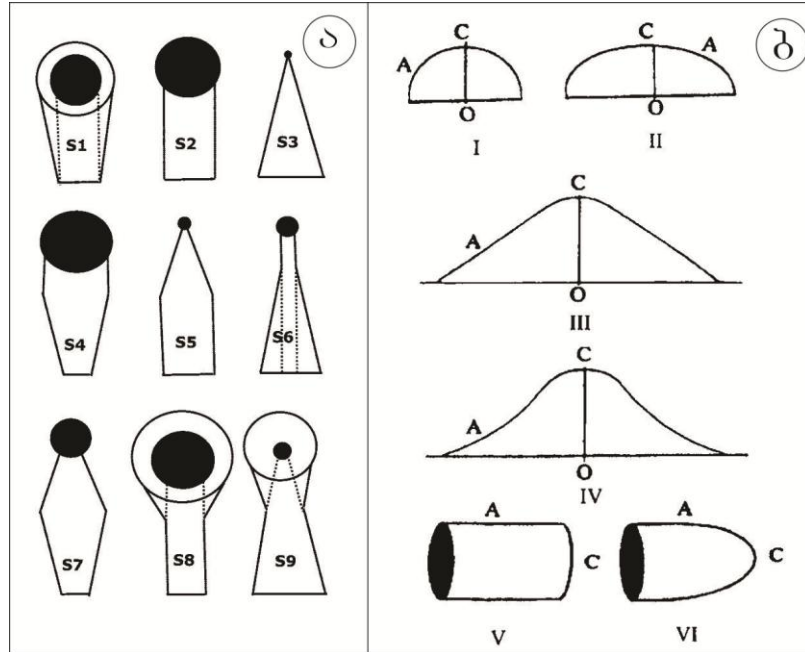
როგორც ვნახეთ კონუსურობის გამომწვევ უმთავრეს მიზეზს კატალიზატორის წვეტის ზომის ცვლა წარმოადგენს, რაც, თავის მხრივ ბევრ სხვა პროცესზეა დამოკიდებული. კონუსურობის სახეები და გამომწვევი მიზეზები, მათი დამოკიდებულება კატალიზატორის ფორმასა და სიმრუდის რადიუსზე დეტალურად იყო შესწავლილი [122, 123]–ში. ავტორები თვლიან, რომ რეალურად ყველა ოსმ მეთოდით გაზრდილი ნანომავთული მეტად თუ ნაკლებად, მაგრამ მაინც კონუსურობით ხასიათდება. ნახ.3.19–ზე წარმოდგენილია კატალიზატორების წვეტებისა და ნანომავთულთა კონუსურობის შესაძლო ფორმები. ჩვენს შემთხვევაში რეალიზდება კატალიზატორის სფერული ან ნახევარსფერული ფორმები, რომლებიც

ნახ.3.19 ა(S1,S2,S3), ბ(1)–ზეა ნაჩვენები. ასეთი ფორმის კატალიზატორები ნაჩვენებია ზემოთმოყვანილ ნახაზებზე 3.13, 3.14, 3.16, 3.17.

გიბს–ტომპსონის განტოლების შესაბამისად გამლღვალი წვეთის მინიმალური დიამეტრი იზღუდება ფორმულით [124]:

$$r_{\min} = \frac{2\Omega_i \sigma_{lv}}{k_B \cdot T \cdot \ln(S)}$$

სადაც Ω_i –სითხის ფაზაში ატომთა საშუალო მოცულობაა; σ_{lv} –სითხე–ორთქლის გამყოფ საზღვარზე ზედაპირული ენერჯის სიმკვრივეა; k_B და T ბოლცმანის მუდმივა და აბსოლუტური ტემპერატურაა შესაბამისად; S – გადაჯერებაა რომელიც უდრის გასაზრდელი მასალის პარციალური წნევის ფარდობას ამავე მასალის ნაჯერი ორთქლის წნევასთან მოცემულ T –ზე. როგორც ვხედავთ მცირე დიამეტრის კატალიზატორების წვეთების, და შესაბამისად მცირე დიამეტრის ნანომავთულების გასაზრდელად საჭიროა გამოვიყენოთ გადაჯერების დიდი მნიშვნელობები.

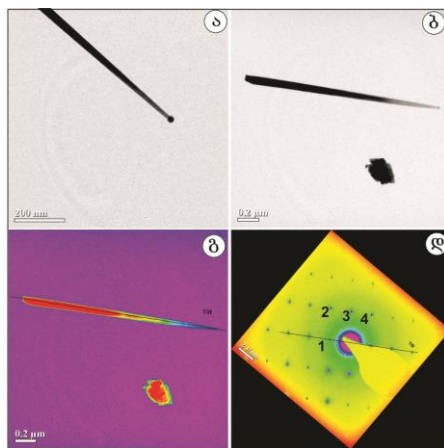


ნახ. 3.19. კატალიზატორების წვეთებისა და ნანომავთულთა კონუსურობის შესაძლო ფორმები.

წნევა თავისთავად გულისხმობს ნაწილაკთა რაოდენობას მოცულობის ერთეულში. ჰიდრაზინისა და წყლის ნაზავის ორთქლში Ge-ს წყაროზე ჩვენს მიერ დაფიქსირებული ეროზიის ღრმა კვალი და პროცესის შემდეგ რეაქტორის კედლებზე დაფენილი მუქი ყავისფერი Ge-ს ფენები აშკარად მიუთითებენ, რომ სისტემაში GeO მოლეკულების ინტენსიური ნაკადი და მაღალი პარციალური წნევა გვაქვს. ამრიგად, გადაჯერების ქვეშ უნდა ვიგულისხმოთ კატალიზატორის წვეთის აზოტით გადაჯერებაზე. 1.5 ლ მოცულობის ვერტიკალურ კვარცის რეაქტორში ხურდება მხოლოდ მისი 7 სმ დიამეტრის ფსკერი, რაც უსათუოდ გამოიწვევს კონვექციული ნაკადების გაჩენას. ეს კი გამოიწვევს ორთქლში არაერთგვაროვნებას და განსხვავებულ ლოკალურ პარციალურ წნევებს რეაქტორის სხვადასხვა ადგილებში. ცნობილია, რომ ჰიდრაზინის დაშლა ინტენსიურად მიმდინარეობს უშუალოდ ნახევარგამტარის ზედაპირზე, რომელიც კატალიზატორის როლს ასრულებს და დაშლას ჯაჭვური რეაქციის სახე აქვს. უნდა ვივარაუდოთ, რომ დაშლის პროდუქტების პარციალური წნევა წყაროზე ძალზედ მაღალი იქნება და ის შემცირდება რეაქტორის ვერტიკალური ღერძის გასწვრივ იქ სადაც წყაროს ზევით ფუძემწრეს ვათავსებთ.

ნახ.3.20-ზე ნაჩვენებია Ge-ს წყაროზე 510°C-ზე გაზრდილი Ge₃N₄-ის ორი ნანომავთული. მათ წვერზე არსებული სფერული ფორმის კატალიზატორები აშკარად მიუთითებენ, რომ ისინი ოსმ მეთოდით არიან გაზრდილნი. აშკარად შეიმჩნევა აგრეთვე მათი კონუსურობა. ნანომავთულები წვრილდებიან კატალიზატორის მიმართულებით. მაგალითად, ნახ 20ბ-ზე გამოსახული ნანომავთულისთვის დიამეტრი ფუძესთან შეადგენს 83 ნმ-ს, ხოლო კატალიზატორთან 16 ნმ-ს. მისი საერთო სიგრძეა 1.8 მკმ, რაც იმას ნიშნავს, რომ ყოველ 1 მკმ-ზე მისი დიამეტრი 37 ნმ-თი მცირდება. როგორც ვუჩვენეთ, ამ ტემპერატურაზე Ge₃N₄-ის სინთეზი ხორციელდება არა

ორთქლიდან პირდაპირ მყარი Ge_3N_4 ფაზის სინთეზით, არამედ უფრო ნაკლები ენერგოტევადობის მქონე ოსმ მეთოდით. ამ ტემპერატურაზე ორთქლი-მყარი მეთოდით სინთეზის არ არსებობა აგრეთვე გამორიცხავს სინთეზს ნანომავთულების ზრდად გვერდითა ზედაპირებზე და ამ მიზეზით გამოწვეულ კონუსურობას. ამრიგად კონუსურობის გამომწვევ ერთადერთ მიზეზად რჩება ზრდის პროცესში კატალიზატორის წვეთის ზომების შემცირება, რასაც ნანომავთულის დიამეტრის შემცირებაც მოჰყვება. ასეთ კონუსურობას თან არ ახლავს ნანომავთულის სტრუქტურული ან შემადგენლობის რაიმე ცვლილება. ამის საილუსტრაციოდ ნახ.3.20,დ-ზე ნაჩვენებია კონუსური ნანომავთული, რომელზეც ფსევდოფერები ნანომავთულის დიამეტრის მიხედვითაა მინიჭებული (100 ნმ – მუქი წითელი, 1 ნმ –ისფერი). ელექტრონთა დიფრაქციის სურათზე (ნახ.3.20დ) გამოკვეთილი, მკვეთრი წერტილების არსებობა აშკარად მიუთითებს კონუსური ნანომავთულის სრულყოფილ, პრაქტიკულად მონოკრისტალურ სტრუქტურაზე, რაც თავის მხრივ, ერთგვაროვან, სტექიომეტრულ შემადგენლობაზეც მეტყველებს. ციფრებით აღნიშნული წერტილების ინდექსირების შედეგები მითითებულია ცხრილ 1-ში.



ნახ.3. 20 Ge-ს წყაროზე 510°C-ზე ოსმ მეთოდით გაზრდილი Ge_3N_4 -ის ორი კონუსური ნანომავთული.

წერტილის N ნახ.3.20დ–ზე	სიბრტყეთაშორის მანძილი, D ნმ	სიბრტყეთაშორის კუთხეები „1“ წერტი- ლის მიმართ, გრად	სიბრტყის ინდექსი
1	0.4480	0	(01-1)
2	0.4484	37.2	(10-1)
3	0.7017	108.89	(1-10)
4	0.3330	153.59	(1-21)

მოყვანილი მონაცემები, სიბრტყეთაშორის მანძილები და მათ შორის კუთხეები კარგად შეესაბამებიან α ფაზის მქონე გერმანიუმის ნიტრიდის კატალოგებში მოყვანილ მნიშვნელობებს. ნანომავთულის ზრდა ხორციელდება [01–1] მიმართულების გასწვრივ, რაც სხვა ჩვენს მიერ მიღებული ნანომავთულებისთვისაცაა დამახასიათებელი. ნახ.3.20დ–ზე მოყვანილი ელექტრონთა დიფრაქციის სურათის გადაღებისას მიკროსკოპში გამოყვანილი იყო [111] ზონის ღერძი.

აქამდე ჩვენ აღვწერეთ მხოლოდ წყაროზე გაზრდილი ნანომავთულები, თუმცა წყაროს თავზე მოთავსებულ ფუძემდებელ დაიმზირებოდა კონდენსირებული არეებისა თუ ფენების წარმოქმნა. ქვემოთ განვიხილავთ და შევადარებთ რეაქტორის ამ ორ არეში, კერძოდ ფსკერზე მოთავსებულ Ge–ს წყაროზე და მის ზევით რამოდენიმე მმ–ზე მოთავსებულ Si–ს წყაროზე კონდენსაციისას გაზრდილ ნანომავთულებს.

3.4 Ge₃N₄-ის ნანომავთულების ზრდა Si–ს ფუძემდებელზე

ნახ.21–ზე ნაჩვენებია 510°C –ზე Ge–ს წყაროს თავზე, მისგან 5 მმ მანძილზე მოთავსებულ მონოკრისტალურ, პოლირებულ Si–ს ფუძემდებელზე გაზრდილი Ge₃N₄-ის ნანომავთულები. ტექნოლოგიური პარამეტრები იგივეა, რაც ნახ. 20-

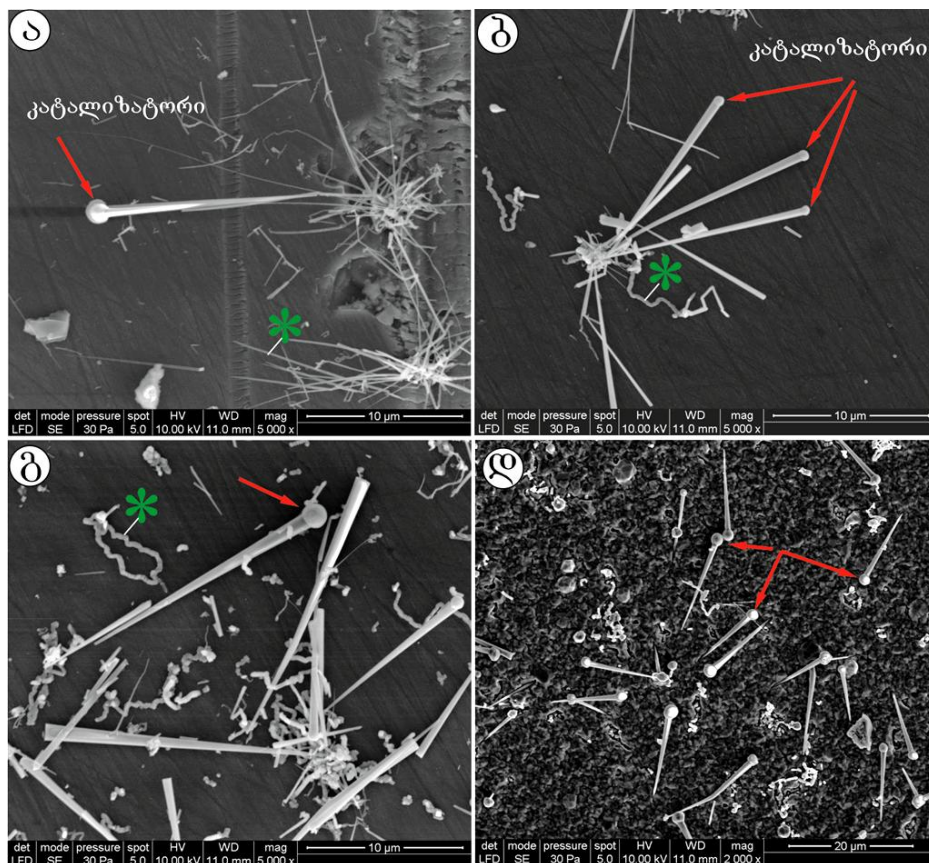
ზე ნაჩვენები ნანომავთულებისთვის, მხოლოდ ამ უკანასკნელ შემთხვევაში ისინი Si-ზეა გაზრდილი. პირველი, რაც მათ აშკარად განასხვავებს წყაროზე გაზრდილი ნანომავთულებისგან, არის მათი კონუსურობის შებრუნებული მიმართულება, ანუ ისინი კატალიზატორის წვეთის მიმართულებით განივრდებიან. კატალიზატორის ზოგიერთი წვეთი ნახაზზე ისრებითაა მითითებული. მეორე განსხვავებაა ნანომავთულთა საკმარისად დიდი ზომები. კატალიზატორის წვეთების დიამეტრები მიკრომეტრების რიგისაა. ნანომავთულთა სიგრძეები ათეულ მიკრომეტრს აჭარბებს, დიამეტრები კი კატალიზატორის მახლობლობაში მიკრომეტრებს უტოლდება, თუმცა მეორე ბოლოში ათეულ ნანომეტრებამდე მცირდება (ასეთ მავთულს უკვე „ნანომავთულს“ ვერ დავარქმევთ, მაგრამ მოხერხებისთვის მათ კვლავ ამ ტერმინით მოვიხსენიებთ). ნახ.3.21დ-ზე ნაჩვენები სურათისთვის წყაროდან აორთქლებული მასალის კონდენსაციისთვის შერჩეული იყო Si-ს არაპოლირებული ზედაპირი, რათა გამოგვეჩვენა ზედაპირის გავლენა ზრდაზე. როგორც ჩანს, არაპოლირებულ, უხემ და პოლირებულ ზედაპირებზე პრაქტიკულად ერთი და იგივე ტიპისა და ზომის ნანომავთულები იზრდება.

ნანომავთულთა კონუსურობა საკმარისად მაღალია და დიამეტრის შემცირება სიგრძის გასწვრივ ყოველ 1 მკმ-ზე 100–130 ნმ-ს შეადგენს, მაშინ როცა წყაროზე გაზრდილი ნანომავთულებისთვის ეს სიდიდე 37 ნმ-ს უდრიდა ყოველ 1 მკმ-ზე.

Si-ზე კონდენსირებული ნანომავთულების კიდევ ერთი განსხვავებაა ზედაპირზე კონუსურ, ოსმ მექანიზმით გაზრდილ ნანომავთულებთან ერთად სხვა ხაზოვანი ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების წარმოქმნა, რაც ნახ. 21-ზე ვარსკვლავებითაა მონიშნული. ასეთი მასალის ანალიზის შესახებ საუბარი ქვემოთ გვექნება.

Si-ზე გაზრდილი ნანომავთულების ტემ ანალიზი გართულებულია მათი დიდი ზომებისა და სისქის გამო, რაც გამორიცხავს ელექტრონული სხივით მათ განჭოლას და ტემ ანალიზს. გრაფიტის ბადეზე ჩამოფხეკილი ნანომავთულების ტემ ანალიზი მოხერხდა მხოლოდ მათი ვიწრო ბოლოებისთვის, რამაც კვლავ დაადასტურა მათი სტრუქტურის $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ -თან შესაბამისობა, თუმცა მიკრომეტრის დიამეტრების მქონე გამყარებული კატალიზატორის წვეთების შესწავლა ტემ მეთოდით შეუძლებელი იყო.

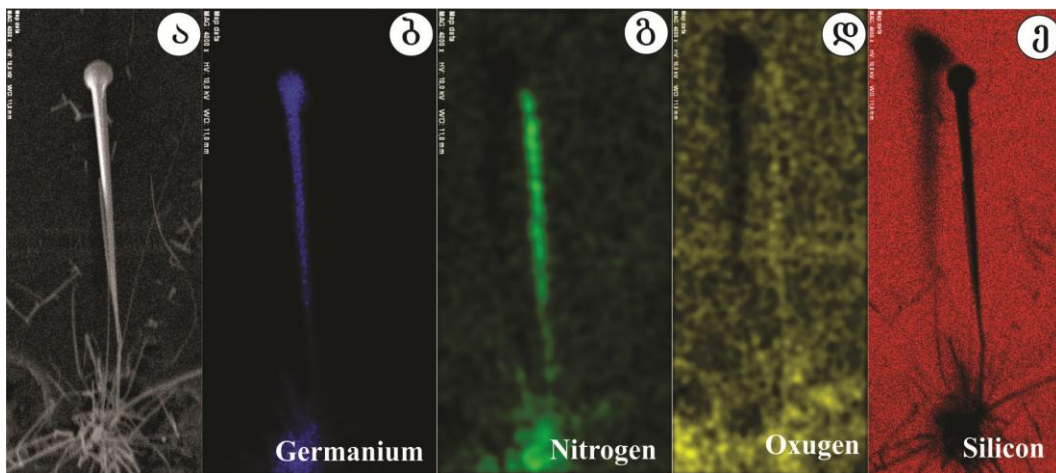
ვინაიდან Si-ს ფუძემდრე 5 მილიმეტრითაა დამორებული 510°C-ზე გახურებული წყაროსგან, ამიტომ მისი ტემპერატურა ნაკლებია და მხოლოდ 490°C-ს შეადგენს. ეს ტემპერატურა გამორიცხავს ნიტრიდის ორთქლი-მყარი



ნახ. 21. Ge-ს წყაროდან 5 მმ მანძილზე მოთავსებულ მონოკრისტალურ, პოლირებულ Si-ს ფუძემდრეზე 510°C -ზე გაზრდილი Ge_3N_4 -ის ნანომავთულები

მეთოდით სინთეზს ნანომავთულთა კედლებზე და ამით გამოწვეულ კონუსურობას, მით უფრო, რომ ასეთ შემთხვევაში კონუსურობას შებრუნებული მიმართულება უნდა ჰქონოდა. კონდენსირებული ნანომავთულების კონუსურობის ერთადერთ მიზეზს წარმოადგენს კატალიზატორის წვეთის დიამეტრის მუდმივი, ინტენსიური მატება ნანომავთულის ზრდის პროცესის მთელი დროის (40–60 წთ) განმავლობაში.

