

ქეთევან დავითაძე

ტულიუმის, პრაზეოდიუმის და ნეოდიუმის
ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების
მიღება, ლებირება და ფიზიკური თვისებები

წარმოდგენილია დოქტორის აკადემიური ხარისხის
მოსაპოვებლად

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი
თბილისი, 0175, საქართველო
თვე, წელი

საავტორო უფლება © წელი, დავითაძე ქეთევან, 2008

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტი

ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტი

ჩვენ, ქვემოთ ხელისმომწერნი ვადასტურებთ, რომ გავეცანით ქეთევან დავითაძის მიერ შესრულებულ სადისერტაციო ნაშრომს დასახელებით: “ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღება, ლეგირება და ფიზიკური თვისებები” და ვაძლევთ რეკომენდაციას საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის “ ინფორმატიკისა და მართვის სისტემების ფაკულტეტის” სადისერტაციო საბჭოში მის განხილვას დოქტორის აკადემიური ხარისხის მოსაპოვებლად.

თარიღი

ხელმძღვანელი:	პროფესორი ზაურ ჯაბუა
რეცენზენტი:	ფიზ. მათ. მეცნ. დოქტორი ზურაბ ჯიბუტი
რეცენზენტი:	ფიზ. მათ. მეცნ. დოქტორი თამაზ ეთერაშვილი
რეცენზენტი:	

ავტორი: ქეთევან დავითაძე

დასახელება: “ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღება, ლეგირება და ფიზიკური თვისებები”

ფაკულტეტი: ინფორმატიკისა და მართვის სისტემები

ხარისხი: დოქტორი

სხდომა ჩატარდა: თარიღი

ინდივიდუალური პროვზნებების ან ინსტიტუტების მიერ ზემომოყვანილი 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

იშვიათმიწა ელემენტების (იმე) შენაერთებს გააჩნიათ მთელი რიგი უნიკალური თვისებები, რაც გამოწვეულია იმე-ს ატომების ელექტრონული გარსის აგებულების თავისებურებებით. ცნობილია, რომ იმე-ს ატომებს გააჩნიათ შეუვსებელი 4f შიდა გარსი, რომლის შევსებაც ხორციელდება თანდათან ლანთანიდან ლუტეციუმამდე. ამასთან ადგილი აქვს 4f მდგომარეობის ლოკალიზაციას, ვინაიდან 4f დონეები განლაგებულია ატომის სიღრმეში და ამდენად ისინი ეკრანირებულია გარეშე ზემოქმედებისაგან. შენაერთის წარმოქმნისას ადგილი აქვს არა 4f გარსების ურთიერთგადაფარვას, არამედ ლოკალური დონეების წარმოქმნას, რომლებიც ატომური დონეების მსგავსად იქცევიან. შესაბამისი შენაერთის თვისება დამოკიდებულია იმაზე, თუ როგორ მდგომარეობას დაიკავენ ვიწრო 4f ზონა. თუ ის მოხვდა აკრძალულ ზონაში, კრისტალი ნახევარგამტარია, თუ სავალენტო ზონაში – დიექტრიკი, ხოლო თუ 4f ზონა გამტარებლობის ზონის ფარგლებში მოხვდა, მაშინ შენაერთი ლითონურ თვისებებს ავლენს.

იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდებს გააჩნიათ დიდი აკრძალული ზონის სიგანე და ამიტომ წარმოადგენენ პერსპექტიულ მასალებს სპექტრის ხილულ უბანში მომუშავე ოპტოელექტრონულ ხელსაწყოების, პოლიკრისტალური ოპტიკური კერამიკისა და თერმოელექტრული გარდამქმნელების შესაქმნელად. იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდები ძნელდნობადი მასალებია და, ამდენად, შეუძლიათ მუშაობა მაღალ ტემპერატურაზე. მიუხედავად მათი უნიკალური თვისებებისა, ბევრი მათგანი შესწავლილი არ არის, სრულყოფილი მოცულობითი კრისტალებისა და ფირების მიღება საკმაოდ რთულ ტექნოლოგიურ ამოცანას წარმოადგენს.

მოცემული ნაშრომის ძირითად მიზანს წარმოადგენდა ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღება, ლევირება და მათი ოპტიკური, ელექტროფიზიკური და მექანიკური თვისებების შესწავლა.