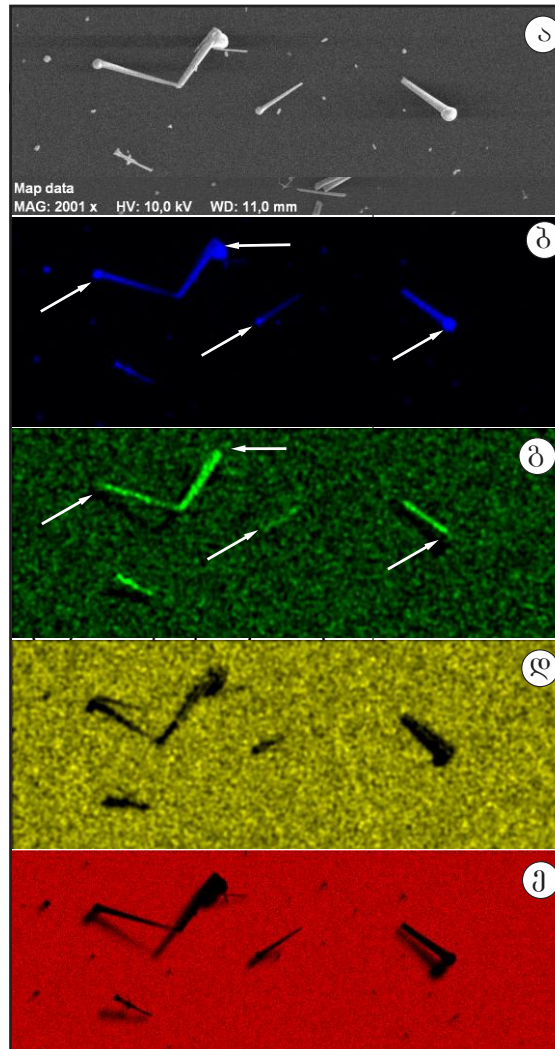
კონდენსირებული ნანომავთულების შემადგენლობის შესასწავლად გამოვიყენეთ მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივების ენერგოდისპერსული ანალიზის მეთოდით ელემენტთა რუკების შედგენა. ნახ.3.22–ზე ნაჩვენებია ნახ.3.21ა–ზე მოყვანილი ნანომავთულების, ხოლო ნახ.3.23–ზე სხვა კონდენსირებულ ნანომავთულთა ელემენტთა რუკები. Ge–ფიქსირდება ნანომავთულსა და კატალიზატორში (ნახ.3.22ბ), ხოლო აზოტი კი მხოლოდ ნანომავთულში. აღსანიშნავია, რომ Si–ს ზედაპირზე აზოტი ასევე არ ფიქსირდება, რაც იმაზე მეტყველებს, რომ აზოტის წინაპროდუქტების ადსორბცია ან ქემოსორბცია ფუძემრეზე რეალურად არ ხორციელდება. ჟანგბადი პრაქტიკულად ადსორბატის სახითაა და ის მთელ ზედაპირზე დაიმზირება.



ნახ.3.22. იმ ნანომავთულების ელემენტთა რუკები რომლებიც ნაჩვენებია ნახ. 21ა–ზე

Si-ზე კონდენსირებული ნანომასალის დეტალურმა ანალიზმა გვიჩვენა, რომ გარდა ოსმ მექანიზმით გაზრდილი ნანომავთულებისა ზედაპირზე გვხვდება სხვა ნანომასალებიც. ნახ. 24-ზე ნაჩვენებია Si-ს ზედაპირზე წარმოქმნილი ხაზოვანი ნანოსტრუქტურა, რომელიც შექმნილია მიახლოებით 1 მკმ სიგრძისა და საშუალოდ 500 ნმ დიამეტრის მოგრძო ელემენტების ხაზოვანი აგლომერაციით. გარდა ამისა, მთელ ზედაპირზე მიმოხეულია ცალკეული ასეთი ნაწილაკები. როგორც ელემენტთა განაწილების რუკები გვიჩვენებს (ნახ.3.24 ბ-ე) ყველა ზედაპირზე არსებული ნაწილაკი თუ ხაზოვანი სტრუქტურა შეიცავს გერმანიუმს, მაგრამ მისი ნიტრიდი დაფიქსირდა მხოლოდ სურათის მარჯვენა დაბლა და მაღლა კუთხეებში სადაც ნიტრიდული ნანომავთულები თეთრი პუნქტირულ ხაზის გასწვრივ გაწვრივებული (ნახ.3.24ბ). ყველა სხვა ელემენტი არ შეიცავს აზოტს ან ჟანგბადს და სავარაუდოდ გერმანიუმით ძალიან გამდიდრებულ ან სუფთა გერმანიუმისგან შედგენილ ნანომასალას წარმოადგენს. ცხადია, რომ გერმანიუმი შეიძლება მოხვედრილიყო Si-ს ფუძემდებელ მხოლოდ წყაროდან GeO მოლეკულების სუბლიმაციისა და ფუძემდებელ მათი კონდენსაციის გზით. წყაროზე ისინი აღდგებიან გერმანიუმამდე ჰიდრაზინის დაშლისას მიღებული წყალბადით, რის შემდეგაც წარმოქმნიან გერმანიუმის ნანომასალას. როგორც ადრე ვუჩვენეთ, წყაროზე ასეთივე გზით მიღებული, მაგრამ ნანომასშტაბური Ge-ს წვეთები კატალიზატორების ფუნქციას ასრულებენ Ge_3N_4 -ის ნანომავთულთა ზრდისას.

ნახ.3.24 ბ-ე გვიჩვენებს, რომ გერმანიუმის შემცველი ნანომასალის გარდა ზედაპირი წარმოადგენს Si-ს მასზე ადსორბირებული ჟანგბადისა და აზოტის ფენით. ვინაიდან ჩვენს პირობებში პრაქტიკულად გამორიცხებულია 500°C -ზე მყარ Si-თან ურთიერთობისას SiO_2 -ის ან Si_3N_4 -ის წარმოქმნა, აგრეთვე Si-ს ინტენსიური სიგნალის გამო, შეგვიძლია ვივარაუდოთ, რომ ჟანგბადი და აზოტი Si-ს ზედაპირზე ფიზიკური ადსორბციის სახითაა წარმოდგენილი.

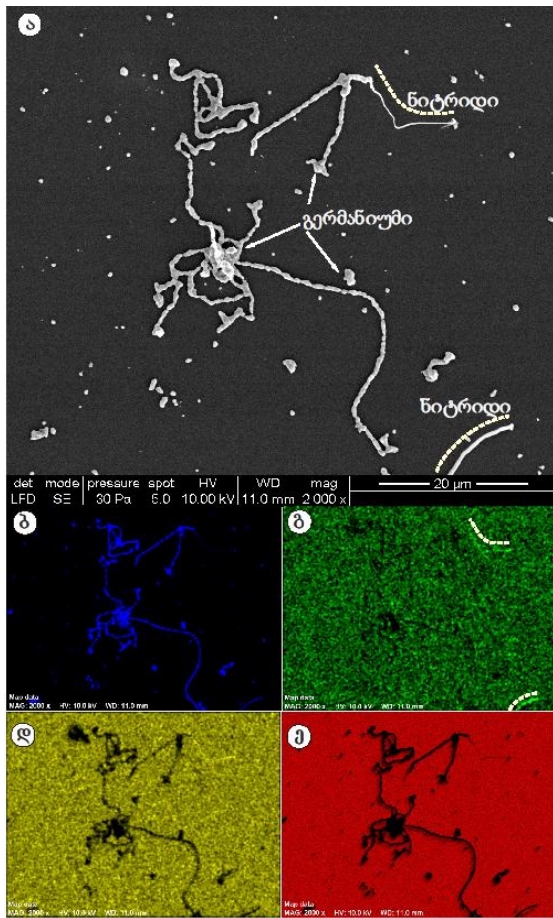


ნახ.3.23 კონდენსირებულ ნანომავთულთა ელემენტთა რუკები მიღებული მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივების ენერგოდისპერსული ანალიზის მეთოდით

იმის და მიუხედავად, რომ GeO მოლეკულები პრაქტიკულად ზედაპირის ყველა წერტილში ეცემიან შედარებით ცივ Si-ს ფუძემზრეს, რაიმე კონდენსირებული თხელი ფირის წარმოქმნა ექსპერიმენტალურად არ ფიქსირდება. ყოველივე ეს ნიშნავს, რომ GeO მოლეკულების Si-ზე ადსორბციისა და აღდგენის შემდეგ მათ გააჩნიათ საკმარისი ენერგია რათა განახორციელონ ზედაპირზე მიგრაცია, იპოვონ თავისუფალი ენერგიის

ლოკალური მინიმუმის წერტილები და წარმოქმნან ნიტრიდი ან Ge-ს კლასტერები და ხაზოვანი ნანოსტრუქტურები.

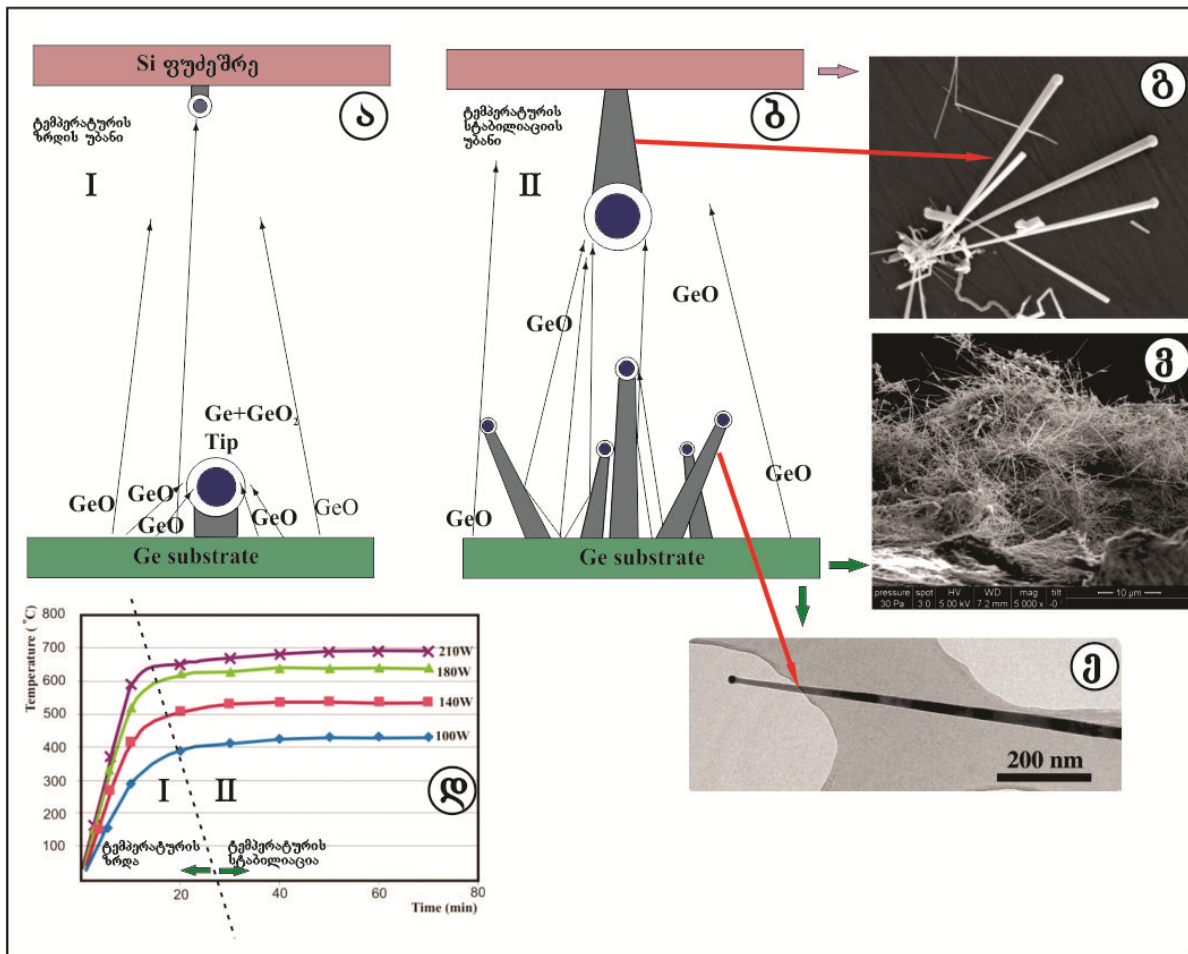
თუმცა ასეთი Ge-ს ნაწილაკებისგან ხაზოვანი სტრუქტურის წარმოქმნის ზუსტი ახსნა არ გაგვაჩნია და ეს ნაშრომის მიზანსაც არ შეადგენდა, მაინც შეგვიძლია გარკვეული ფაქტების კონსტატირება. ნახ.3. 24ა-ზე ნაჩვენები Ge-ს ყველა ხაზოვანი სტრუქტურა სათავეს იღებს შედარებით დიდი კლასტერებისგან. გარდა ამისა, ორი მომდევნო კლასტერი ერთმანეთს უკავშირდება მოგრძო, ელიფსური, ან კონუსური თავებით. აქ მთავარი ფაქტორია დავადგინოთ თუ რა გზითაა კლასტერი წარმოქმნილი მოცემულ



ნახ.3.24. ელემენტების აგლომერაციით Si-ს ზედაპირზე წარმოქმნილი ხაზოვანი ნანოსტრუქტურა

ჯაჭვში: მთელი კლასტერის ზედაპირული დიფუზიით და ჯაჭვის კიდურა წერტილში მიერთებით, თუ კლასტერის მაღალი სიმრუდის მქონე ბოლოში მეორადი ზრდის საშუალებით. კვლევები ამ მექანიზმების გასარკვევად დაგეგმილია და უკვე მიმდინარეობს. რაც შეეხება კონუსურობის სხვადასხვა მიმართულებას წყაროზე და Si-ს ფუძემდრეზე გაზრდილი ნანომავთულებისთვის, ამ მოვლენის ასახსნელად ნახ.3.25-ზე ნაჩვენებია Ge-ს წყაროსა და Si-ს ფუძემდრეზე მიმდინარე პროცესები ნანომავთულთა ზრდის სხვადასხვა ეტაპებზე.

როგორც ზემოთ ვაჩვენეთ (ნახ.3.7 და მისი ანალოგი ნახ.3.25დ) ზრდის პროცესს გააჩნია გარკვეული საწყისი პერიოდი რომლის განმავლობაშიც



ნახ.3.25. ზრდის მიმდინარე ეტაპებზე Ge–ს წყაროსა და Si–ს ფუძემოზრეზე სხვადასხვა მიმართულების კონუსურობის ნანომავთულთა ფორმირება

ტემპერატურა მუდმივად იწევს სანამ ის არ დასტაბილიზირდება (ნახ.3.25დ, არე I). გამახურებელზე მოდებული სიმძლავრის მიხედვით ის შეიძლება 20–დან 12–წუთამდე მერყეობდეს. ფუძემოზრის გახურებისა და სტაბილიზაციის ტემპები რამდენადმე (1–2 წთ, სიმძლავრის შესაბამისად) ჩამორჩება წყაროს

გახურებას. ამდენად ზრდისას ტემპერატურული რეჟიმი შეიძლება პირობითად ორ ნაწილად გავყოთ: ტემპერატურის მუდმივი მატების რეჟიმი (I) და სტაბილური ტემპერატურის რეჟიმი (II).

განვიხილოთ ნანომავთულთა ზრდა ვთქვათ 510°C წყაროს ტემპერატურაზე. ნახ. 3.25 ა–ზე ნაჩვენებია ზრდის საწყისი I ეტაპი. GeO მოლეკულების სუბლიმაცია უკვე 400°C –ზე იწყება [103]. მიახლოებით 480°C –ს მიღწევის შემდეგ იწყება ნანომავთულთა ზრდა ორთქლი სითხე მყარი მეთოდით. პირველად ყალიბდება GeO_x კლასტერები და მათზე წარმოიქმნება Ge –ს კატალიზატორის წვეთი, რომლის აზოტით გადაჯერება იწვევს Ge_3N_4 –ის ნანომავთულის ზრდას. ამ შედარებით დაბალ ტემპერატურაზე GeO მოლეკულების ნაკადი ძირითადად სწორედ წყაროზე მდებარე ნანომავთულთა კატალიზატორებისკენაა მიმართული. გარკვეული დროის შემდეგ ტემპერატურა სტაბილიზირდება და იწყება ზრდის II ეტაპი. წყაროზე ნანომავთულთა ჩანასახების გაჩენა და ნანომავთულთა ზრდა ინტენსიურად მიმდინარეობს. ამასთან სულ უფრო იზრდება წყაროს ტემპერატურა და ის თავის მაქსიმუმს აღწევს. ამ დროისათვის წყაროზე იქმნება ნანომავთულთა ხალიჩა, რომლის სისქეც ათეულ მიკრომეტრებს შეადგენს (ნახ.3.25ვ) და მისი ტემპერატურა თითქმის უტოლდება წყაროსას. ამის გამო ის ეფექტურად ირეკლავს GeO მოლეკულებს წყაროს თავზე მოთავსებული ფუძემშრისკენ. მართლაც თუ GeO მოლეკულის რადიუსს 0.3 ნმ–ს ავიღებთ და წნევას 10 ტორ–ს, მაშინ მისი თავისუფალი განარბენის სიგრძე იქნება 4 მკმ, რაც იმას ნიშნავს, რომ წყაროდან Si –ს ფუძემშრემდე მისვლისას ეს მოლეკულა ათასამდე დაჯახებას განიცდის (ნახ.3.25–ზე ეს დაჯახებები არაა ასახული). ცხადია, რომ GeO –თვის თითქმის 510°C –დე გაცხელებული ხალიჩა ამრეკლავ ეკრანს წარმოადგენს. ასეთი არეკლის შედეგად მცირდება GeO –ს ნაკადი იმ ნანომავთულების კატალიზატორებისკენ, რომლებიც წყაროზე იზრდებიან და შედეგად იზრდება ნაკადი ფუძემშრეზე ზრდადი ნანომავთულებისკენ.

როგორც ადრე აღვნიშნეთ, დროთა განმავლობაში წყაროზე ნანომავთულების ზრდა მცირდება, რაც სწორედ ამ არეკლვისა და ფუძემშრისკენ GeO მოლეკულების ნაკადის გაზრდის შედეგია (სწორედ ამიტომ ვატარებდით ნანომავთულების ზრდას მხოლოდ 45–60 წუთის განმავლობაში). ადრე გავთვალეთ, რომ აზოტის რაოდენობა რეაქტორში სავსებით საკმარისია 0,1 გ Ge_3N_4 -ის მისაღებად, თუმცა რეალურად 5.7×10^{-3} გრამს ვიღებდით წყაროზე. ამის ახსნაც შეიძლება იმით, რომ GeO მოლეკულები ზრდის გარკვეულ ეტაპზე ტოვებენ მას ისე, რომ წყაროზე ნანომავთულთა ზრდაში აღარ მონაწილეობენ. ამავე პირობებში აზოტისშემცველი აიარაღი წინაპროდუქტების კონცენტრაცია კვლავ მაღალია. ისინი კვლავ ადსორბირდებიან წყაროზე გაზრდილი ნანომავთულების კატალიზატორზე, რომლებსაც ახლა GeO მოლეკულებით მომარაგება აღარ აქვთ. აზოტით გადაჯერების შემდეგ კატალიზატორი იძულებულია თავისი შემადგენლობიდან გამოყოს Ge ნიტრიდის სინთეზისა და პრეციპიტაციისთვის. ამრიგად კატალიზატორში მუდმივად მოდის აზოტი, მაგრამ ის Ge -ს მუდმივ დანაკლისს განიცდის და ხარჯავს თავის Ge -ს Ge_3N_4 -ს სინთეზისათვის. შედეგად კატალიზატორის დიამეტრი მუდმივად მცირდება, სანამ ის მთელ თავის Ge -ს არ მოახმარს Ge_3N_4 -ის ნანომავთულის გაზრდას, რის შემდეგაც ზრდა წყდება. კატალიზატორის დიამეტრის შემცირება გამოიწვევს ნანომავთულის დიამეტრის შემცირებას დროის მიხედვით და ისეთ კონუსურობას, როგორიც ნახ.3.25ე-ზეა ნაჩვენები.