ტულიუმისა და პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირები მიღებულ იქნა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით. ფუძემდებლად გამოყენებულ იყო ნადნობი კვარცი, პოლიკრისტალური სიტალი, ლეიკოსაფირონი და მონოკრისტალური სილიციუმი. რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული მონაცემებით დადგენილ იქნა მიღებული ფირების ფაზური შემადგენლობა და კრისტალური სტრუქტურა.

ყველაზე სრულყოფილი ფირები მიღებულ იქნა ფუძემდრის 870 K ტემპერატურაზე. ფირები შეესაბამებოდა θ ფორმას (კუბური სინგონია, სივრცული ჯგუფი $I\bar{4}3d$, სტრუქტურული ტიპი Tl_2O_3), მესრის მუდმივათი $a = 12.46 \text{ \AA}$.

პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირები მიღებულ იქნა ფუძემდრის 970 K ტემპერატურაზე, ფირები შეესაბამებოდა γ ფორმას (კუბური სინგონია, სივრცული ჯგუფი $I\bar{4}3d$ სტრუქტურული ტიპი Tl_3P_4), მესრის მუდმივათი $a = 8.91 \text{ \AA}$.

ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირები მიღებულ იქნა წინასწარ სინთეზირებული შენაერთის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული

აორთქლების მეთოდით აღნიშნულ ფუძეშრეებზე. სრულყოფილი კრისტალური ფირები მიღებულ იქნა ფუძეშრის 1000 K ტემპერატურაზე და შეესაბამებოდნენ γ ფორმას, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის მსგავსად, მესრის მუდმივათი $a = 8.60 \text{ \AA}$.

მიღებული ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების კუთრი წინაღობა მაღალი იყო $\approx 10^8$ ომი·მ, რაც დამახასიათებელია Ln_2S_3 შენარეთებისათვის და მიუთითებს მიღებული შენარეთების სტეკიომეტრიულ შემადგენლობასთან სიახლოვეს, რაც დადასტურდა მიღებულ ფირებზე ჩატარებული მიკროზონდური ანალიზითაც.

მიღებული ფირების მაღალი კუთრი ელექტროწინაღობა ართულებს ფოტოელექტრული თვისებების გაზომვას და მასალის გამოყენებას მთელი რიგი პრაქტიკული მიზნებისთვის. ამიტომ ჩატარებულ იქნა ფირების ლეგირება კადმიუმისა და ტყვიის ატომებით. ამასთან ტყვიის ატომებით ლეგირება განხორციელდა მინარევის შემოსაზღვრული წყაროდან დიფუზიის მეთოდით, რისთვისაც ფირებზე წინასწარ ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ვაფენდით ტყვიის ფენას და ვაწარმოებდით 900 K –ზე დიფუზიურ გამოწვას. ფირების კადმიუმით ლეგირებას ვახდენდით დახურულ მოცულობაში აირადი ფაზიდან ასევე 900 K ტემპერატურაზე. ლეგირების შემდეგ ფირებს გააჩნდათ ელექტრონული გამტარებლობა, ხოლო კუთრი წინაღობა ტყვიით ლეგირებულ ფირებში 7-8 რიგით შემცირდა, ხოლო კადმიუმით ლეგირებულ ფირებში – 3-9- რიგით.

$\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის ფირებზე შესწავლილ იქნა არეკვლისა შთანთქმის სპექტრი 1.2–5.2 ევ ენერგიათა ინტერვალში. ნაჩვენებია, რომ $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის ფირების შთანთქმის კიდის ფორმირებაში მონაწილეობას იღებს პირდაპირი და არაპირდაპირი გადასვლები, შესაბამისად 1.2 ევ და 2.5 ევ-ზე.

$\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის ფირების შთანთქმის კოეფიციენტის სახშირული ანალიზით შეფასებულია მათი აკრძალული ზონის სიგანე – შესაბამისად 2.8 ევ და 2.9 ევ.

$\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ისა და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის კადმიუმით და ტყვიით ლეგირებული ფირების ფოტოგამტარებლობის და ფოტო ემპ-ს სპექტრალური და ტემპერატურული დამოკიდებულებების შესწავლამ აჩვენა, რომ ფოტომგრძნობიარობაში ძირითად როლს თამაშობენ აქცეპტორული დონეები, რომლებიც წარმოიქმნებიან კათიონურ ქვემესერში მათი კომპენსაციით კადმიუმის ან ტყვიის მინარევის შეყვანის დროს.

კადმიუმით ლეგირებულ $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის-ის ფირებში შესწავლილია ფოტოგამტარებლობის ხანგრძლივდროიანი რელაქსაცია. შეფასებულია რელაქსაციური ბარიერის სიდიდე 0.12–0.28 ევ. დადგენილია ტულისუმის ვაკანსიით შექმნილი აქცეპტორული დონის იონიზაციის ენერგია.

უკანასკნელ ხანებში თხელი ფირების ოპტიკური და ელექტრული თვისებებისადმი ინტერესის პარალელურად დიდია დაინტერესება მათი მექანიკური თვისებებითაც, ვინაიდან ხშირად სათანადო ელექტროფიზიკური თვისებების მქონე ფირებს გააჩნიათ დაბალი მექანიკური სიმტკიცე, რაც ხელს უშლის მათ გამოყენებას. წინამდებარე ნაშრომში ფირების მექანიკური სიმტკიცე შესწავლილ იქნა ე.წ. სრული გახეხვის მეთოდით, რომლის პრინციპი მდგომარეობს იმაში, რომ ფირების მექანიკურ სიმტკიცეზე და მათი ფუძეშრეზე მიკრობადობის ხასიათზე შეიძლება ვიმსჯელოთ იმ სამუშაოს მიხედვით, რაც აუცილებელია დაიხარჯოს ფირის ფუძეშრიდან მთლიანად გადასახეხად. ამ დროს ერთიდაიგივე სისქის ფირებზე ერთიდაიგივე

დატვირთვისას ხდებოდა მუშა სხეულის – ზამშის ფენა ალმასის პასტით – გატარება მანამ, სანამ ფირი მთლიანად არ მოშორდებოდა ფუძეშრეს. დავითვალეთ რა სრული გადახეხვისათვის საჭირო გასმათა რაოდენობა და შევადარეთ ის ეტალონს, როგორც ყველაზე დაბალი სიმტკიცის მასალას, ტულიუმის მონოანთიმონიდს, ჩატარებულმა გამოკვლევებმა DyS , $\theta-Tm_2S_3$, $\gamma-Pr_2S_3$, $\theta-Yb_2S_3$, $\gamma-Nd_2S_3$ ფირებზე, აჩვენეს, რომ ყველაზე მაღალი ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე გააჩნიათ ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილ ფირებს, ხოლო ყველაზე დაბალი – სილიციუმის ფუძეშრეზე დაფენილს. გამოთქმულია ვარაუდი, რომ ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი ფირების მაღალი მექანიკური სიმტკიცე დაკავშირებულია ფუძეშრესა და დაფენილი მასალების სითბური გაფართოების კოეფიციენტების სიახლოვესთან.

სამეცნიერო ლიტერატურაში არსებული მონაცემებისა და მოცემულ ნაშრომში შესრულებული შედეგებით შეიძლება აისახოს იშვიათმიწა ელემენტის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების პრაქტიკული გამოყენების პერსპექტივები. ისინი წარმოადგენენ დიელექტრიკებს მაღალი ოპტიკური გამჭვირვალობის უბნით. მათი ლეგირება კადმიუმით მნიშვნელოვნად ზრდის ამ მასალების ფოტომგრძნობიარობას და პერსპექტიულს ხდის მათ გამოყენებას ფოტომგრძნობიარე ხელსაწყოების შესაქმნელად.

ნაშრომში მიღებული შედეგები უთუოდ ხელს უწყობს იმე-ს შენაერთების შესწავლას და მყარი ტანის ფიზიკის მრავალი საკითხის ახლებურ გააზრებას.