საწინააღმდეგო სიტუაცია დაიმზირება Si -ს ფუძემშრეზე, სადაც GeO -ს ნაკადი ჯერ იზრდება და ტემპერატურის სტაბილიზაციის შემდეგ კი საკმარისად მაღალია. ამ შემთხვევაში კატალიზატორის წვეთი მუდმივად იზრდება და „გიგანტურ“, ერთეული მიკრონების ზომებსაც კი აღწევს. ამის შესაბამისად დაიმზირება შებრუნებული მიმართულების კონუსურობა, რაც ნახ.3.25გ-ზეა ასახული. ცხადია, რომ ფუძემშრეზე ნანომავთულის ზრდის სიჩქარე აშკარად ჩამორჩება კატალიზატორში Ge -ს მოსვლის სიჩქარეს,

წინააღმდეგ შემთხვევაში გაიზრდებოდა საწინააღმდეგო კონუსურობის ანდა ნაკადის სიდიდის შესაბამისი პროფილის ნანომავთული, მაშინ როცა Si-ზე გაზრდილ ნანომავთულებს უწყვეტი და განშლადი კონუსურობა ახასიათებთ. ფუძემრეზე მოსული GeO-ს ნაკადი იმდენად დიდია, რომ მათი ნაწილი აღდგენის შემდეგ ნანომავთულთა მასის თითქმის თანაფარდ Ge-ს ნაწილაკებსა და ნანოსტრუქტურებს წარმოქმნის.

Si-ზე ნანომავთულები იზრდებიან ფუძემრის პერპენდიკულარუკლად და მას ერთ, ზრდის საწყის წერტილში ეხებიან. დიდი მასის დაგროვების შემდეგ ისინი ტყდებიან, და გრავიტაციული ძალის მიუხედავად, აღმავალ აირთა ნაკადის მიმართულებით ეცემიან ფუძემრეზე (ზოგადად ნანოსამყაროში გრავიტაციული ძალები თითქმის ყოველთვის უგულვებელყოფილია. მაკროსაყაროშიც კი ათეული მიკრომეტრების ზომის მტვერი ოთახში კონვექციის ძალებით ადვილად ადის ჭერისკენ, ან თუნდაც სითხეში ბროუნის მოძრაობა გავიხსენოთ). ზოგ შემთხვევაში დაცემისას კატალიზატორის წვეთები ნანომავთულებს შორდებიან და ასეთი უკატალიზატორო კონუსურ ნანომავთიულთა მაგალითები ნახ.3.21გ-ზე ნათლად ჩანან.

აღსანიშნავია, რომ წყაროზე Ge₃N₄-ის ნანომავთულების ზრდა ოსმ მექანიზმით დაიშორება ჰიდრაზინში 480– 510°C-ზე გამოწვისას. უფრო მაღალ ტემპურატურებზე ზრდის მექანიზმი იცვლება.

3.5 ნანომავთულთა ზრდა ორთქლი-მყარი მეთოდით

ნანომავთულების ზრდის ერთ-ერთ გავრცელებულ მეთოდს წარმოადგენს ზრდა ორთქლი-მყარი მეთოდით. ოსმ მექანიზმთან შედარებით ეს მეთოდი მეტ ენერგეტიკულ დანახარჯებს მოითხოვს, რადგან უფრო

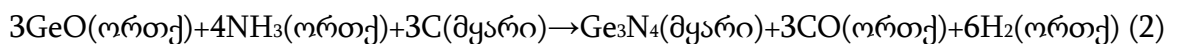
მაღალი აქტივაციის ენერგიით ხასიათდება. რეაქცია აირად წინაპროდუქტებს შორის უშუალოდ ნანომავთულის ზრდის ფრონტზე მიმდინარეობს.

თუ წყაროს ტემპერატურა 510°C–ს აჭარბებს, მაშინ ენერგია უკვე საკმარისი ხდება, რათა Ge_3N_4 უკვე აზოტისა და გერმანიუმის წინაპროდუქტებიდან ორთქლის ფაზიდან ზედაპირზე პირდაპირი სინთეზით მოხდეს. ნანომავთულთა ზრდის ასეთ მეთოდს ზოგადად ორთქლი–მყარი (Vapor-Solid) ეწოდება. მაგრამ, თუ ერთ–ერთი წინაპროდუქტი ჟანგეულია, მაშინ მას ჟანგბადის დახმარებით ზრდას უწოდებენ (Oxide Assisted Growth OAG). აღნიშნული მეთოდის დეტალები [125]–შია განხილული.

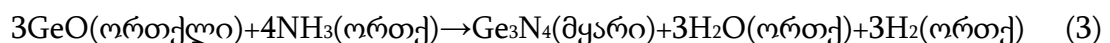
ნანოსტრუქტურული Ge_3N_4 –ის მიღების ლიტერატურაში არსებულ ორ პუბლიკაციაში ნიტრიდი სწორედ ასეთი გზით იყო მიღებული [126, 127]. ავტორები იყენებდნენ ე.წ. კარბოთერმალურ მეთოდს, სადაც ფხვნილების სახით აღებული Ge, SiO_2 , C და GeO_2 –ის ფხვნილი ხურდებიან 850°C –დე ამიაკის ნაკადში. პირველ ეტაპზე ღებულობენ GeO –ს ორთქლს რეაქციით:



შემდეგ ხდება ჩანასახის წარმოქმნა რეაქციით:

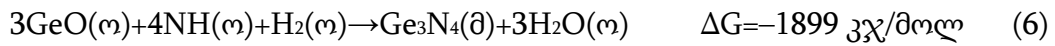
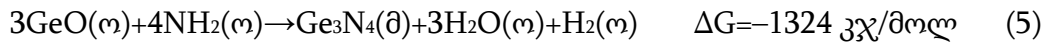
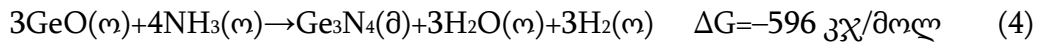


შემდგომ ეტაპზე ხორციელდება ჩანასახზე ორთქლის ფაზიდან ზრდა რეაქციით:



როგორც ვხედავთ აღნიშნულ ტექნოლოგიაში გერმანიუმის გადამტანი აქროლადი GeO მიიღება მყარი–მყარი რეაქციით (1) სილიციუმის ორჟანგთან

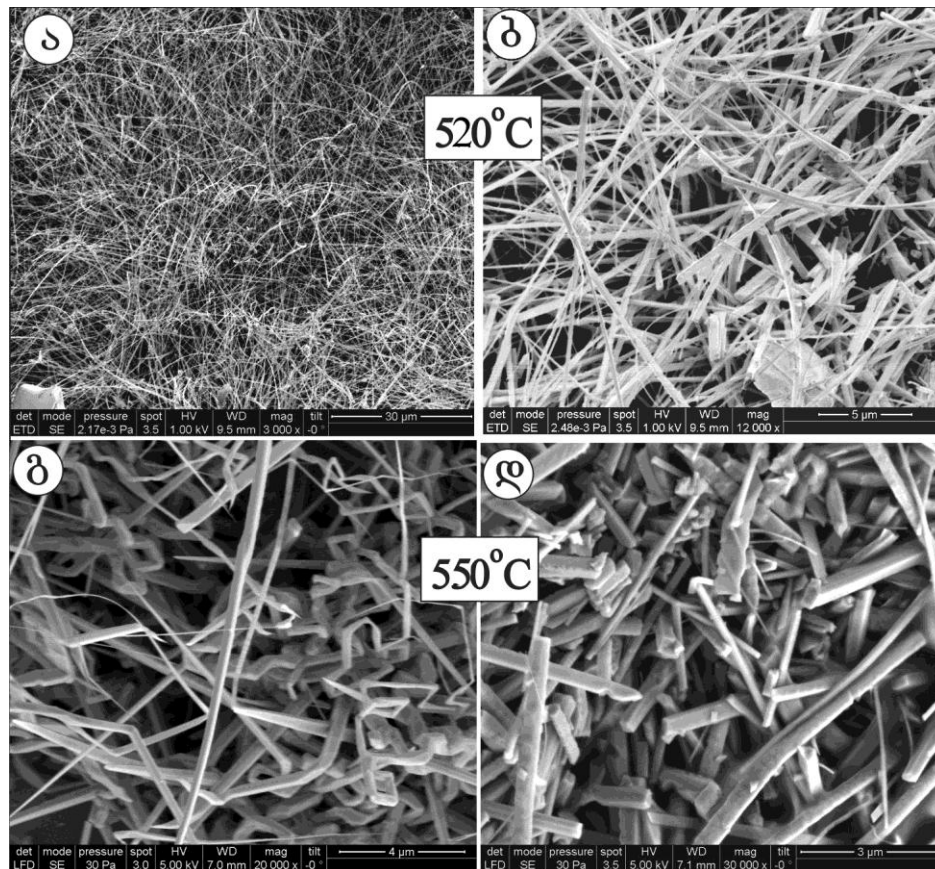
ურთიერთქმედებით, ხოლო ჩვენთან წყლის ორთქლთან ურთიერთობით, რაც ცხადია გაცილებით ინტენსიურად მიმდინარეობს. (2) რეაქციით Ge_3N_4 -ის მიღება ხდება ნახშირის ნაწილაკის ზედაპირზე, ჩვენს შემთხვევაში კი Ge_3N_4 -ის ჩანასახი GeO_x კლასტერზე ჩნდება და შემდეგ აგრძელებს ზრდას ორთქლი-მყარი მეთოდით. რეაქცია (3) სავარაუდოდ ჩვენს პროცესშიაც მიმდინარეობს, რადგან ჰიდრაზინის დაშლის ერთ-ერთ საბოლოო პროდუქტს სწორედ NH_3 წარმოადგენს. მეორე მხრივ დაშლისას მიიღება ამიაკთან შედარებით გაცილებით აქტიური რადიკალები NH და NH_2 (იხ. ნახ.10), რომლებსაც ადვილად შეუძლიათ ნიტრიდის წარმოქმნა. შედარებისთვის მოვიყვანთ Ge და NH_3 , NH_2 , NH -დან Ge_3N_4 -ის მიღებისას გიბსის ენერჯის ცვლილებებს 500°C -ზე:



მოყვანილი სამი რეაქციის ანალიზი ნათლად გვიჩვენებს, რომ თუ ჩვენს რეაქციებში მართლაც მონაწილეობენ NH და NH_2 მაშინ თერმოდინამიკურად ძალზე მომგებიანი (5) და (6) რეაქციების შედეგად უნდა შემცირდეს სინთეზის ტემპერატურა, რაც რეალურადაც დაიმზირება. მართლაც, [128, 129] ნაშრომებში სინთეზი 850°C -ზე ხდება, ხოლო ჩვენს შემთხვევაში კი ნიტრიდის წარმოქმნა ორთქლის ფაზიდან უკვე 520°C ზე დაიმზირება, რაც 330°C -ით ნაკლებია ლიტერატურულ მონაცემებთან შედარებით. ყოველივე ეს ასაბუთებს ჰიდრაზინის მაღალ აქტიურობას და მის დაშლის პროდუქტების – NH და NH_2 -ის რეაქციებში მონაწილეობას. რეაქციებში წარმოქმნილი წყალი ისევ წყაროსთან ურთიერთქმედებასა და აქროლადი GeO მოლეკულების წარმოქმნას ემსახურება. ჩვენი ტექნოლოგიის შედარება Ge_3N_4 -ის ნაწილის მიღების ლიტერატურაში არსებულ ორ პუბლიკაციასთან [128,

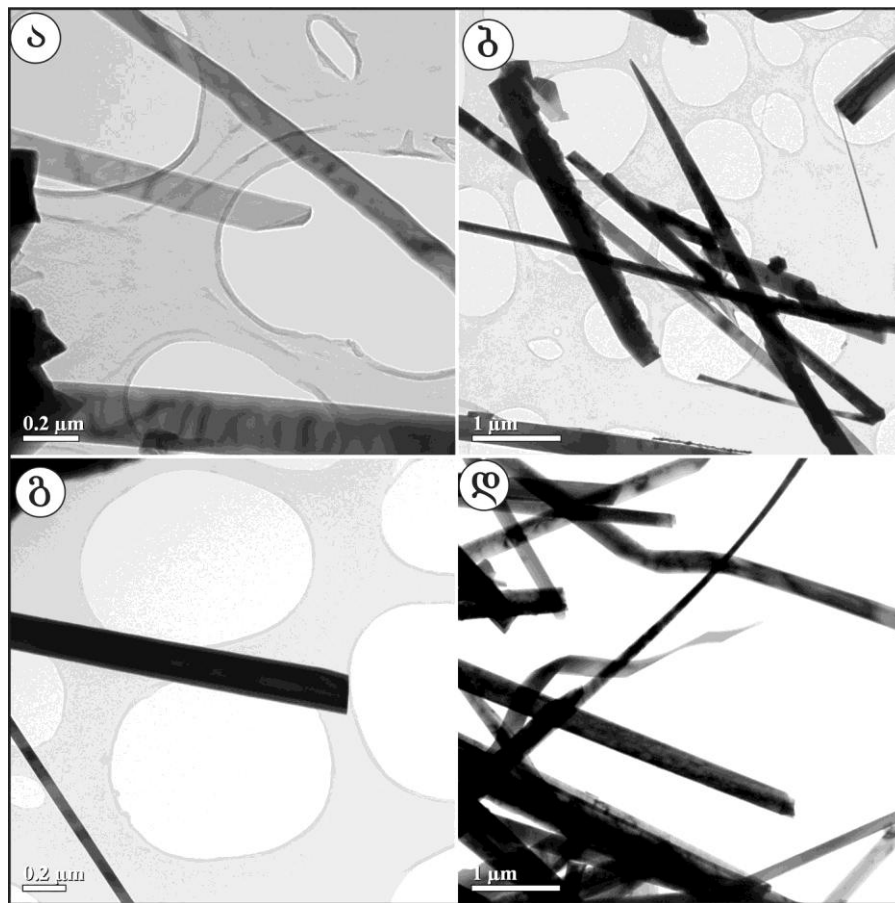
129] საშუალებას გვაძლევს გამოვყოთ ჩვენი ტექნოლოგიის კიდევ ერთი ნიუანსი, კერძოდ კი ის, რომ პროცესი ჩვენთან სტატიკური ვაკუუმის პირობებში მიმდინარეობს, მაშინ როცა [128, 129]–ში ის ამიაკის უწყვეტი ნაკადის თანხლებით მიიღება 2 საათიანი პროცესის განმავლობაში.

ნახ.3.26–ზე ნაჩვენებია Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების რემ სურათები. ნანომავთულები სინთეზირებული იყო 520°C (ა,ბ) და 550°C (გ,დ) ტემპერატურებზე 1 სთ–ის განმავლობაში. არცერთ ნანომავთულს არ გააჩნია თავზე კატალიზატორის წვეთი რაც იმას მიუთითებს, რომ მათი ზრდა ორთქლი–მყარი მეთოდით მიმდინარეობს. აშკარად ჩანს აგრეთვე ზრდის



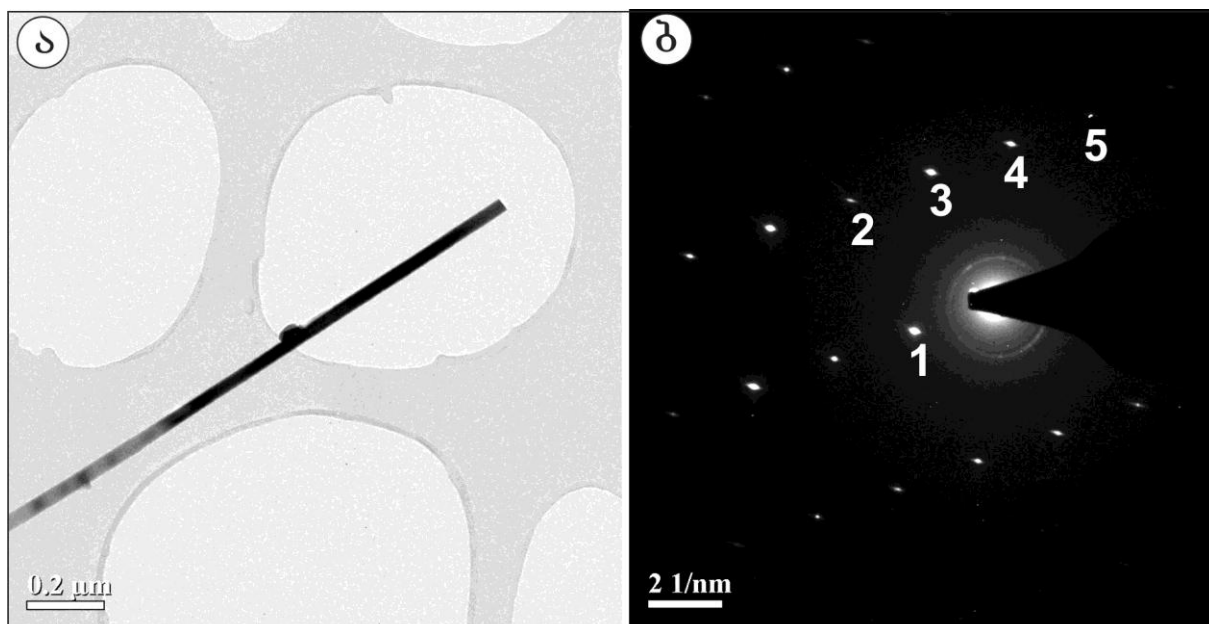
ნახ.3.26 Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების რემ სურათები, სინთეზირებული 520°C (ა,ბ) და 550°C (გ,დ) ტემპერატურებზე 1 სთ–ის განმავლობაში.

ტემპერატურის გავლენა ნანომავთულთა მორფოლოგიაზე, რადგან 520°C –ზე გაზრდილ ნანომავთულებს სარტყელის ფორმა აქვთ გაწელილი მართკუთხედის კვეთით (Nanobelts), მაშინ როცა 550°C –ზე ისინი ფასეტირებულ, სხვადასხვა კვეთის ნანომასალას წარმოადგენენ. ორთქლი-მყარი მეთოდით გაზრდილ ყველა ნანოსტრუქტურას მიუხედავად მათი კვეთისა ნანოსარტყელის სახელით მოვიხსენიებთ. ნანომავთულთა ზომისა და ფორმის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესახებ ქვემოთ გვეყენება საუბარი.



ნახ.3.27 520°C-ზე გაზრდილ ნანოსარტყელთა ტემ სურათები

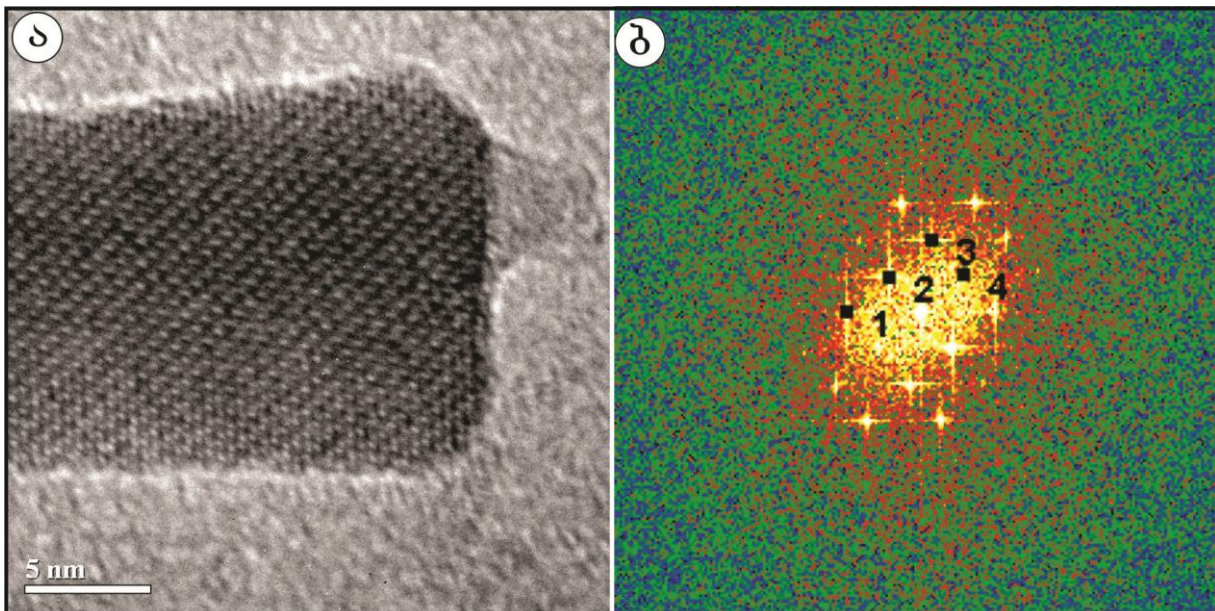
ნანოსარტყელთა სტრუქტურისა და ზრდის მიმართულების შესასწავლად გამოვიყენეთ ტემ მეთოდი და სურათები ნახ.3.27–ზეა წარმოდგენილი. მათი უმრავლესობა საკმაოდ თხელია და ადვილად განიჭოლება ელექტრონთა სხივით რაც ნახაზზე სარტყელების გამჭვირვალობაში იჩენს თავს და მათ მიღმა აშკარად ჩანს გრაფიტის ბადის კიდეები. მუქი და ბაცი უბნების მონაცვლეობა მათი სიგრძის მიხედვით ასახავს არა მათი სისქის უთანაბრობას, არამედ კონტრასტის ცვლილებას, გამოწვეულს გადახრისა და გაღუნვისას მათში აღძრულ დამაბულობის ძალებით და, როგორც წესი, დაიმზირება ნანოსარტყელების ტემ ანალიზისას.



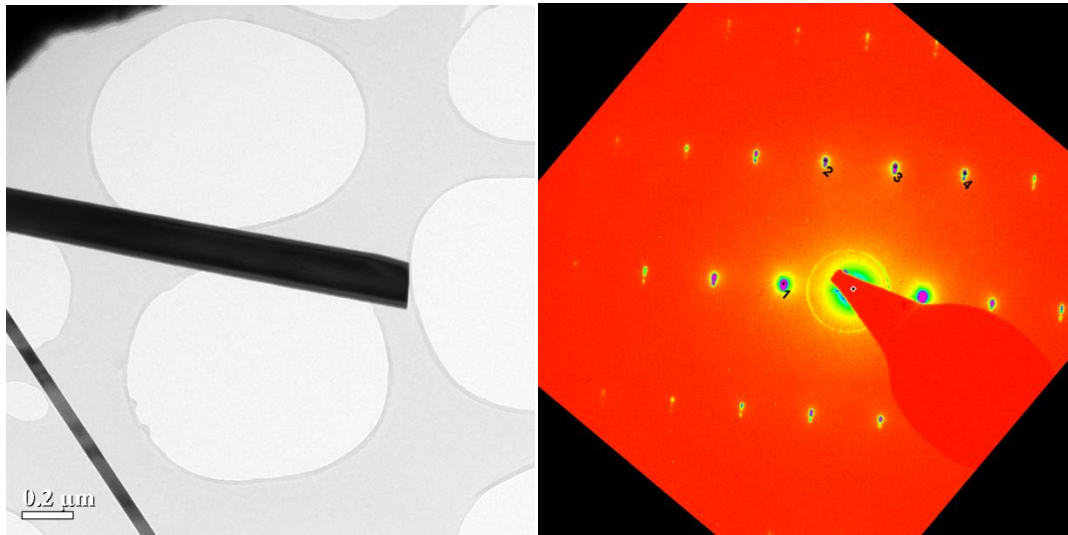
ნახ.3.28 ნანოსარტყელის ტემ და მისი შესაბამისი ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები.

წერტილის N ნახ.3.28ბ-ზე	სიბრტყეთაშორის მანძილი, D ნმ	კუთხე „1“ წერტი- ლის მიმართ, გრად	სიბრტყის ინდექსი
1	0.44	0	(01-1)
2	0.21	54,7	(3-31)
3	0,2571	83,3	(2-30)
4	0.234	115,4	(-1-3-1)
5	0.177	136,8	(0-3-2)

ნახ.3.28-3.30-ზე ნაჩვენებია სამი სხვადასხვა ნანოსარტყელის ტემ სურათები და მათი შესაბამისი ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები. ყველა მათგანი გამოირჩევა მაღალი სტრუქტურული სრულყოფით. სიბრტყეთაშორისი მანძილები შეესაბამებიან $\alpha\text{-Ge}_3\text{N}_4$ -ის მანძილებს. ყველა ნანომავთული, ისე როგორც ოსმ მეთოდი გაზრდილი მავთულები იზრდება (01-1) სიბრტყის პერპენდიკულარული მიმართულებით, მიუხედავად მათი ზრდის მეთოდისა და მორფოლოგიისა.



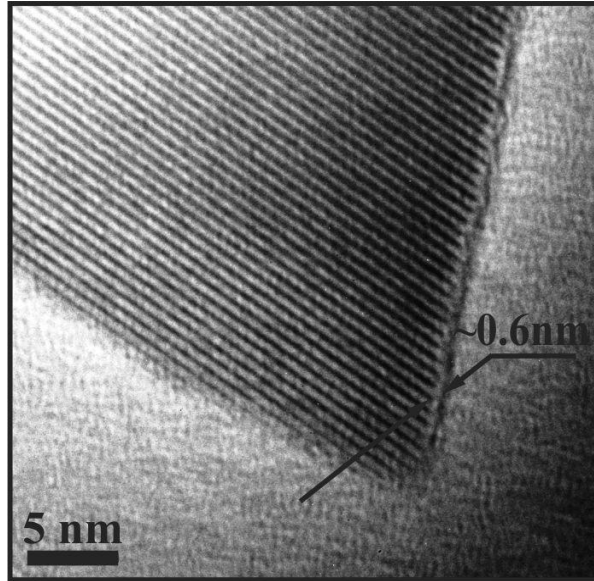
ნახ. 3.29 სრულყოფილი სტრუქტურის მქონე ნანოსარტყელის ტემ და ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები. ზონის ღერძი [100].



ნახ. 3.30. სრულყოფილი სტრუქტურის მქონე ნანოსარტყელის ტემ და მისი შესაბამისი ელექტრონთა დიფრაქციის სურათები. ზონის ღერძი [411].

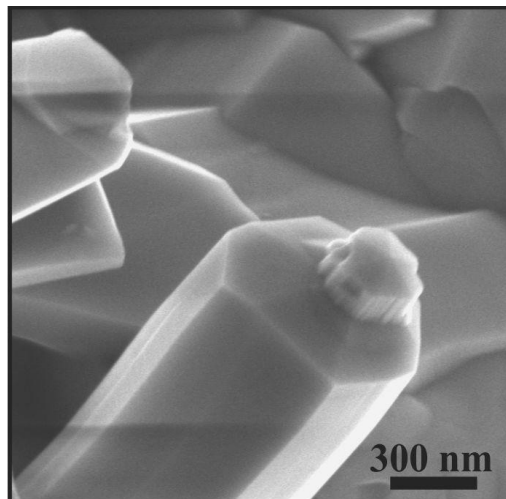
ნანოსარტყელების სიგრძე ათეულ მიკრომეტრს აღწევს, ხოლო მათი მინიმალური სისქე, რომელიც ჩვენს კვლევებში დაფიქსირდა, შედაგენს 0.6 ნმ-ს და ასეთი ნანოსარტყელის ტემ სურათი ნაჩვენებია ნახ.3.31–ზე. მისი სისქე საშუალოდ ორი ატომური ფენის ტოლია. ასეთი ორფენიანი ნანომავთულის მიღება არატრივიალურია, რადგან ჯერ მხოლოდ გრაფენის, ბორის ნიტრიდისა და ზოგიერთი სხვა ფენებისთვისაა მიღწეული ასეთი მცირე სისქეები.

აღსანიშნავია, რომ 510–520°C ტემპერატურულ ინტერვალში მიღებულ ფირებში შეინიშნება ნანომავთულთა ერთდროული ზრდა როგორც ოსმ–ისე ორთქლი–მყარი მექანიზმებით, რაც სავარაუდოდ წყაროს ზედაპირზე წარმოქმნილი ლოკალური თერმული ფლუქტუაციებით უნდა აიხსნას. 540°C – ს ზევით გაზრდილი ნანოსარტყელების უმეტესობა ფასეტირებული იყო და მათ სხვადასხვაგვარი განივკვეთები ჰქონდათ დაწყებული სამკუთხადან ექვსკუთხედით დამთავრებული. ნახ.3.32–ზე ნაჩვენებია ექვსკუთხედის კვეთის მქონე Ge_3N_4 -ის ნანოსტრუქტურა, რომლის კვეთაზეც მეორადი ზრდის მეშვეობით წარმოქმნილი ახალი ნანოსტრუქტურა იზრდება.



ნახ.3.31. 0.6 ნმ–ს სისქის ნანოსართყელის ტემ სურათი.

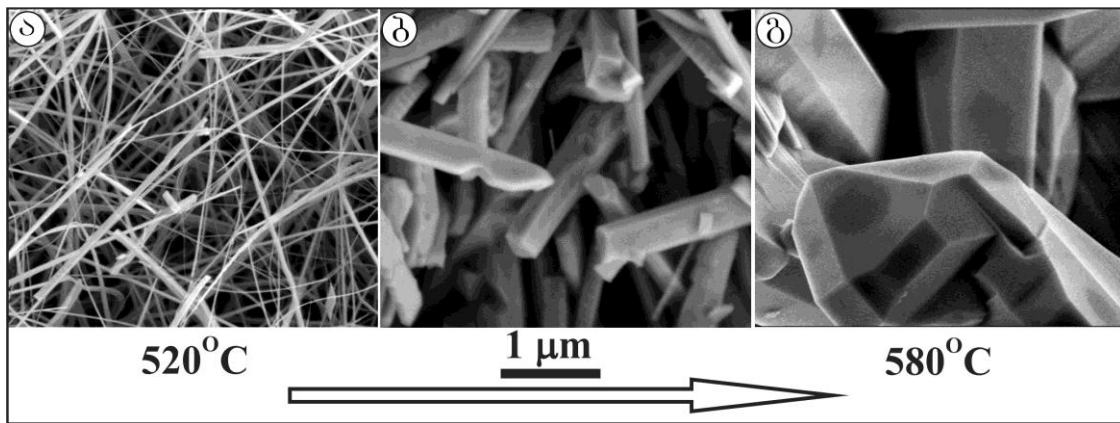
ნახ.3.33–ზე ნაჩვენებია ნანოსართყელების მორფოლოგიისა და ზომების დამოკიდებულება ზრდის ტემპურატურაზე. 520°C –ზე გაზრდილი ნანომავთულები მართლაც ნანოზომის კვეთებით ხასიათდებიან, მაშინ როცა



ნახ. 3.32 ექვსკუთხედის კვეთის მქონე Ge_3N_4 -ის ნანოსტრუქტურა.

580°C –ზე მიიღება რამოდენიმე მიკრომეტრის დიამეტრების მქონე მსხვილი Ge₃N₄-ის მონოკრისტალური ბლოკები (ნახ.3.33.გ). ეს უკანასკნელი წარმოადგენს წაგრძელებულ არაწესიერ პრიზმას რომელიც თავდება დამახინჯებული ჰექსაგონალური პირამიდით. კრისტალის ასეთი სახე კარგად აღიწერება ლიტერატურაში ცნობილი [128] აციკულარული და დაშნისმაგვარი ჰექსაგონალური ჰაბიტუსით (acicular and blade like hexagonal habits), რომელიც ახასიათებთ წონასწორობის პირობებში გაზრდილ, მინიმალური საერთო ზედაპირული თავისუფალი ენერჯის მქონე ჰექსაგონალურ კრისტალებს, რომელთაც α-Ge₃N₄-იც მიეკუთვნება.

როგორც აღვნიშნეთ ტემ მეთოდით გაანალიზებულ ყველა ნანოსტრუქტურას მათი ზრდის მეთოდის მიუხედავად გააჩნდა α-Ge₃N₄-ის სტრუქტურა. თეორიული მონაცემებით Ge₃N₄-ს შეიძლება ჰქონდეს 5 ტიპის სტრუქტურა: α, β, γ, ფსევდოკუბური და გრაფიტის მსგავსი [129]. α და β ფაზების წარმოქმნა თერმოდინამიკური თვალსაზრისით, ენერგეტიკულად უფრო მომგებიანია ვიდრე სხვა ფაზების ჩამოყალიბება (γ ფაზა ეგზოტიკურია



ნახ. 3.33. ნანოსარტყელების მორფოლოგიისა და ზომების დამოკიდებულება ზრდის ტემპპერატურაზე.

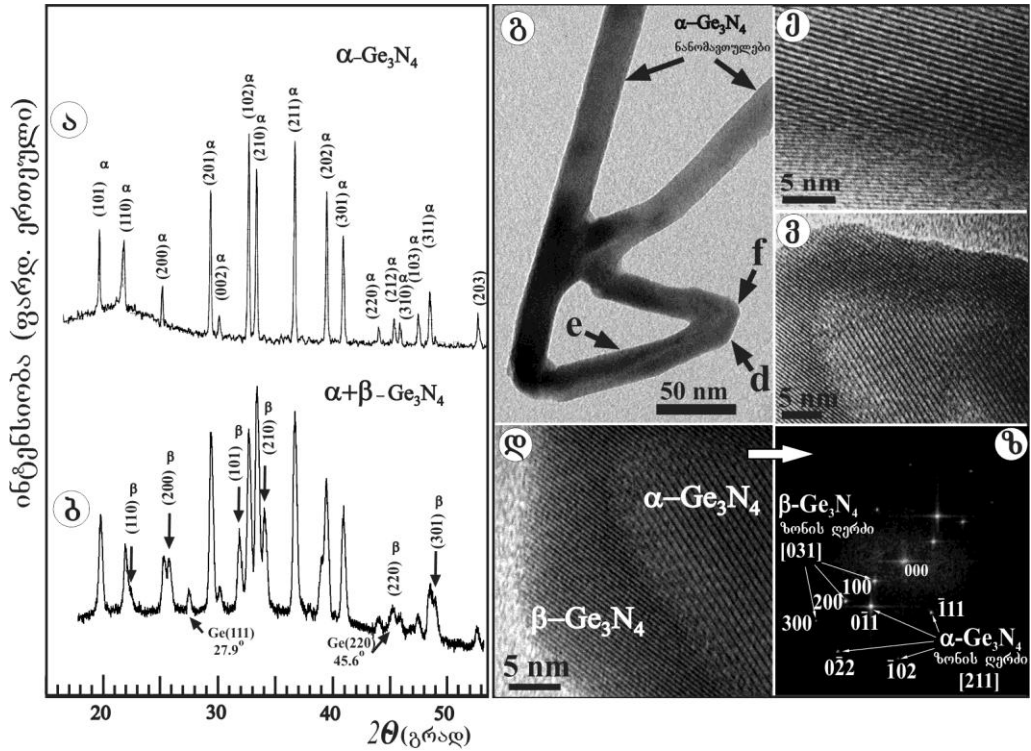
და ის მხოლოდ ძალზე მაღალი წნევის დახმარებით მიიღება). სრული თავისუფალი ენერჯების სხვაობა β- და γ-Ge₃N₄-ს შორის საკმაოდ დიდია და

ის 0.27 ევ-ს შეადგენს ყოველ სტრუქტურულ ერთეულზე. მაგრამ β - და α - Ge_3N_4 -ის შედარება გვიჩვენებს, რომ მათ შორის სხვაობა მეტად მცირეა და ის მხოლოდ 0,006 ევ-ს შეადგენს სტრუქტურულ ერთეულზე [130, 131]. სწორედ ამ მცირე განსხვავების გამო ითვლება β - Ge_3N_4 უფრო სტაბილურად ვიდრე α - Ge_3N_4 , თუმცა სტრუქტურის ასეთ ტრანსფორმაციას მხოლოდ უმნიშვნელო ენერგეტიკული ცვლილება მოჰყვება. ჩვენს ექსპერიმენტებში უპირატესად α - Ge_3N_4 -ის ნანოსტრუქტურების მიღება შეიძლება ავხსნათ კრისტალიზაციისას ემპირული ოსტვალდის ეტაპების კანონით (Ostwald's rule of stages), რომლის მიხედვითაც აირიდან ან სითხიდან პრეციპიტაციისას, პირველი ჩამოყალიბებული ფაზა შეიძლება იყოს უფრო არასტაბილური პოლიმორფი [128]. ეს შეიძლება მოხდეს კინეტიკური ფაქტორებიდან გამომდინარე, ანუ გამოწვეული იყოს მაღალი ჩანასახთა წარმოქმნის ან ზრდის სიჩქარეებით, რადგან არაწონასწორულ პირობებში პრეციპიტაციისას კინეტიკური ფაქტორები ხშირად უფრო მნიშვნელოვანნი არიან, ვიდრე თერმოდინამიკური ფაქტორები. უნდა აღვნიშნოთ, რომ ლიტერატურაში Ge_3N_4 -ის ნანოსტრუქტურების გაზრდასთან დაკავშირებულ ორ ნაშრომში [128, 129], სადაც ზრდა 850°C -ზე მიმდინარეობდა, ერთში მიიღეს მხოლოდ α - Ge_3N_4 -ის ნანომავთულები [127], ხოლო მეორეში α - და β - Ge_3N_4 -ის ნანოსარტყელები [128]. ეს მონაცემები ადასტურებენ α - Ge_3N_4 -ის სტაბილურობას მაღალ ტემპერატურებზე. ჩვენს შემთხვევაში ტემპერატურა 300°C -ით ნაკლები იყო, რაც გამორიცხავს რაიმე ფაზურ გარდაქმნას Ge_3N_4 -ში. ვვარაუდობთ, რომ როგორც კი გაჩნდება პირველი მყარი Ge_3N_4 გამლღვალ კატალიზატორიდან ოსმ პროცესში, ან Ge ან GeO_x კლასტერზე ორთქლი-მყარი ზრდისას, მისი შემდგომი ზრდა ხორციელდება როგორც თანამიმდევრული ეპიტაქსიური პროცესი სითხის ან ორთქლის ფაზიდან, რის შედეგადაც შენარჩუნდება პირველად წარმოქმნილი α - Ge_3N_4 -ის სტრუქტურა და ნანომავთულიც ამ

სტრუქტურით ყალიბდება. ამის მიუხედავად ნანომავთულების ზრდისას ჩვენ მაინც დავაფიქსირეთ β - Ge_3N_4 -ის კვალი, რაზეც ქვემოთ ვილაპარაკებთ.