Abstract

შ ი ნ ა ა რ ს ი

შესავალი.....	17
თავი I. ლიტერატურული მონაცემების მიმოხილვა.....	23
1.1. ზოგიერთი იმე-გოგირდი სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები.....	23
1.2. ზოგიერთი იმე-ს მონოსულფიდების მოცულობითი კრისტალების და თხელი ფირებს მოღება და კრისტალური სტრუქტურა.....	26
1.3. ზოგიერთი იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების მიღება და კრისტალური სტრუქტურა.....	28
1.4. იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების ელექტროფიზიკური თვისებები.....	32
1.5. იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების ოპტიკური თვისებები და ენერგეტიკული სტრუქტურა.....	33
1.6. თავი I დასკვნები.....	35
თავი II. თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიური, მაკონტროლებელი და ფიზიკური თვისებების შესწავლის თავისებურებები.....	38
2.1 ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები დანადგარები.....	38
2.2 ფუძეშრისათვის წაყენებული მოთხოვნები და გაწმენდის მეთოდები.....	44
2.3 ფირების სისქის კონტროლი.....	47
2.4 რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული კვლევის მეთოდები.....	48
2.5 ქიმიური შემადგენლობის კვლევის მეთოდები.....	49
2.6 იშვიათმიწა იონეს ვალენტობის განსაზღვრის მეთოდები.....	50
2.7 ელექტროფიზიკური, ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებების კვლევის მეთოდები.....	51
2.7.1. კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას განსაზღვრა.....	51
2.7.2. თერმო ემპ-ს განსაზღვრა.....	53
2.7.3. ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებების კვლევის მეთოდები.....	54
თავი III. იმე-ის სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია, კრისტალური სტრუქტურა, ფიზიკური და ქიმიური ანალიზი.....	61
3.1. თხელი ფირების მიღება ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით და ტექნოლოგიური თავისებურებები.....	61
3.1.1. ამორთქლებლები. ფირის განაწილება ფუძეშრეზე	61
3.1.2. თხელი ფირების წარმოქმნის კინეტიკა და სტრუქტურა.სხვა პარამეტრის გავლენა ფირის სტრუქტურაზე.....	62

3.1.3. თხელი ფირების მიღება ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით	65
3.2. ტულიუმის, ნეოდიუმის და პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების მიღება, ფაზური შემადგენლობა და კრისტალური სტრუქტურა.....	68
3.2.1. ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების მიღება.....	68
3.2.2. პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების მიღება.....	72
3.2.3. ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების მიღება.....	74
3.3. ტულიუმის, ნეოდიუმის და პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების ლეგირება.....	79
3.3.1. მალეგირებელი ელემენტის შერჩევა	79
3.3.2. ლეგირების მეთოდის შერჩევა.....	80
3.3.3. ლეგირების ტექნოლოგია.....	82
3.4. თავი III დასკვნები.....	83
თავი IV. ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებები.....	84
4.1. ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები.....	84
4.2. პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები.....	88
4.3. ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები.....	91
4.4. კადმიუმითა და ტყვიით ლეგირებული თხელი ფირების ელექტროფიზიკური და ფოტოელექტრული თვისებები.....	95
4.5. ხანგრძლივი რელაქსაცია კადმიუმით ლეგირებულ Tm_2S_3 -ის თხელ ფირებში.....	103
4.6. IV თავი დასკვნები.....	107
თავი V. ტულიუმის და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე	109
5.1. V თავი დასკვნა.....	114
დასკვნები.....	114
ლიტერატურა.....	117

ცხრილების ნუსხა

ცხრილი 1.1. სამარიუმისა და დისპროზიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების კრისტალოგრაფიული მონაცემები.....	30
ცხრილი 1.2. იტერბიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების კრისტალოგრაფიული მონაცემები.....	31
ცხრილი 3.1. ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების კრისტალოგრაფიული მონაცემები.....	70
ცხრილი 3.2. ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების კრისტალოგრაფიული მონაცემები.....	77
ცხრილი 5.1. თხელი ფირების ადგეზიის გაზომვის მექანიკური მეთოდები...	110
ცხრილი 5.2 ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტის სულფიდების ფუძემდრის მასალის (სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) სითბური გაფართოების კოეფიციენტები)	113