როგორც აღვნიშნეთ, წყაროდან ჩამოფხეკილი 30-ზე მეტი ნანომავთულის ტემ ანალიზის მიხედვით ისინი α - Ge_3N_4 -ს წარმოადგენენ. იგივე სტრუქტურის წარმოქმნა დაფიქსირდა წყაროდან ჩამოფხეკილი ნანომავთულთა ფხვნილის რენტგენოფაზური ანალიზით, როგორც ეს ნახ.3.34ა-ზეა ნაჩვენები. მაგრამ, თუ რენტგენურ ანალიზს ჩავატარებდით Ge-ს წყაროზე მყოფ ნანომავთულებზე, მაშინ რენტგენულ სპექტრში ჩნდებოდა β - Ge_3N_4 -ის შესაბამისი მცირე პიკები, რომლებიც შეიმჩნეოდნენ წყაროდან მოსულ ალმასის ტიპის Ge-ის პიკებთან ერთად (ნახ.3.34ბ). ასეთივე სიტუაცია დაიმზირებოდა Ge_3N_4 -ის სტრუქტურული ანალოგის Si_3N_4 -ის ნანომავთულებისთვისაც, როცა ჩამოფხეკილ ნანომავთულებში მხოლოდ α -ფაზა ფიქსირდებოდა, ხოლო წყაროზე კი ორივე ფაზა [132], სამწუხაროდ ავტორებმა ეს ფაქტი აუხსნელად დატოვეს. აღნიშნულის ასახსნელად ჩატარდა დამატებითი ტემ გამოკვლევა, რომელშიაც შევისწავლეთ ის ფესვები, საიდანაც ნანომავთულები იზრდებოდა ჩანასახის წარმოქმნის შემდეგ. ასეთი ფესვები კარგად ჩანს ნახ.3.11 და 3.12-ზე. ერთი ასეთი ფესვის ტემ სურათი ნაჩვენებია ნახ. 3.34გ-ზე. ის შედგება შეკრული „მარყუჟისგან“ და ორი მაღლა მიმართული α - Ge_3N_4 -ის ნანომავთულის „ტოტისგან“. მარყუჟი თავდაპირველად GeO_x კლასტერზე იყო მიმაგრებული და მისი “d” დან “f”მდე მონიშნული წერტილები გავანალიზეთ ატომარული გარჩევისუნარიანობის ტემ მეთოდით. ნახ.3.34დ,ე,ვ-ზე სწორედ ამ წერტილების ტემ სურათებია აღბეჭდილი. როგორც ტემ სურათები გვიჩვენებენ მარყუჟი შედგება ორი განსხვავებული ფაზისგან, რომლებიც თანაარსებობენ მხოლოდ ჩანასახთან ახლო ფესვებში. ტემ გამოსახულებებზე აშკარად ფიქსირდება ამ ორი ფაზის შესაბამისი სიბრტყეები და მათ შორის შექმნილი საზღვრები. ნახ.3.34დ-ზე ნაჩვენები ორფაზიანი უბნის სწრაფი

ფურიე გარდაქმნის სურათი მოყვანილია ნახ.3.34ზ-ზე. მისი მეშვეობით გავთვალეთ სიბრტყეთაშორის მანძილები და დავადგინეთ, რომ ფესვებში მართლაც თანაარსებობს α - Ge_3N_4 და β - Ge_3N_4 -ის ფაზები. ამის საწინააღმდეგოდ, უკვე გაზრდილ ნანომავთულთა „ტოტებში“ ფიქსირდება მხოლოდ მონოკრისტალური α - Ge_3N_4 -ის ფაზა. ეტყობა GeO_x კლასტერზე



ნახ.3.34. Ge_3N_4 -ის ნანომავთულთა ფხვნილის რენტგენოფაზური ანალიზი, ტემ და დიფრაქციული სურათები

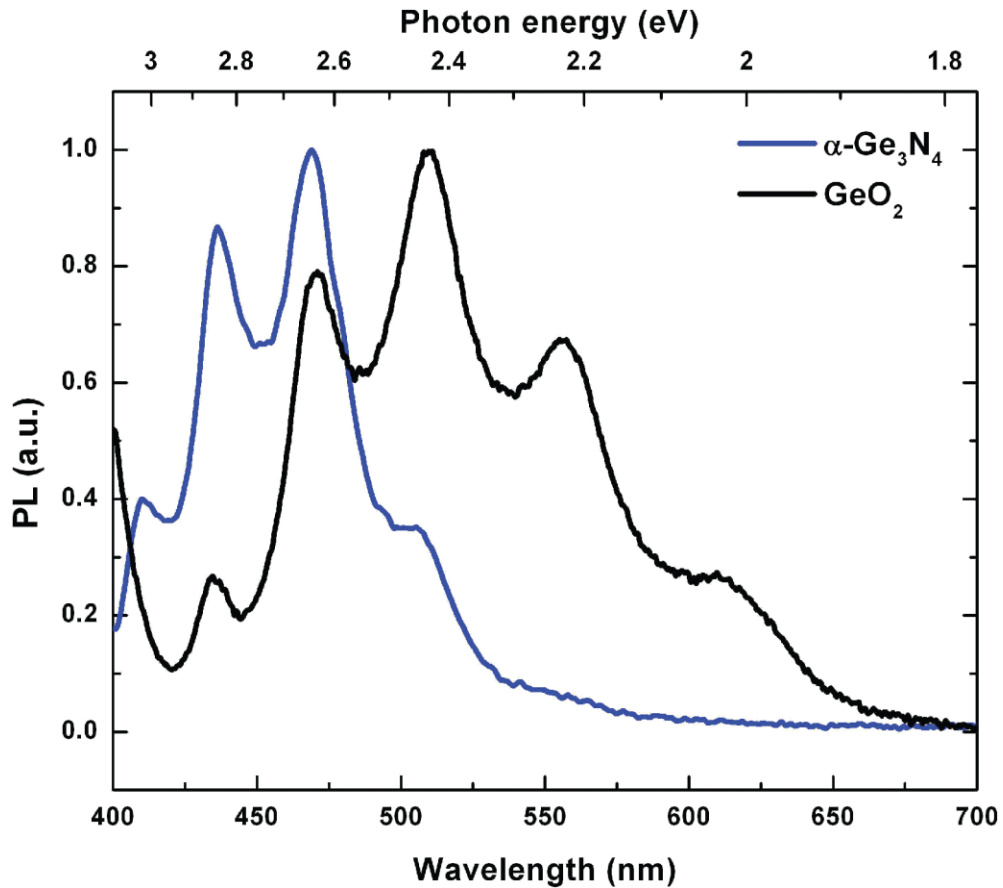
ნიტრიდის ჩანასახების გაჩენისას ფორმირდება ორივე ფაზა, მაგრამ ზრდისუნარიანია მხოლოდ α - Ge_3N_4 -ის ფაზა. სავარაუდოა, რომ β - Ge_3N_4 -ის ფაზის კვალი არა მარტო ნანომავთულების ფესვებში, არამედ Ge -ს წყაროზე წარმოქმნილი GeO_x -კლასტერების ზედაპირზეც არსებობდეს.

3.6 გერმანიუმის ნიტრიდის ნანომავთულების ფოტოლუმინესცენცია და სტრუქტურული დეფექტები

ცნობილია, რომ ნანომასალებში ხშირად მჟღავნდება ისეთი თვისებები, რომლებიც მაკროზომების ამ მასალებს არ გააჩნიათ. მოცულობით, კრისტალურ გერმანიუმის ნიტრიდს ან გერმანიუმს ფოტოლუმინესცენციის უნარი არ გააჩნიათ, რადგან ხასიათდებიან არაპირდაპირი ზონებით, რის გამოც აღზნებული ელექტრონის სავალენტო ზონაში დაბრუნება ფონონის მეშვეობით ხორციელდება და სინათლე არ გამოსხივდება. ამის მიუხედავად ნანოკრისტალურ Ge-ში ცისფერ-მწვანე ფოტოლუმინესცენცია მაინც დაფიქსირდა [133-136].

ჩვენ გადავწყვიტეთ შეგვეფასებინა ოსმ მექანიზმით გაზრდილი ნანომავთულების ფოტოლუმინესცენციის უნარი. ამ მიზნით ისინი დასხივდებოდა 8 მვტ სიმძლავრის უწყვეტი მყარ-ტანიანი ულტრაიისფერი ლაზერით ტალღის სიგრძით 375 ნმ. Ge₃N₄-ის ფოტოლუმინესცენციის შესახებ, ჩვენი ცნობებით, პუბლიკაციები არ არსებობს. მიღებული მონაცემები ნაჩვენებია ნახ.3.35-ზე. ფოტოლუმინესცენციის სპექტრში დაიმზირება 5 პიკი, რომლებიც მდებარეობენ 409, 436, 469, 507 და ~550 ნმ-ზე. ანალიზდებოდა ათეულობით მიკრონის ზომის არე და ცისფერ-მწვანე ლუმინესცენცია დაიმზირებოდა შეუიარაღებელი თვალითაც. შავი ხაზი ნახ.3.35-ზე აღწერს სუფთა კრისტალური GeO₂-ის ფხვნილის ჩვენს მიერ ჩაწერილ სპექტრს. GeO₂ - ის ფხვნილი მოწოდებული იყო ფირმა AMARC-ის მიერ და მისი სისუფთავე შეადგენდა 99.999%. Ge₃N₄-ის ზოგიერთი პიკი კარგად ეთანადება GeO₂-ის პიკებს. ნანომავთულებში Ge-ს დიოქსიდი (ან ჟანგბადით ძალიან გამდიდრებული ფენა) ფარავს კატალიზატორის წვეთს და აგრეთვე Ge-Ge₃N₄ გამყოფ საზღვარს. სწორედ ამ უბნებს შეუძლიათ GeO₂-ის პიკების ინიცირება.

პიკები 550, 507 და 409 ნმ-ზე აგრეთვე დამზერილი იყო GeO_2 -ის ფოტოლუმინესცენციის სპექტრებში [134, 136]. გარდა ამისა ტეტრაგონალურ



ნახ. 3.35. კრისტალური GeO_2 -ის ფხვნილის და ოსმ მექანიზმით გაზრდილი Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების ფოტოლუმინესცენციის სპექტრები

Ge -ს, რომელიც ჩვენს ნანომავთულების კატალიზატორებში ვიპოვეთ, გააჩნია გამოსხივება ცისფერ უბანში [137]. სილიციუმის ნიტრიდთან სტრუქტურული ანალოგიის გამო, შეიძლება Ge_3N_4 -შიც მოველოდეთ ფოტოლუმინესცენციას გამოწვეულს დეფექტური ენერგეტიკული დონეებით აკრძალულ ზონაში და გამყოფ საზღვარზე [138, 139]. ეს კვლევები მხოლოდ წინასწარი შესწავლის ხასიათს ატარებდა და პიკების ზუსტი წარმომავლობისა და გამოსხივების მექანიზმის დადგენას უფრო დეტალური გამოკვლევა ესაჭიროება.

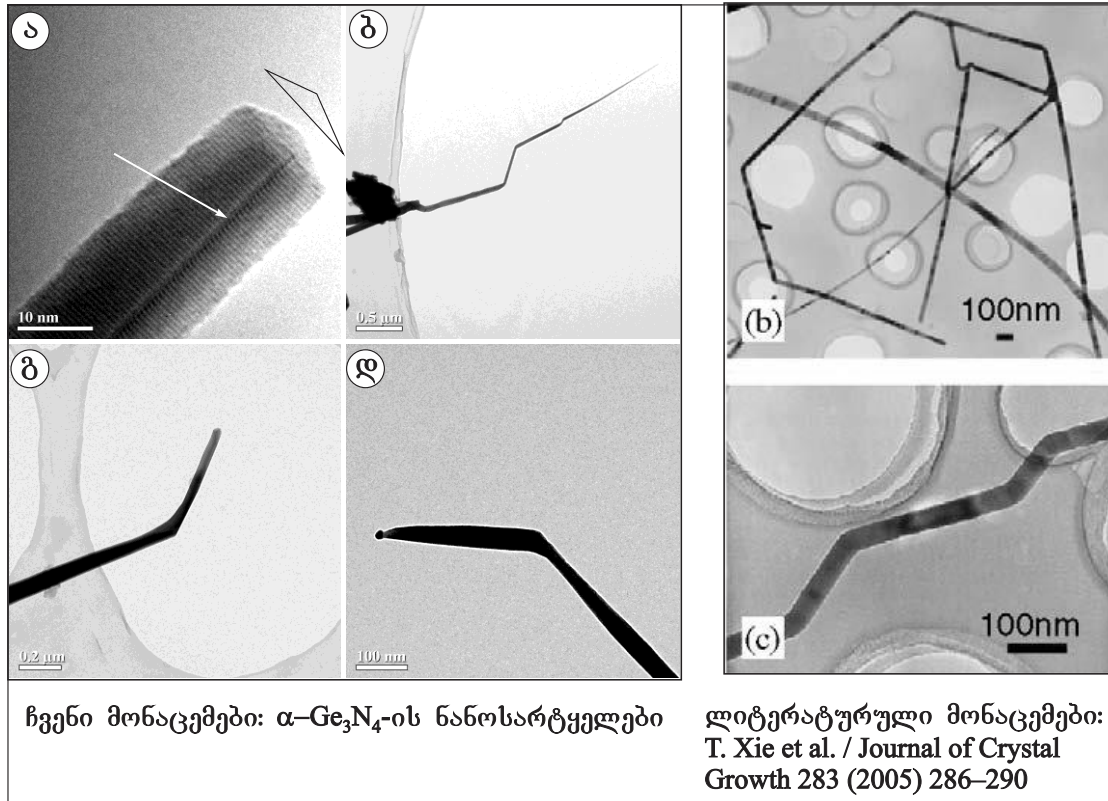
სავარაუდოდ ლუმინისცენცია მაინც Ge-GeO₂ საზღვარს უკავშირდება და არა Ge₃N₄-ს.

მიღებული ნანომავთულების ატომარული გარჩევანობის სურათებით, აგრეთვე ელექტრონთა დიფრაქციის შედეგებითა და მაღალ ტემპერატურებზე გაზრდილი ნიტრიდული მასალის ჰაბიტუსებით ნათლად დასტურდება Ge₃N₄-ს ნანომასალის სრულყოფილი სტრუქტურა. ზოგადად სტრუქტურული დეფექტები 1განზომილებიან მასალებში ნაკლებად გვხვდება, რასაც ჩვენი კვლევაც ადასტურებს, რადგან ორასამდე ნანომასალის კვლევისას დადგინდა სულ რამოდენიმე შემთხვევა, როცა ნანომავთულში სტრუქტურული დეფექტი ან ანომალია დაფიქსირდა. ეს მონაცემები მოყვანილია ნახ.3. 36–ზე.

ნახ. 3.36ა–ზე ნაჩვენებია ორთქლი–მყარი მეთოდით 550°C –ზე გაზრდილი სამკუთხა კვეთის α-Ge₃N₄-ის ნანოსტრუქტურა, რომელიც მთელს სიგრძეზე წრიული დისლოკაციით ხასიათდება. დისლოკაციის გამოსვლას ზედაპირზე სიგრძის გასწვრივ არსებული, ისრით მითითებული ხაზის სახე აქვს. შესაძლოა ეს ნანომავთული ჩანასახშივე ფლობდა ამ დეფექტს და ზრდისასაც შეინარჩუნა იგი, რადგან ზრდის დისლოკაციური მექანიზმი, როგორც ცნობილია გაცილებით ნაკლებ ენერგიას მოითხოვს. ეს ხდება იმის გამო, რომ ზრდის ფრონტზე მუდმივად არსებობს საფეხური, რომელიც ახალი , აირიდან მისული მოლეკულებისთვის ქემოსორბციის კარგ, თავისუფალი ენერგიის მინიმუმის წერტილს წარმოადგენს.

ნახ. 3.36ბ–დ–ზე ნაჩვენებია α-Ge₃N₄-ის ნანოსარტყელები, რომელთაც გააჩნიათ კონუსურობა და ამასთან ბევრი ტეხის წერტილები. აღსანიშნავია, რომ ნახ.3.36 ბ და დ–ზე შეიმჩნევა კატალიზატორის წვეთი ნანოსარტყელის წვეტზე. ეს ნანოსარტყელები 520°C –ზე იყო გაზრდილი, რომელიც ოსმ და ომ ზრდის მექანიზმების გამყოფ კრიტიკულ ტემპერატურას წარმოადგენს. ამ უბანში ორივე ზრდის მექანიზმი ერთად შეიძლება დაიმზიროს. ნახაზზე მოყვანილ შემთხვევაში კი ვხედავთ ოსმ მექანიზმით გაზრდილ

ნანოსარტყელს, რომელიც ისეთივე კონუსურობით ხასიათდება, როგორც ოსმ მექანიზმით გაზრდილი ნანომავთული, რომლებიც ჩვენ ნახ.3.25-ზე განვიხილეთ. კონუსურობის მიზეზიც სავარაუდოდ იგივე უნდა იყოს, ანუ კატალიზატორის წვეთის დიამეტრის შემცირება დროთა განმავლობაში. ოსმ მექანიზმით ნანოსარტყელების გაზრდა ადრეც იყო შემჩნეული [140, 141]. რაც

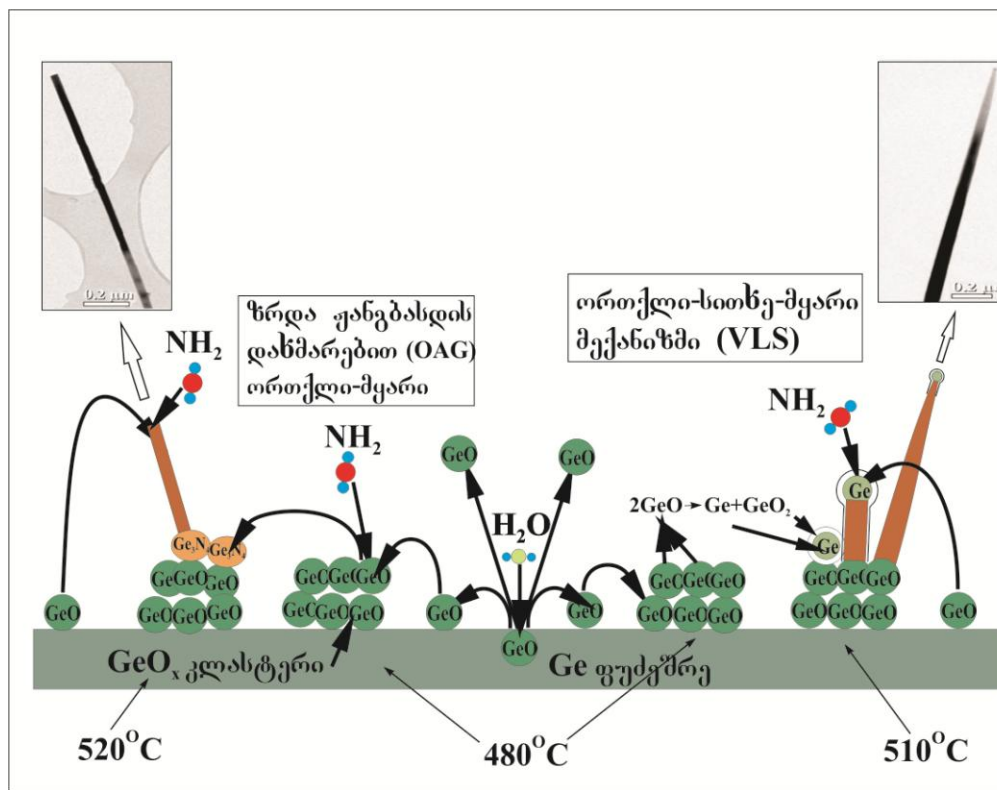


ნახ.3.36. დისლოკაციის გამოსვლა ორთქლი-მყარი მეთოდით 550°C -ზე გაზრდილ ნანომავთულების გვერდით ზედაპირზე (ა); გადალუნვები ნანოსარტყელებში (ბ-დ); α - Ge_3N_4 -ის ნანოსტრუქტურებში გადალუნვების ლიტერატურული მაგალითები (ბ, ც).

შეეხება ტეხებს ნანოსარტყელებზე, ასეთი ტეხები დაფიქსირდა α - Ge_3N_4 -ის ნანოსარტყელებში [129], ხოლო $\sim 120^\circ$ -იანი გადატეხები ახსნილია (110) და (100) სიბრტყეებს შორის კუთხეებითა და ამ სიბრტყეების გამოსვლით ზედაპირზე. ანალოგიური მექანიზმი დაიმზირებოდა ZnO-ს და Si-ს

ნანოსარტყელებშიც [142, 143]. უნდა აღინიშნოს, რომ ასეთი სახის დეფექტებისა და ანომალიების წარმოქმნა არ არის დამახასიათებელი ჩვენი ნანომავთულებისთვის და ისინი ძალზე იშვიათად გვხვდებიან.

საბოლოოდ გვინდა შევაჯამოთ ჩვენს მიერ შემუშავებული ტექნოლოგიით Ge_3N_4 -ის 1 განზომილებიანი ნანოსტრუქტურების Ge-ს წყაროზე ზრდის პროცესები სხვადასხვა ტემპერატურაზე, რაშიც დაგვეხმარება ნახ.3. 37-ზე მოყვანილი სქემა.



ნახ.3.37 Ge-ს წყაროზე Ge_3N_4 -ის 1 განზომილებიანი ნანოსტრუქტურების ზრდის პროცესები სხვადასხვა ტემპერატურაზე.