ნახაზების ნუსხა

1.1.	Yb-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა.....	24
1.2.	Dy-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა	25
1.3.	Nd-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა.....	26
1.4.	Nd ₂ S ₃ ოპტიკური ფუნქციების $\epsilon_1(1)$, $\epsilon_2(2)$ და ენერგიის დანაკარგების ფუნქციის $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ (3) სპექტრები.....	35
2.1.	ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური სისტემის სქემა.....	39
2.2.	(I) YBH 75P3 ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა (I სექტორი).....	40
2.2.	(II) YBH 75P3 ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა (I სექტორი).....	40
2.3.	იმე-ს და გოგირდის ამორთქლებლის კონსტრუქციის სქემა.....	42
2.4.	ფუძეშრის გამახურებლის სქემატური გამოსახულება.....	43
2.5.	BYII-5 მარკის ვაკუუმური პოსტის სქემატური გამოსახულება.....	44
2.6.	კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესასწავლი დანადგარის ბლოკ-სქემა.....	51
2.7.	თერმო-ემპ-ს გასაზომი დანადგარის ბლოკ-სქემა.....	53
2.8.	KCBY-2 კომპლექსის ფუნქციონალური სქემა.....	55
2.9.	ფოტოელექტრული თვისებების შესასწავლი დანადგარის ოპტიკური სქემა.....	59
2.10.	ფოტოელექტრული თვისებების შესასწავლი მოწყობილობის ელექტროგამზომი ნაწილის ბლოკ-სქემა.....	59
3.1.	მ-Tm ₂ S ₃ თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, T _ფ =870 K; სისქე – 2.5.მკმ).....	71
3.2.	მ-Tm ₂ S ₃ თხელი ფირის ზედაპირზე Tm (ა) და S (ბ) განაწილების გამოსახულება რენტგენის მეორად სხივებში და ფირის ზედაპირის მიკროფოტოგრაფია (გ).....	71
3.3.	γ -Pr ₂ S ₃ –ის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე საფირონი, T _ფ =950 K, ფირის სისქე 1,6 მკმ).....	73

3.4. γ -Nd ₂ S ₃ თხელი ფირის რენტგენოფრაქტოგრამა (ფუძეშრე- ლეიკოსაფირონი, T _ფ =1000 K, სისქე – 2 მკმ)	78
3.5. γ -Nd ₂ S ₃ თხელი ფირის ზედაპირზე Nd(ა) და S(ბ) განაწილების გამოსახულება რენტგენის სხივებში და ფირის ზედაპირის მიკროფოტოგრაფია (გ).....	78
4.1. არეკვლის (1) და შთანთქმის სპექტრები (2) (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, T _ფ =870 K, სისქე – 2.5 მკმ).....	86
4.2. θ -Tm ₂ S ₃ -ის თხელი ფირის შთანთქმის კოეფიციენტის სიხშირული დამოკიდებულება არაპირდაპირი (1) და პირდაპირი (2) ზონათაშორისი ელექტრონული გადასვლებისას (ფუძეშრე- ლეიკოსაფირონი, T _ფ =870 K, სისქე – 2.5 მკმ).....	87
4.3. γ -Pr ₂ S ₃ -ის ფირების არეკვლის (1) და გამჭვირვალობის (2) სპექტრები (ფუძეშრე – ლეიკოსაფირონი, T _ფ =950 K, სისქე – 1,8 მკმ).....	88
4.4. γ -Pr ₂ S ₃ ფირების არეკვლის სპექტრალური დამოკიდებულება შთანთქმის კიდის მახლობლობაში (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, T _ფ =950 K, სისქე – 1,8 მკმ).....	89
4.5. γ -Pr ₂ S ₃ ფირების გამჭვირვალობის სპექტრალური დამოკიდებულება შთანთქმის კიდის მახლობლობაში (ფუძეშრე – ლეიკოსაფირონი, T _ფ =950 K, სისქე – 1,8 მკმ).....	89
4.6. γ -Pr ₂ S ₃ ფირების შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულება.....	90
4.7. γ -Nd ₂ S ₃ თხელი ფირის არეკვლის (1) და გამჭვირვალობისა (2) სპექტრალური დამოკიდებულებები ენერგიათა უბანში $\hbar\omega \ll \Delta E_g$ (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, სისქე-2,0 მკმ).....	92
4.8. γ -Nd ₂ S ₃ თხელი ფირის არეკვლის სპექტრალური დამოკიდებულება შთანთქმის კიდესთან (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, სისქე-2,0 მკმ).....	93
4.9. γ -Nd ₂ S ₃ თხელი ფირის გამჭვირვალობის სპექტრალური დამოკიდებულება შთანთქმის კიდესთან (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, სისქე-2,0 მკმ).....	94
4.10. γ -Nd ₂ S ₃ თხელი ფირის შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულება (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, სისქე-2,0 მკმ).....	94
4.11. ფგ-ის სპექტრალური დამოკიდებულება სხვადასხვა ტემპერატურებზე Tm ₂ S ₃ :Pb ფირებში.....	96