Ge-ს წყაროს რეაქტორის ფსკერზე მოთავსების, 10^{-5} ტორ წნევამდე გამოტუმბვისა და 10 ტორ წნევამდე მისი 3მოლ.% წყლის შემცველი ჰიდრაზინის ორთქლით შევსებისა და რეაქტორის ვაკუუმური სისტემისგან იზოლაციის შემდეგ ჩაირთვებოდა გამახურებელი. 480°C -ზე გახურებისას

ჰიდრაზინის დაშლის პროდუქტებს წარმოადგენენ: NH , NH_2 , NH_3 , N_2 , H_2 . ფუძემდრისა და წყლის ორთქლის ურთიერთქმედებისას მიიღებოდა აქროლადი GeO , რომლის ნაწილი ზედაპირზე წარმოქმნიდა მიკრომეტრამდე ზომის Ge -ით გამდიდრებულ GeO_x ბურთებს, ხოლო მათი აგლომერაციით მიიღებოდა GeO_x კლასტერები. სუბოქსიდის დნობის ტემპერატურა გაცილებით ნაკლებია ვიდრე დიოქსიდისა, ისინი არ ასველებდნენ Ge -ს ზედაპირს და მათ სფერული ფორმა ჰქონდათ. Ge -ით გამდიდრება ხდებოდა ძირითადად GeO -ს წყალბადით აღდგენის გზით.

510°C -ზე გახურებისას ამ კლასტერზე წარმოიქმნებოდა Ge -ს კატალიზატორის წვეთი ისევე GeO -ს წყალბადით აღდგენის ან ნახ.3.37-ზე მოყვანილი რეაქციით: $2\text{GeO} = \text{Ge} + \text{GeO}_2$. წვეთის ზედაპირზე მიმდინარეობდა GeO და აზოტის წინაპროდუქტების ადსორბცია, გადაჯერება აზოტით და მყარი Ge_3N_4 -ის პრეციპიტაცია ზრდის ფრონტზე, რის შედეგადაც იზრდებოდა Ge_3N_4 -ის ნანომავთული ორთქლი-სითხე-მყარი მექანიზმით. დროთა განმავლობაში, გაზრდილი ნანომავთულების ფენა ეკრანირებდა წყაროდან აორთქლებულ GeO -ს ნაკადს კატალიზატორისკენ. ამასთან, გახურებული ნანომავთულთა ფენა ირეკლავდა GeO მოლეკულებს მაღლა, რეაქტორის ცივი ზონისკენ. GeO -ს ნაკადის შემცირება იწვევდა Ge -ს წვეთის დიამეტრის შემცირებას და Ge_3N_4 -ის ნანომავთულის კონუსურობას.

520°C -ზე გახურებისას Ge -ით გამდიდრებული კლასტერის თავზე უშუალოდ ორთქლის ფაზიდან სინთეზირდებოდა Ge_3N_4 . წარმოქმნილ ჩანასახზე ხდებოდა აირადი ფაზიდან Ge_3N_4 -ის ეპიტაქსიური გაზრდა და ყალიბდებოდა Ge_3N_4 -ის ნანოსარტყელები ორთქლი-მყარი მეთოდით. ტემპერატურის მომატება 580°C -დე იწვევდა ფასეტირებული, უფრო განიერი კვეთის ნანოსტრუქტურების ჩამოყალიბებას, ვიდრე საბოლოოდ არ მიიღებოდა Ge_3N_4 -ის მსხვილი, მიკრომეტრების ზომის კრისტალური ბლოკები.

შემუშავებული ახალი ტექნოლოგია საშუალებას იძლევა მივიღოთ სტატიკურ ვაკუუმში Ge_3N_4 -ის 1 განზომილებიანი ნანოსტრუქტურები $\sim 300^\circ\text{C}$ – ით ნაკლებ ტემპერატურაზე, ვიდრე ეს ლიტერატურაშია აღწერილი.

3.7 ნანომავთულების მიღება ინდიუმის საფუძველზე

ჩვენს მიერ შემუშავებული პიროლიზური ტექნოლოგიით ინდიუმის საფუძველზე ნანომავთულების გასაზრდელად გამოყენებული იყო იგივე ტექნოლოგიური დანადგარი, რომლითაც გავზარდეთ Ge_3N_4 -ის ნანომავთულები სადაც Ge-ს ნაცვლად რეაქტორში წყაროს სახით მოვათავსეთ ინდიუმის მცირე, ~ 0.8 გრამი მასის მქონე ნაჭერი. საწყისი ექსპერიმენტები ჩავატარეთ წყაროს 460°C –ზე გამოწვით. ცხადია, რომ ამ ტემპერატურაზე In-ის წყარო გამდნარ მდგომარეობაში იქნება, რადგან მისი დნობის წერტილია 157°C . წინასწარ აღვნიშნავთ, რომ In –ის საფუძველზე ნანომავთულების მიღების საკითხები ჯერ კიდევ საწყის ეტაპზეა და ნაშრომში მოყვანილია მხოლოდ ექსპერიმენტალურად დადგენილი შედეგები. ზრდის დეტალური მექანიზმები და პროცესის ქიმიზმი ჯერ კიდევ შესწავლის სტადიაზეა.

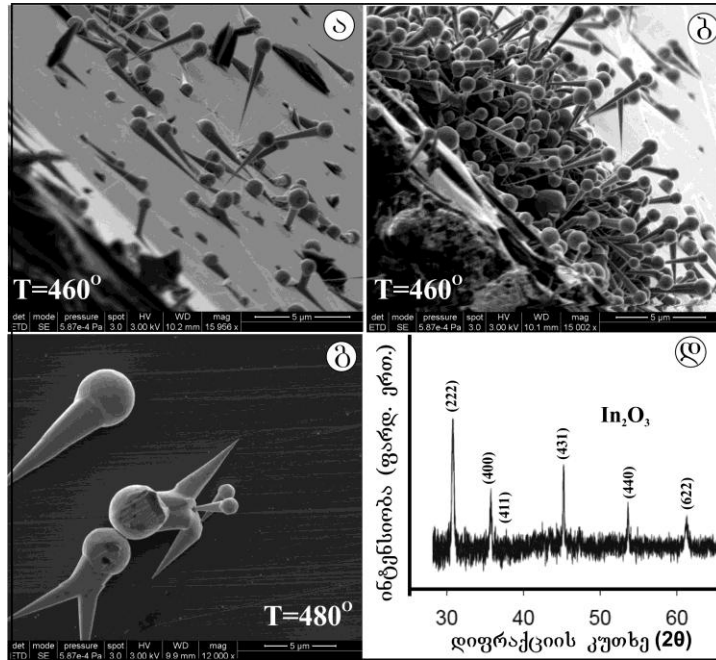
განსხვავება In და Ge-ს წყაროებიდან ნანომავთულების გაზრდისას ისაა, რომ In-ს შემთხვევაში ნანომავთულები მხოლოდ წყაროს ზევით მოთავსებულ Si-ს ფუძემდებზე იზრდებიან. მსგავსება კი იმაში მდგომარეობს, რომ ორივე წყაროდან ფუძემდებზე ოსმ- მექანიზმით იზრდება ერთნაირი მიმართულების კონუსურობის მქონე ნანომავთულები, რომელთა დიამეტრები კატალიზატორის წვეთის მახლობლად მიკრომეტრებს უტოლდება, საწინააღმდეგო ბოლოში კი საშუალოდ 80 ნმ-ს შეადგენს. 460°C –ზე გაზრდილი ნანომავთულების რემ სურათები ნახ.3.38ა–გ–ზეა წარმოდგენილი. მათი სიგრძეები რამოდენიმე მიკრომეტრს აღწევს და ზოგიერთი ათეულ მიკრომეტრსაც კი უტოლდება. კატალიზატორის წვეთებს აშკარად გამოხატული სფერული ფორმა გააჩნიათ. განმარტების მიხედვით

ნანომასალებს ერთი მიმართულებით მაინც უნდა ჰქონდეთ 100 ნმ-ზე ნაკლები ზომა. ნახაზზე აღწერილ შემთხვევაში 100 ნმ-ზე ნაკლები ზომები სტრუქტურებს მხოლოდ ფუძემშრის მახლობელ უბნებში გააჩნიათ და სწორედ ამიტომ ვუწოდებთ მათ ნანომავთულებს

ნახ.3.38ა,ბ-ზე ნაჩვენებ ნანომავთულებში აშკარად დაიმზირება, რომ მათი ნაწილი Si-ს ფუძემშრიდან ამოიზრდება და მას თავისი ათეული ნანომეტრების დიამეტრის წვეტით უერთდება. ცხადია, რომ ჩანასახის გაჩენისა და ერთგანზომილებიანი ზრდის დასაწყისში კატალიზატორს სწორედ ასეთი მცირე, ათეული ნანომეტრის დიამეტრი ჰქონდა, ხოლო ზრდის პროცესში წვეტის დიამეტრიც იზრდებოდა წყაროდან მოსული მასალით, რაც კონუსურობას იწვევდა. აღნიშნული კონუსურობა იმაზე მეტყველებს, რომ ნანომავთულის ზრდის სიჩქარე, და შესაბამისად წვეტიდან პრეციპიტირებული მასალის რაოდენობა ჩამორჩება კატალიზატორზე მოსულ მასალის რაოდენობას. ეს დისბალანსი იწვევს დროში წვეტის დიამეტრისა და ნანომავთულის დიამეტრის ზრდას, რაც მკვეთრი კონუსურობის მიზეზი ხდება. კონუსურობის დასახასიათებლად შეიძლება შემოვიღოთ პარამეტრი, რომელიც გვიჩვენებს ნანომავთულის სიგრძის ერთეულზე დიამეტრის ცვლილებას. ნახ.38 ა,ბ-ზე ნაჩვენები ნანომავთულებისთვის ამ პარამეტრის საშუალო მნიშვნელობა 0.2-ს უტოლდება.

ნახ.3.38-ზე ნაჩვენები ნანომავთულები 45 წუთის განმავლობაში იზრდებოდნენ. წყაროდან მოსული ნაკადის მუდმივი ზრდა დროის საწყის 15-20 წუთიან ინტერვალში შეგვეძლო აგვეხსნა ნახ. 3.7-ზე ნაჩვენები გახურების დინამიკით. მართლაც, ამ ნახაზის მიხედვით ტემპერატურა მუდმივად მატულობს გარკვეული დროის მანძილზე, რომელიც 20 წუთს არ აღემატება, და მხოლოდ შემდეგ სტაბილიზირდება. ამის შესაბამისად, ნანომავთულებს კონუსურობა მხოლოდ საწყის ეტაპზე უნდა ჰქონოდა. ტემპერატურის სტაბილიზაციისა და ნაკადისა და ზრდის სიჩქარეების გაწონასწორების

შემდეგ კონუსურობა უნდა შეწყვეტილიყო და ამ მომენტიდან ნანომავთულს ერთგვაროვანი დიამეტრი უნდა ჰქონოდა. ვინაიდან დიამეტრის ასეთი პროფილი არ რეალიზდება, ამიტომ კონუსურობის ასახსნელად რჩება მხოლოდ ვერსია, რომელიც წყაროდან კატალიზატორზე მოსულ ნაკადსა და



ნახ.3. 38. $460^{\circ}C$ -ზე(ა,ბ) და $480^{\circ}C$ -ზე(გ) გაზრდილი ინდიუმის ნანომავთულების რემ სურათები და რენტგენოფაზური ანალიზი(დ).

მისგან მყარი სახით გამოყოფილ მასალათა რაოდენობას შორის დისბალანსს გულისხმობს.

ნახ.3.38ა,ბ-ზე ნაჩვენები ნანომავთულების ნაწილი ფუძემრეხა დაცემული. მათი კატალიზატორების წვეთებს სფერული ფორმა აღარ აქვთ და ფუძემრესთან შეხების არეებში ისინი გაბრტყელებულია, რაც იმას ნიშნავს, რომ დაცემისას წვეთი ჯერ კიდევ გამლვალი იყო და ზრდის პროცესში იმყოფებოდა. ცხადია, რომ დროთა განმავლობაში Si-ს ფუძემრესთან მიმართებული ნანომეტრების დიამეტრის წვეტი ვეღარ უძლებს ზრდად

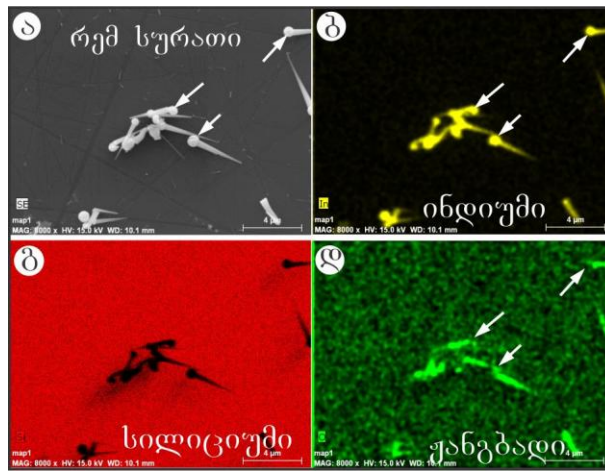
დატვირთვას და ტყდება. ნახ.3.38ა–ზე კარგად ჩანს დაცემისას გატეხილი ნანომავთულები და მოწყვეტილი კატალიზატორის წვეთებიც.

აღსანიშნავია, რომ მიუხედავად 460°C –ზე გაზრდილი ნანომავთულების მჭიდრო განლაგებისა, მათი კატალიზატორები ერთმანეთს არ არწყმიან. ამისგან განსხვავებული სიტუაცია გვხვდება 480°C –ზე გაზრდილ ნანომავთულებში, რომლებიც ნახ.3.38გ–ზეა მოყვანილი. აქ დაიმზირება არა მარტო კატალიზატორების შერწყმა და ნანომავთულთა გაერთიანება, არამედ მეორადი ზრდაც. ამასთან, მომატებული ტემპერატურა მომატებულ კონუსურობასაც იწვევს, რომლის პარამეტრიც ამ შემთხვევაში 0.3–ს უტოლდება. ასეთი კონუსურობა ნაკადის გაზრდაზე მეტყველებს მაღალი ტემპერატურის შემთხვევაში.

ნანომავთულების დიდი სისქეების გამო მათი განჭოლვა ელექტრონული სხივით პრაქტიკულად შეუძლებელია, რაც ტემ მეთოდის გამოყენებას აფერხებს. Si–ს წყაროდან ჩამოფხეკილი ნანომავთულების რენტგენოფაზური ანალიზის შედეგი მოყვანილია ნახ.3.38.დ–ზე. ინდიუმის ოქსიდს (In_2O_3) შეიძლება ორი სტრუქტურა გააჩნდეს: მოცულობა–ცენტრირებული კუბური და რომბოედრული, რომელიც უფრო ნაკლებსტაბილურია. მოყვანილ რენტგენულ სპექტრზე ყველა რეფლექსი შეესაბამება მოცულობა–ცენტრირებულ კუბურ სტრუქტურას [144, 145, 146] და ნაჩვენებია სიბრტყეების ინდექსები. იგივე სახე აქვს სპექტრს 480°C –ზე გაზრდილი ნანომავთულებისთვისაც. მათში არ დაიმზირება სუფთა In–ის შესაბამისი რეფლექსები, რომლის ყველაზე ინტენსიური რენტგენული პიკი 33° –ზე უნდა გამჟღავნდეს. არ ვხედავთ აგრეთვე In–ის ნიტრიდის რაიმე კვალსაც. ყოველივე ეს იმაზე მეტყველებს, რომ განსხვავებით Ge–ს წყაროსგან, In–ის წყაროს გამოყენებისას აზოტისშემცველი წინაპროდუქტების როლი ნიველირდება და ხორციელდება მხოლოდ ოქსიდური ნანომავთულის ზრდა. ასეთ შემთხვევაში In–ის ერთადერთ გადამტანად წყაროდან ფუძემდრეზე

შეიძლება განვიხილოთ მხოლოდ აქროლადი ინდიუმის სუბოქსიდი In_2O_3 , თუმცა საკითხის დეტალური კვლევა ჩვენ არ ჩავატარებია.

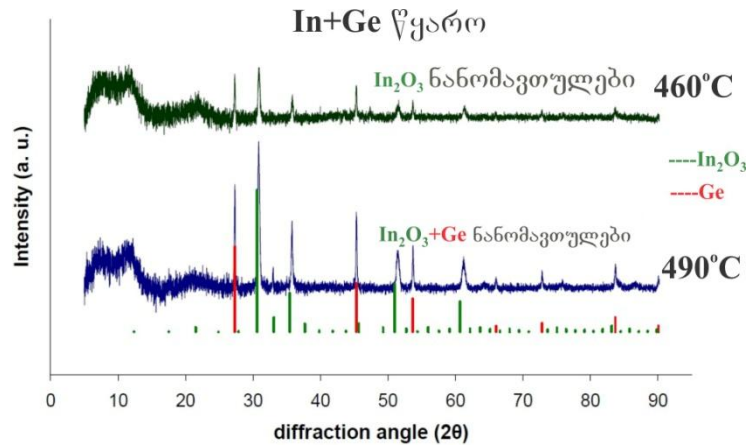
ნანომავთულების შემადგენლობა შევისწავლეთ მახასიათებელი რენტგენული გამოსხივების ენერგოდისპერსული ანალიზითაც. ნახ.3.39–ზე მოყვანილია In_2O_3 –ის ნანომავთულების რემ სურათი და შერჩეულ ელემენტთა ფსევდოფერებში გადაღებული სურათები. სამი თეთრი ისრით მონიშნულია კატალიზატორების წვეთები. ინდიუმისა (ნახ.3.39ბ) და ჟანგბადის (ნახ.3.39დ) მახასიათებელ გამოსხივებით გადაღებული სურათების შედარება გვიჩვენებს, რომ კატალიზატორი შედგება ძირითადად ინდიუმისგან. ამასთან ნახ. 39გ–ზე მკვეთრად ჩანს Si–ს ზედაპირი, რაც წყაროდან მოსული In–ს შემცველი ნაკადის მაღალი სიმკვრივის მიუხედავად ფუძემშრეზე დანაფარის არ არსებობაზე მიუთითებს. ეს კი თავის მხრივ მეტყველებს იმაზე, რომ Si–ის



ნახ.3. 39. In_2O_3 –ის ნანომავთულების რემ სურათი(ა) და შერჩეულ ელემენტთა ფსევდოფერებში გადაღებული სურათები(ბ–დ).

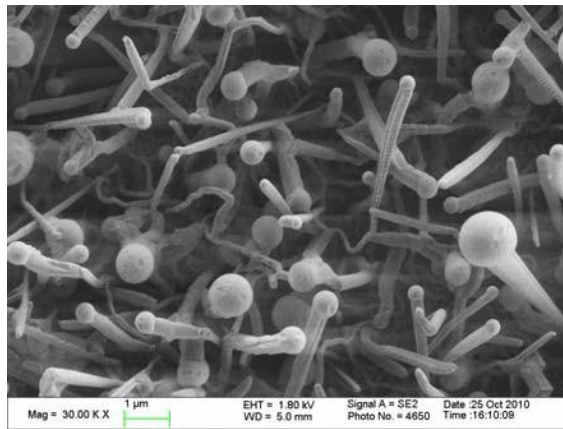
გახურებული ფუძემშრედან ინტენსიურად ხდება In–ის შემცველი ნაკადის რეაქციონობა.

როგორც ზევით აღვნიშნეთ, რენტგენულ სპექტრში არ გვხვდება ლითონური In-ის პიკები, რაც მიუთითებს In-ის კატალიზატორის წვეთის ამორფულ სტრუქტურაზე. ნანომავთულის ზრდისას გამდნარ კატალიზატორში მუდმივად იხსნება ჟანგბადი და გადაჯერებისას მყარი In_2O_3 -ს სახით გამოიყოფა ზრდის ფრონტზე. გამახურებლის გამორთვისა და



ნახ.3. 40. In+Ge წყაროდან 460 და 490°C –ზე გაზრდილი ნანომავთულების რენტგენოგრაფიული ანალიზი.

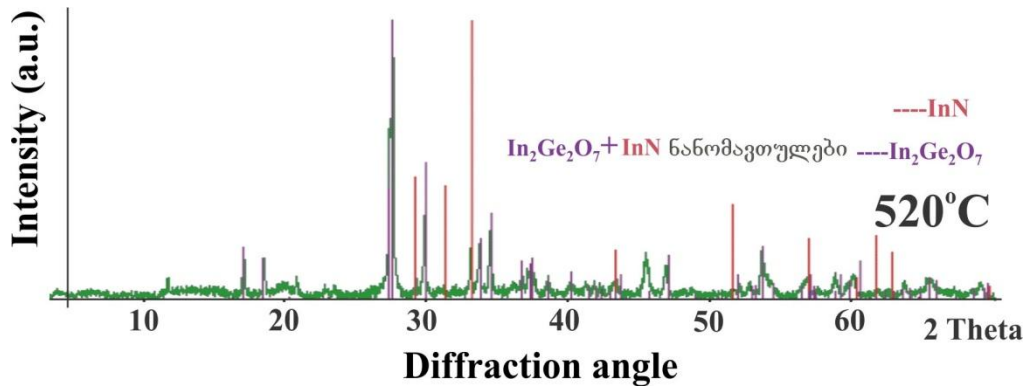
გამყარებისას მასში ჟანგბადი კვლავ საკმაო რაოდენობით დარჩება, რაც გამყარებისას ხელს შეუშლის კრისტალური In-ის მიღებას. ამის შედეგად კატალიზატორი ამორფულ, მყარ, ჟანგბადისშემცველ ინდიუმის სახით ჩამოყალიბდება.



ნახ.3. 41. 490°C –ზე გაზრდილი $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{Ge}$ ნანომავთულების რემ სურათი.

ერთნაირ პირობებში In და Ge-დან გაზრდილი ნანომავთულების განსხვავებულმა შემადგენლობამ გამოიწვია ჩვენი ინტერესი, რათა ორივე მასალა ერთად გამოგვეყენებინა ნანომასალების გასაზრდელ წყაროდ. ამ მიზნით Ge-ს წყაროს ზედაპირზე განვათავსეთ In-ს ნაჭერი. მოცულობითი შეფარდება შეადგენდა 3 (Ge)/ 1(In).

ნახ. 3.40-ზე მოყვანილია 460 და 490°C -ზე In+Ge წყაროდან გაზრდილი ნანომავთულების რენტგენოგრაფიული ანალიზის შედეგები. ორივე ტემპერატურაზე მიღებულ პროდუქტში ვხედავთ კუბური In₂O₃-სა და

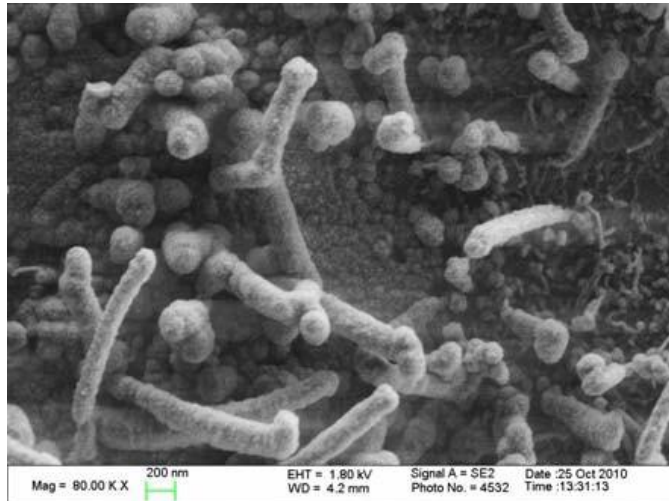


ნახ. 3.42. 520°C-ზე მიღებული In₂Ge₂O₇-ის ნაერთის რენტგენული სპექტრი.

ალმასის სტრუქტურის მქონე Ge-ს პიკებს. ნახ.3. 41-ზე ნაჩვენებია 490°C -ზე გაზრდილი ნანომავთულების რემ სურათი. ეს ნანომავთულები ოსმ მექანიზმით არიან გაზრდილნი რაზეც კატალიზატორების წვეთები მიუთითებენ.

სინთეზის ტემპერატურის მომატება 520°C -დე იწვევს ინდიუმისა და გერმანიუმის ნაერთის – In₂Ge₂O₇ ის წარმოქმნას, რაც ნახ.3.42-ზე მოყვანილი რენტგენული სპექტრით დასტურდება. იმავდროულად სპექტრზე ვხედავთ ინდიუმის ნიტრიდის –InN-ის შესაბამის პიკებს. ასეთი ნანომასალის რემ სურათი ნახ.3.43-ზეა მოყვანილი. მასზე ვხედავთ მიახლოებით 100 ნმ განივკვეთის მოგრძო ნანოდეროებს, ხოლო მთელი ზედაპირი დაფარულია მცირე, ნანომეტრების ზომის ნაწილაკებით. რემ სურათის მიხედვით ძნელია

დავადგინოთ რომელ მასალას მიეკუთვნებიან ნაწილაკები ან ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურები. როგორც ზევით აღვნიშნეთ, ამ



ნახ. 3.43. 520°C-ზე მიღებული $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ -ის ნანომასალის რემ სურათი.

სახის კვლევები ჯერ კიდევ საწყის ეტაპზე იმყოფება, თუმცა დასაბუთებულად შეიძლება ვთქვათ, რომ $\text{In}+\text{Ge}$ წყაროს გამოწვევას წყლიანი ჰიდრაზინის ორთქლში წყაროს ტემპერატურის შერჩევით შეიძლება მივიღოთ In_2O_3 , Ge , $\text{In}_2\text{Ge}_2\text{O}_7$ და InN .

დასკვნები

1. შემუშავებულია ნიტრიდული და ოქსიდური ნანომავთულების გაზრდის ტექნოლოგია, რომელიც ეფუძნება სხვადასხვა წყარო-მასალების გამოწვას 3 მოლ.% წყლის შემცველ ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის აირად პროდუქტებში;
2. ჰიდრაზინის პიროლიზური დაშლის შედეგად წარმოქმნილი ორთქლი შეიცავს დამჟანგველ და აღმდგენელ წინაპროდუქტებს (H_2O , H_2), აგრეთვე ნიტრიდის წარმომქმნელ აქტიურ რეაგენტებს (NH , NH_2 , NH_3 , N_2). წყარო-მასალისა და ტექნოლოგიური პარამეტრების შერჩევის გზით შესაძლებელია ჰიდრაზინის ორთქლში მივიღოთ როგორც ოქსიდური, ისე ნიტრიდული და ოქსინიტრიდული ნანომავთულები;
3. გერმანიუმის წყაროს გამოყენებისას დაფიქსირებულია მაღალი კრისტალური ხარისხის მქონე ერთგანზომილებიანი ნანოსტრუქტურების ზრდის ორი მექანიზმი (ორთქლი-სითხე-მყარი და ორთქლი-მყარი მექანიზმები). დადგენილია ის კრიტიკული ტემპერატურა ($510^{\circ}C$), რომლის ზევითაც ზრდის მექანიზმი იცვლება პირველიდან მეორეზე;
4. $510^{\circ}C$ -ზე დაბლა იზრდება წრიული კვეთის ნანომავთულები, ხოლო ამ ტემპერატურის ზევით – ნანოსარტყელები. ყველა ნანომავთული იზრდებოდა [01-1] მიმართულებით და მათ გააჩნდათ $\alpha-Ge_3N_4$ -ის სტრუქტურა;
5. Ge_3N_4 -ის ნანომავთულების ზრდის საწყის ეტაპზე ჩანასახზე ყალიბდება ორივე – α - და $\beta-Ge_3N_4$ -ის პოლიმორფი, რომელთაგან მხოლოდ $\alpha-Ge_3N_4$ აგრძელებს ერთგანზომილებიანი ნანომავთულის სახით ზრდას;
6. Ge_3N_4 -ის ორთქლი-სითხე-მყარი მეთოდით გაზრდისა და გაცივების შემდეგ, თუ Ge-ს კატალიზატორის დიამეტრი 12 ნმ-ს არ აღემატება, მაშინ მისი გამყარება იწვევს წვეტიდან არაორდინალური სტრუქტურის მქონე ტეტრაგონალური ფაზის Ge-ს ჩამოყალიბებას. ასეთი სტრუქტურის მიღება აიხსნება წვეთის გაცივებისას ჯერ მყარი GeO_x ქერქის წარმოქმნით, რომლით შექმნილ ფიქსირებულ მოცულობაში Ge-ს გამყარებისას ეს უკანასკნელი განიცდის მაღალ წნევას და ორდინალური აღმასის სტრუქტურის ნაცვლად ეგზოტიკურ ტეტრაგონალურ სტრუქტურაში ყალიბდება;
7. ინდიუმის წყაროს გამოყენებისას ფუძემშრეზე მიიღება ინდიუმის კატალიზატორიდან გაზრდილი მისი ოქსიდის კონუსური ნანომავთული. ნანომავთულის მაღალი კონუსურობა გამოწვეულია ზრდის პროცესში ფუძემშრისკენ ინდიუმის სუბოქსიდის ნაკადის ზრდით და ნანომავთულთა ზრდის შედარებით ნაკლები სიჩქარით, რაც დროთა განმავლობაში კატალიზატორის წვეთის ზრდასა და ნანომავთულის მაღალ კონუსურობას იწვევს;

8. წყაროს სახით In+Ge-ს გამოყენებისას დაბალ ტემპერატურებზე მიიღება In₂O₃-ის ნანომავთულები, საშუალოზე-In₂O₃-სა და Ge-ს ნანომავთულები, ხოლო მაღალზე-In₂Ge₂O₇-სა და InN-ის ნანომავთულები.

პუბლიკაციების სია

1. David Jishiashvili, Lasha Kiria, Zeinab Shiolashvili, Nino Makhatadze, Elguja Miminoshvili, and Alexander Jishiashvili. Formation of Germanium Nitride Nanowires on the Surface of Crystalline Germanium. Hindawi Publishing Corporation, Journal of Nanoscience, Volume 2013, Article ID 641734, 10 pages.
2. D. Jishiashvili, L. Kiria, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, E. Miminoshvili, A. Jishiashvili, D.Sukhanov. Pyrolytic growth of one-dimensional oxide and nitride nanomaterials. Nano Studies 2012, 2012, 115-120.
3. D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, L. Kiria. One dimensional nanomaterials synthesized using hydrazine vapor. 1D Nanostructures - Theory and Technology, Volume 15, 2011, 55-56.
4. D. Jishiashvili, Z. Shiolashvili, N. Makhatadze, L. Kiria, A. Jishiashvili, V. Gobronidze. Growth of germanium nitride nanowires. Nano Studies 2011, 2011, 133-138.
5. Джишиашвили Д. А., Шиолашвили З. Н., Махатадзе Н. К., Кирия Л. Т., Джишиашвили А. Д., Гобронидзе В. В. Нанокристаллы тетрагонального германия, полученные при выращивания нанопроволок нитрида германия. Microwave & Telecommunication Technology, IEEE Catalog number: CFP11788, 2011, 731-732.

გამოყენებული ლიტერატურის ნუსხა

1. W. Lu and C. M. Lieber, Semiconductor nanowires. *J. Phys. D*, 2006, 39, R387-R406.
2. Z.L. Wang, Nanobelts, Nanowires and Nanodiskettes of Semiconducting Oxides – from materials to nanodevices, *Adv. Mater.*, 15, 2003, 432-436.
3. Korgel, B.A. ; Lee, D.C. ; Hanrath, Tobias ; Yacaman, M.J. ;Thesen, A. ; Matijevic, M. ; Kilaas, R. ; Kisielowski, Christian ;Diebold, Alain C., Application of Aberration-Corrected TEM and Image Simulation to Nanoelectronics and Nanotechnology, *Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions on*, 2006, 391 – 396.
4. A Kolmakov, M Moskovits, Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures, *Annu. Rev. Mater. Res.* 34, 2004, 151-180.
5. A Singh, X Li, V Protasenko, G Galantai, M Kuno, H Xing, D Jena, Polarization-sensitive nanowire photodetectors based on solution-synthesized CdSe quantum-wire solids, *Nano letters* 7, 10, 2007, 2999-3006
6. F. Patolsky, G. F. Zheng, and C. M. Lieber, Fabrication of silicon nanowire devices for ultrasensitive, *Nat. Protocols*, 2006, 1, 1711.
7. A. DuPasquier, D. D. T. Mastrogiovanni, L. A. Klein, T. Wang, and E. Garfunkel, Integration of amyloid nanowires in organic solar cells *Appl. Phys. Lett.*, 2007, 91, 183501.
8. M. Law, L. E. Greene, J. C. Johnson, R. Saykally, and P. D. Yang, nanowire dye-sensitized solar cells, *Nat. Mater.*, 2005, 4, 455.
9. Z.L. Wang and J.H. Song, Piezoelectric Nanogenerators Based on Zinc Oxide Nanowire Arrays, *Science*, 2006, 242-246.
10. X. L. Feng, R. R. He, P. D. Yang, and M. L. Roukes, Very High Frequency Silicon Nanowire Electromechanical Resonators, *NanoLett.*, 2007, 7, 1953-1959.
11. C. K. Chan, H. L. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X. F. Zhang, R. A. Huggins, and Y. Cui, High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat. Nanotechnol.*, 2008, 3, 31-35.
12. L. D. Quin, S. Park, L. Huang, and C. A. Mirkin, On-Wire lithography. *Science*, 2005, 309, 113.
13. K. Lozano, C. Hernandez, T. W. Petty, M. B. Sigman, and B. A. Korgel, J. Coll. Electrorheological analysis of nano laden suspensions, *Int. Sci.*, 2006, 297, 618.

14. N. Verplanck, E. Galopin, J.-C. Camart, V. Thomy, Y. Coffinier, and R. Boukherroub, Reversible Electrowetting on Superhydrophobic Silicon Nanowires, *Nano Lett.*, 2007, 7, 813-817.
15. P. Yang, H. Yan, S. Mao, R. Russo, J. Johnson, R. Saykally, N. Morris, J. Pham, R. He, and H.-J. Choi, *Adv. Funct. Mater.*, Controlled Growth of ZnO Nanowires and Their Optical Properties, 2002, 12, 323-331.
16. X. F. Duan, Y. Huang, R. Agarwal, and C. M. Lieber, Single-nanowire electrically driven lasers, *Nature*, 2003, 421, 241-245.
17. S. Meister, H. L. Peng, K. McIlrath, K. Jarausch, X. F. Zhang, and Y. Cui, *Nano Lett.*, 2006, 6, 1514.
18. D. Yu, J. Q. Wu, Q. Gu, and H. K. Park, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, 128, 8148.
19. W. Lu and C. M. Lieber, Nanoelectronics from the bottom up, *Nat. Mater.*, 2007, 6, 841-850.
20. X. Duan, C. Niu, V. Sahi, J. Chen, J. W. Parce, S. Empedocles, and J. L. Goldman, High-performance thin-film transistors using semiconductor nanowires and nanoribbons, *Nature*, 2003, 425, 274-278.
21. M. C. McAlpine, R. S. Friedman, S. Jin, K. H. Lin, W. U. Wang, and C. M. Lieber, *Nano Lett.*, 2003, 3, 1531.
22. R. S. Wagner and W. C. Ellis, Vapor-Liquid-Solid Mechanism Of Single Crystal Growth *Appl. Phys. Lett.*, 1964, 4, 89-94.
23. J. T. Hu, T. W. Odom, and C. M. Lieber, Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes, *Acct. Chem. Res.*, 1999, 32, 435-445.
24. T. Hanrath and B. A. Korgel, Crystallography and surface faceting of germanium nanowires, *Small*, 2005, 1, 717-721.
25. 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, 287, 1471-1473.
26. Y. Wu and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* Direct Observation of Vapor-Liquid-Solid Nanowire Growth, *Chem. Soc.*, 2001, 123, 3165-3166.
27. T. I. Kamins, R. S. Williams, D. P. Basile, T. Hesjedal, and J. S. Harris, J. Appl. Ti-catalyzed Si nanowires by chemical vapor deposition: Microscopy and growth mechanisms, *Phys.*, 2001, 89, 1008.

28. M. S. Gudiksen, J. Wang, and C. M. Lieber, Size-dependent photoluminescence from single indium phosphide nanowires, *J. Phys. Chem. B*, 2002, 106, 4036-4039.
29. J. Westwater, D. P. Gosain, and S. Usui, Si Nanowires Grown via the Vapour–Liquid–Solid Reaction, *Phys. Status Solidi.A*, 1998, 165, 37-42.
30. D. W. Wang, R. Tu, L. Zhang, and H. J. Dai, *Angew. Chem.Intl. Ed.*, 2005, 44, 2925.
31. K. Hiruma, M. Yazawa, T. Katsuyama, K. Ogawa, K. Haraguchi, M. Koguchi, and H. Kakibayashi, Growth and optical properties of nanometer-scale GaAs and InAs whiskers, *J. Appl.Phys.*, 1995, 77, 447-462.
32. T. Kuykendall, P. J. Pauzauskie, Y. Zhang, J. Goldberger, D. Sirbuly, J. Denlinger, and P. Yang, Crystallographic alignment of high density gallium nitride nanowire arrays, *Nat. Mater.*, 2004, 3, 524-528.
33. Y. Wu, H. Yan, H. Huang, B. Messer, J. H. Song, and P. Yang, Inorganic Semiconductor Nanowires: Rational Growth, Assembly, and Novel Properties, *Chem. Eur. J.*, 2002, 8, 1261-1268.
34. M. S. Islam, S. Sharma, T. I. Kamins, and R. S. Williams, Ultrahigh-density silicon nanobridges formed between two vertical silicon surfaces, *Nanotechnology*, 2004, 15, L5.
35. A. D. Schricker, S. V. Joshi, T. Hanrath, S. K. Banerjee, and B. A. Korgel, Electrical Properties of Gated Solution-Grown Germanium Nanowires, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110, 6816-6823.
36. A. M. Morales and C. M. Lieber, A Laser Ablation Method for the Synthesis of Crystalline Semiconductor Nanowires, *Science*, 1998, 279, 208-211.
37. X. Duan and C. M. Lieber, General Synthesis of Compound Semiconductor Nanowires, *Adv. Mater.*, 2000, 12, 298-302.
38. H.-Y. Tuan, D. C. Lee, and B. A. Korgel, Nanocrystal-Mediated Crystallization of Silicon and Germanium Nanowires in Organic Solvents: The Role of Catalysis and Solid-Phase Seeding, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 2006, 31, 5184-5187.
39. K.M.A. Saron, M.R. Hashim, Self-catalyst growth of novel GaN nanowire flowers on Si (111) using thermal evaporation technique. *Materials Chemistry and Physics*. 139, 2-3, 2013, 459-464.
40. M-H. Kim, Y-H. Park, I. Kim, T-E. Park, Y-M. Sung, H-J. Choi. Self-catalytic growth of silicon nanowires on stainless steel. *Materials Letters*. 64, 21, 2010, 2306-2309.

41. B. Mandl, J. Stangl, E. Hilner, A. A. Zakharov, K. Hillerich, A.W.Dey, L. Samuelson, G. Bauer, K. Deppert, A.s Mikkelsen. Growth Mechanism of Self-Catalyzed Group III–V Nanowires. *Nano Lett.*, 10, 11, 2010, 4443-4449.
42. Kind H, Yan H Q, Messer B, Law M and Yang P 2002 *Adv.Mater* 14 158.
43. Keem K, Kim H, Kim G T, Lee J S, Min B, Cho K, Sung M Y and Kim S, Depletion-mode ZnO nanowire field-effect transistor, *Appl. Phys. Lett.* 85, 2004, 2274-2277.
44. Park W I and Yi G C 2004 *Adv. Mater.* 16 87
45. Konenkamp R, Word R C and Schlegel C, Vertical nanowire light-emitting diode, *Appl. Phys.Lett.* 2004, 85, 6004-6006.
46. Arnold M S, Avouris P, Pan Z W and Wang Z L, Field-Effect Transistors Based on Single Semiconducting Oxide Nanobelts, *J. Phys.Chem. B*, 2003, 107, 659-663.
47. Park J Y, Yun Y S, Hong Y S, Oh H, Kim J J and Kim S S, *Appl. Phys. Lett.* 2005, 87, 123108
48. Li Q H, Liang Y X, Wan Q, Wang T H, Oxygen sensing characteristics of individual ZnO nanowire transistors, *Appl. Phys. Lett.* 85, 2004, 6389-6392.
49. Wan Q, Li Q H, Chen Y J, Wang T H, He X L, Li J P and Lin C L, Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors, *Appl. Phys. Lett.* 84, 2004, 3654-3656.
50. Wang H T, Kang B S, Ren F, Tien L C, Sadik P W, Norton D P, Pearton S J and Lin J, Hydrogen-selective sensing at room temperature with ZnO nanorods, *Appl. Phys. Lett.* 86, 2005, 243503-24506.
51. Fan Z Y and Lu J G, Gate-refreshable nanowire chemical sensors, *Appl. Phys. Lett.* 86, 2005, 123510-123513.
52. Lee C J, Lee T J, Lyu S C, Zhang Y, Ruh H and Lee H J, Field emission from well-aligned zinc oxide nanowires grown at low temperature *Appl. Phys. Lett.* 81, 2002, 3648-3650.
53. Jo S H, Lao J Y, Ren Z F, Farrer R A, Baldacchini T and Fourkas J T, Field-emission studies on thin films of zinc oxide nanowires, *Appl. Phys. Lett.* 83, 2003, 4821-4823.
54. Ozgur U, Alivov YI, Liu C, Teke A, Reshchikov MA, Dogan S, Avrutin V, Cho S J and Morkoc H, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *J. Appl.Phys.* 98, 2005,041301-041404.
55. Li Y, Meng G W, Zhang L D and Phillipp F, Ordered semiconductor ZnO nanowire arrays and their photoluminescence properties, *Appl. Phys.Lett.* 76, 2000, 2011-2014.

56. Liu C H, Zapien J A, Yao Y, Meng X M, Lee C S, Fan S S, Lifshitz Y and Lee S T, High-Density, Ordered Ultraviolet Light-Emitting ZnO Nanowire Arrays, *Adv. Mater.* 15, 2003, 838-841.
57. Pan Z W, Dai S, Rouleau C M and Lowndes D H, Germanium-catalyzed growth of zinc oxide nanowires: a semiconductor catalyst for nanowire synthesis, *Angew. Chem. Int. Edn. Engl.*, 2005, 44, 274-278.
58. Yang M, Pang G S, Jiang L F and Feng S H, Hydrothermal synthesis of one-dimensional zinc oxides with different precursors, *Nanotechnology*, 17, 2006, 206-212.
59. Park W I, Kim D H, Jung S W and Yi G C, Metalorganic vapor-phase epitaxial growth of vertically well-aligned ZnO nanorods, *Appl. Phys. Lett.* 80, 2002, 4232-4235.
60. Kim S W, Fujita S and Fujita S, ZnO nanowires with high aspect ratios grown by metalorganic chemical vapor deposition using gold nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 86, 2005, 153119-153122.
61. Liu Z W, Ong C K, Yu T and Shen Z X, Catalyst-free pulsed-laser-deposited ZnO nanorods and their room-temperature photoluminescence properties, *Appl. Phys. Lett.* 88, 2006, 053110-053113.
62. Heo Y W, Varadarajan V, Kaufman M, Kim K, Norton D P, Ren F and Fleming P H., Site-specific growth of ZnO nanorods using catalysis-driven molecular-beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.* 81, 2002, 3046-3049.
63. Dai Z R, Pan Z W and Wang Z L., Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation, *Adv. Funct. Mater.* 13, 2003, 9-24.
64. Kong Y C, Yu D P, Zhang B, Fang W and Feng S., Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach, *Appl. Phys. Lett.* 78, 2001, 407-410.
65. Boon K. Teo, X. H. Su., Silicon-Based Low-Dimensional Nanomaterials and Nanodevices., *Chem. Rev.* 107, 2007, 1454-1532.
66. Zhang, R. Q.; Zhao, M. W. Lee, S. T., Silicon Monoxide Clusters: The Favorable Precursors for Forming Silicon Nanostructures, *Phys. Rev. Lett.* 93, 2004, 095503.
67. Zhang, R. Q.; Zhao, M. W.; Lee, S. T. *Phys. Rev. Lett.* 93, 2004, 095503
68. Zhang, R. Q.; Chu, T. S.; Cheung, H. F.; Wang, N.; Lee, S. T., High reactivity of silicon suboxide clusters, *Phys. Rev. B* 2001, 6411.

69. R. Q. Zhang, Y. Lifshitz, S. T. Lee., Oxide-Assisted Growth of Semiconducting Nanowires, *Adv. Mater.* 15, 2003, 635-640.
70. G. A. Ozin, A.C. Arsenault, L. Cademartiri, *Nanochemistry: A Chemical Approach to Nanomaterials*. Edition: 2, Royal Society of Chemistry, London, 2009.
71. Zhong Lin Wang, *Nanowires and Nanobelts: Nanowires and Nanobelts of Functional Material*, Volume II, Springer, Birkhäuser, 2005.
72. Sh.L. Zhang, W. Wang, E.H. Zhang, W. Xiao, Half-metallic ferromagnetism in transition-metal doped germanium nitride: A first-principles study, *Phys. Lett. A.* 374, 2010, 3234-3237.
73. M. Yang, S. J. Wang, Y. P. Feng, G. W. Peng, Y. Y. Sun, Electronic structure of germanium nitride considered for gate dielectrics, *J. Appl. Phys.* 102, 2007, 013507-6.
74. R. Lieten, S. Degroote, G. Borghs, United States Patent 8017509, 2011.
75. M. Yang, S. J. Wang, G. W. Peng, R. Q. Wu, Y. P. Feng, Ab initio study on intrinsic defect properties of germanium nitride considered for gate dielectric, *Appl. Phys. Lett.* 91, 2007, 132906-3.
76. R. R. Lieten, S. Degroote, M. Kuijk, G. Borghs, Crystalline Ge₃N₄ on Ge(111), *Appl. Phys. Lett.* 91, 2007, 222110-3.
77. G. Okamoto, K. Kutsuki, T. Hosoi, T. Shimura, H. Watanabe, Electrical characteristics of Ge-based metal-insulator-semiconductor devices with Ge₃N₄ dielectrics formed by plasma nitridation, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 11, 2011, 2856-2860.
78. Y. Fukuda, Y. Otani, H. Toyota, T. Ono, Trap density of GeN_x/Ge interface fabricated by electron-cyclotron-resonance plasma nitridation, *Appl. Phys. Lett.* 99, 2011, 022902-3.
79. Y. Fukuda, H. Okamoto, T. Iwasaki, K. Izumi, Y. Otani, H. Ishizaki, T. Ono. Thermal Improvement and Stability of Si₃N₄/GeN_x/p- and n-Ge Structures Prepared by Electron-Cyclotron-Resonance Plasma Nitridation and Sputtering at Room Temperature, *Jpn. J. Appl. Phys.* 51, 2012, 090204-3.
80. M. Kumar, M. K. Rajpalke, B. Roul, T. N. Bhat, A. T. Kalghatgi, S. B. Krupanidhi, Determination of MBE grown wurtzite GaN/Ge₃N₄/Ge heterojunctions band offset by X-ray photoelectron spectroscopy, *Phys. Status Solidi B.* 249, 2012, 58-61.

81. K. Maeda, N. Saito, D.Lu, Y. Inoue, K. Domen, Photocatalytic Properties of RuO₂-Loaded β -Ge₃N₄ for Overall Water Splitting, *J. Phys. Chem. C*. 111, 2007, 4749-4755.
82. G. Amatusci, N. Pereira, U.S. Patent 429/218.1., 2001.
83. Л. Одрит, Б. Огг. Химия Гидразина. Москва, ИЛ. 1954 с238
84. Нитрид кремния в электронике. Ред. А.В. Ржанов. Наука, Новосибирск. 1982. 200 с.
85. Нитрид кремния в электронике. Под. Ред. А.В. Ржанова, Новосибирск: Наука, 1982, 180 с.
86. Н.В.Коровин. Гидразин. М. :Химия. 1980. 272 с.
87. S. Vashioka, Sh. Tokaynagi. Deposition of silicon nitride films by the silicon-hydrazine process. *J. Electrochem. Soc.* 1967. 114(9), 962-963.
88. В.И. Мякиненков, В.М. Ногин, Б.Г. Анохин. Синтез и свойства диэлектрических пленок Si₃N₄. *Неорганические материалы*. 1974. 10(11), 1967-1971.
89. D. Dirtu, L. Odochian, A. Pui, I. Humelnicu, Thermal decomposition of ammonia. N₂H₄-an intermediate reaction product, *Centr. Eur. J. Chem.* 4, 2006, 666-673.
90. Satoshi Voshioka, Shigetoshi Tokainagi. deposition of silicon nitride film by the silane-hydrazine process. *J. Electrochem. Soc.* 114, N9, 2007, 962-964.
91. J.E. Troyan. Propereties, production and uses of hydrazine. *Ind. Eng. Chem.*, 45, N12, 1953, 2608–2612.
92. Химия гидразина. Л. Одрит, Б. Огг.
93. К.Н. Зеленин. Гидразин. *Химия. Соросовский образовательный ж.* N5, 1998, 59-65.
94. J.T. Robinson, F. K. Perkins, E. S. Snow, Zh. Wei, P. E. Sheehan. Reduced Graphene Oxide Molecular Sensors. *Nano Letters*. 8, N10, 2008, 3137-3140.
95. С. В. Ткачев, Е. Ю. Буслаева, С. П. Губин. *Неорганические Материалы*. 47, 2011, 5-14.
96. S. Stankovich , D. A. Dikin, R. D. Piner, K. A. Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, S. T. Nguyen, R. S. Ruoff. *Carbon*, 45, 2007, 1558-1564.
97. Белый В.И., Белослудов В.Р. Свойства поверхности соединений АШВV-металл. В кн.-Современные проблемы физической химии поверхности

- полупроводников. Под ред. Ржанова А.В., Репинского С.М. Новосибирск:Наука. Сиб. отделение, 1988, с.43-90.
98. D. Schmeisser, R. D. Schnell, A. Bogen, F. J. Himpsel, D. Rieger, G. Landgren, J. F. Morar, Surface oxidation states of germanium, *Surf. Sci.* 177, 1986, 455-465.
 99. S.J. Wang, J.W. Chai, J.S. Pan, A.C.H. Huan, Thermal stability and band alignments for Ge₃N₄ dielectrics on Ge, *Appl. Phys. Lett.* 89, 2006, 022105(3).
 100. K. Kutsuki, G. Okamoto, T. Hosoi, T. Shimura, H. Watanabe, Characteristics of pure Ge₃N₄ dielectric layers formed by high-density plasma nitridation, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 2008, 2415-2419.
 101. D.Jishiashvili, Z. Shiolashvili, V. Gobronidze, I. Nakhutsrishvili, A study of solid phase reactions at the Ge-GeO₂ interface. Proceedings of the International Symposium and Exhibition on Advanced Packaging Materials. Stone Mountain Park, GA, USA, 2002, 112-115.
 102. G. Xu, Z. Li, J. Baca, J. Wu, Probing nucleation mechanism of self-catalyzed InN nanostructures, *Nanoscale Res. Lett.* 5, 2010, 7-13.
 103. S. Noor Mohammad, Analysis of the Vapor–Liquid–Solid mechanism for nanowire growth and a model for this mechanism, *Nano Lett.* 8, 2008, 1532-1538.
 104. Jaeger, Richard C. thermal oxidation of silicon. introduction to microelectronic fabrication (2nd ed.). Upper Saddle River: Prentice Hall. 2002.
 105. N. Tabet, J. Al-Sadah, M. Salam, Growth of oxide layer on germanium (011) substrate under dry and wet atmospheres, *Surf. Rev. Lett.* 6, 1999, 1053-1060.
 106. O. J. Gregory, L. A. Pruitt, E. E. Crisman, C. Roberts, P.J. Stiles, native oxides formed on single-crystal germanium by wet chemical reactions, *J. Electrochem. Soc.* 135, 1988, 923-929.
 107. A. Mura, I. Hideshima, Z. Liu, T. Hosoi, H. Watanabe, K. Arima, Water growth on GeO₂/Ge(100) stack and its effect on the electronic properties of GeO₂, *J. Phys. Chem. C.* 117, n 2013, 165–171.
 108. T.F. Teng, W.L. Lee, Y.F. Chang, J.Ch. Jiang, J.H. Wang, W.H. Hung, Adsorption and thermal reactions of H₂O and H₂S on Ge(100), *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 1019–1027.
 109. R.F. Lever, F. Jona, Epitaxial growth of germanium using water vapor, *J. Appl. Phys.* 34, 1963, 3139-3140.
 110. L.S. Palatnik, I.I. Papirov, Epitaxial films, Nauka, Moscow, 1971.

111. S.M. Cohen, Y.L. Yang, E. Rouchouze, T. Jin, M.P. D'Evelyn, Adsorption and decomposition of hydrides on Ge(100), *J.Vac. Sci. Technol. A* 10, 1992, 2166-6.
112. T.J. Hsu, Ch.Y. Ko, W.T. Lin, Water-vapor-enhanced growth of Ge-GeO_x core-shell nanowires and Si_{1-x}Ge_xO_y nanowires, *Nanotechnology*. 18, 2007, 385601-4.
113. W.L. Lo, H.C. Chang, T.J. Hsu, W.T. Lin, Effects of Cu catalyst and water vapor on the growth of Ge-GeO_x core-shell nanowires via the carbothermal reduction of GeO₂ powders, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47, 2008, 3299-3302.
114. E. Sutter, B. Ozturk, P. Sutter, Selective growth of Ge nanowires by low-temperature thermal evaporation, *Nanotechnology*. 19, 2008, 435607-5.
115. Ch. J. Sahle, M. Zschintzsch, Ch. Sternemann, J. von Borany, A. Mücklich, A. Nyrow, N. M. Jeutter, R. Wagner, R. Frahm, M. Tolan, Influence of hydrogen on thermally induced phase separation in GeO/SiO₂ multilayers, *Nanotechnology*. 22, 2011, 125709-4.
116. S. N. Ruddlesden, P. Popper, On the crystal structure of the nitrides of silicon and germanium, *Acta Crystallogr.* 11, 1958, 465-468.
117. Sh. Rath, S. Sato, H. Ono, S. Nozaki, and H. Morisaki, *Mater. Chem. Phys.* 54, 1998, 244.
118. G. S. Henderson, D. R. Neuville, B. Cochain, L. Cormier The structure of GeO₂-SiO₂ glasses and melts: A Raman spectroscopy study. *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 2009, 468-474.
119. Shyama Rath, S. Sato, H. Ono, S. Nozaki, and H. Morisaki, Evidence of a tetragonal structure of germanium nanocrystals prepared by the cluster-beam deposition technique, *Mater. Chem. Phys.* 54, 1998, 244-246.
120. L. Pizzagalli, G. Galli, J. E. Klepeis, and F. Gygi, Structure and stability of germanium nanoparticles, *Phys. Rev. B* 63, 2001, 165324-165329.
121. Q. Xu, I. D. Sharp, D. O. Yi, C. Y. Liao, J. W. Beeman, K. M. Yu, J. W. Ager III, D. C. Chrzan, and E. E. Haller, Mechanical Properties of Nanostructured Materials—Experiments and Modeling, edited by J. G. Swadener, E. Lilleodden, S. Asif, D. Bahr, and D. Weygand, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 880E, Warrendale, PA (2005), BB5.22.

122. S. Noor Mohammad. Analysis of the Vapor–Liquid–Solid Mechanism for Nanowire Growth and a Model for this Mechanism. *Nano Letters*. 8, N5, 2008, 1532-1538.
123. M.He, A. Motayed, S. Noor Mohammad. Phase separations of single-crystal nanowires grown by self-catalytic chemical vapor deposition method. *The Journal of Chemical Physics*, 126, 2007, 06704 (5).
124. S. Noor Mohammad. Self-catalysis: A contamination-free, substrate-free growth mechanism for single-crystal nanowire and nanotube growth by chemical vapor deposition. *The Journal of Chemical Physics*, 125, 2006, 094705 (16).
125. R.-Q. Zhang, Y. Lifshitz and S.-T. Lee. Oxide-Assisted Growth of Semiconducting Nanowires. *Adv. Mater.* 15, 2003, 635-640.
126. Y.H. Gao, Y. Bando, T. Sato, Nanobelts of the dielectric material Ge_3N_4 , *Appl. Phys. Lett.* 79, 2001, 4565-4567.
127. T. Xie, Z. Jiang, G. Wu, X. Fang, G. Li, L. Zhang, Characterization and growth mechanism of germanium nitride nanowires prepared by an oxide-assisted method, *J. Crys.l Growth*. 283, 2005, 286-290.
128. J.W. Mullin, *Crystallization*, fourth ed., Reed Educational and Professional Publishing Ltd, Woburn MA, 2001.
129. B. Molina, L. E. Sansores, Electronic structures of Ge_3N_4 – possible structures, *Int. J. Quantum Chem.* 80, 2000, 249-257.
130. M. Yang, S. J. Wang, Y. P. Feng, G. W. Peng, Y. Y. Sun, Electronic structure of germanium nitride considered for gate dielectrics, *J. Appl. Phys.* 102, 2007, 013507(6).
131. Yang Ming. Thesis. Surface passivation and high-k dielectrics integration of Ge-based FETs: First-principles calculations and *in situ* characterizations. National University of Singapore. 2009.
132. W. Yang, Zh. Xie, H. Miao, L. Zhang, H. Ji, L. An, Synthesis of single-crystalline silicon nitride nanobelts via catalyst-assisted pyrolysis of a polysilazane, *J. Am. Ceram. Soc.* 88, 2005, 466-469.
133. B. Ghosh, Y. Sakka, N. Shirahata. Efficient green-luminescent germanium nanocrystals. **J. Mater. Chem. A**, 1, 2013, 3747-3751.

134. M. Zacharias, P. M. Fauchet, Light emission from Ge and GeO₂ nanocrystals. *J. Non-Cryst. Solids* 227–230, 1998, 1058-1062.
135. Y. Kanemitsu, H. Uto, Y. Masumoto. On the origin of visible photoluminescence in nanometer-size Ge crystallites. *Appl. Phys. Lett.* 61 (18), 1992, 2187-2189.
136. P. Hidalgo, B. Mendez, J. Piqueras, GeO₂ nanowires and nanoneedles grown by thermal deposition without a catalyst. *Nanotechnology* 16, 2005, 2521-2526.
137. S. Nozaki, S. Sato, S. Rath, H. Ono, and H. Morisaki, Optical properties germanium nanocrystals deposited by the cluster-beam evaporation technique. *Bull. Mater. Sci.* 22, 1999, 377-381.
138. J. Robertson, M. J. Powel, Gap states in silicon nitride. *Appl. Phys. Lett.* 44, 1984, 415 (3).
139. J. Robertson, Electronic structure of silicon nitride *Phil. Mag. B.* 63, 1991, 47-77.
140. MO. Orlandi, ER. Leite, R. Aguiar, J. Bettini, E. Longo. Growth of SnO nanobelts and dendrites by a self-catalytic VLS process. *J Phys Chem B.* 110, 2006, 6621(5).
141. Z. Fang, K. Tang, J. Shen, S. Lei, X. Liu, Q. Yang. Growth of tin dioxide nanobelts via Au-catalytic VLS process. *J Nanosci Nanotechnol.* 7, 2007, 4567-4570.
142. W.L. Hughes, Z.L. Wang, Formation of Piezoelectric Single-Crystal Nanorings and Nanobows. *J. Am. Chem. Soc.* 126, 2004, 6703-6709.
143. D.D. Ma, C.S. Lee, Y. Lifshitz, S.T. Lee, Periodic array of intramolecular junctions of silicon nanowires. *Appl. Phys. Lett.* 81, 2002, 3233(3).
144. M.-M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, E. Mozafari, M. Shokooh-Saremi. Effect of the synthesis route on the structural properties and shape of the indium oxide (In₂O₃) nano-particles. *Physica E* 41, 2009, 1757–1762.
145. Guodong Liu. Synthesis, Characterization of In₂O₃ Nanocrystals and Their Photoluminescence Property. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6, 2011, 2162 – 2170.
146. M. Seethaa, P. Meenad, D. Mangalaraj, Yoshitake Masudae, K. Senthilf. Synthesis of indium oxide cubic crystals by modified hydrothermal route for application in room temperature flexible ethanol sensors. *Materials Chemistry and Physics.* 133, 2012, 47–54.