4.12. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულება სხვსდასხვა ტემპერატურებზე ტყვიით ლეგირებული $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ ფირისათვის.....	96
4.13. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულებები სხვსდასხვა ტემპერატურებზე ტყვიით ლეგირებული $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ თხელი ფირისათვის.....	97
4.14. ნაზი სტრუქტურა ტყვიით ლეგირებული $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის ფირის ფგ-ის სპექტრში.....	97
4.15. ფგ-ის სპექტრში ნაზი სტრუქტურა $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის ტყვიით ლეგირებული ფირებისთვის 120 K ტემპერატურისას.....	98
4.16. ფგ-ის სპექტრში ნაზი სტრუქტურა $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის ტყვიით ლეგირებული ფირებისთვის 120 K ტემპერატურისას.....	99
4.17. ფგ-ის სპექტრალური დამოკიდებულება სხვსდასხვა ტემპერატურებზე $\text{Tm}_2\text{S}_3\text{:Cd}$ ფირებში.....	100
4.18. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულება სხვსდასხვა ტემპერატურებზე კადმიუმით ლეგირებული $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ ფირისათვის.....	100
4.19. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულებები სხვსდასხვა ტემპერატურებზე კადმიუმით ლეგირებული $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ თხელი ფირისათვის.....	101
4.20. ფოტო-ემმ-ს სპექტრალური დამოკიდებულება $\text{Tm}_2\text{S}_3\text{:Pb}$ და $\text{Tm}_2\text{S}_3\text{:Cd}$ ფირებში შესაბამისად 122 K და 113 K ტემპერატურებზე.....	101
4.21. ტყვიით (1) და კადმიუმით (2) ლეგირებულ ფირებში ფოტო-ემმ-ს სპექტრალური დამოკიდებულება.....	102
4.22. ფგ-ის კინეტიკა $T=110$ K დროს ($\lambda=470$ ნმ, $J=150$ მგტ/სმ ²) (პუნქტორი შეესაბამება განათების შეწყვეტას).....	104
4.23. რელაქსაციის (1) და ფგ-ის სტაციონარული მნიშვნელობის დადგენის (2) მახასიათებლები. ნგ-ის რელაქსაციური მრუდები $T=115$ K (3), $T=125$ K (4)	105
4.24. ფგ (1) და ნგ (2) დამოკიდებულება გამოსხივების ინტენსივობაზე 110 K დროს ($\lambda =470$ ნმ)	106
4.25. ფგ-ის (1) და ნგ-ის (2) სპექტრი 120 K ტემპერატურაზე (ფგ ნირმირებულია ფოტონების ერთიდაგივე რაოდენობაზე $J=0,065$ მგტ/სმ ²)	107

5.1. ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის გასაზომი დანადგარის სქემა.....	111
5.2. სილიციუმის, სიტალისა და ლეიკოსაფირონის ფუძეშრებზე მიღებული ზოგიერთი იმე-ს ანთიმონიდებისა და სულფიდების თხელი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე.....	112

მადლიერება

უღრმეს მადლობას ვუხდით სამუშაოს ხელმძღვანელს, პროფ. ზ. ჯაბუას, საკვლევი თემის დასმის, სამუშაოს ჩატარების მიმართ ყოველდღიური ინტერესისა და მიღებული შედეგების დამუშავებასა და გაფორმებაში გაწეული წვლილისათვის, დოც. ლ. გლურჯიძეს, პროფ. ა. გიგინეიშვილს და პროფ. ე. ქუთელიას ოპტიკური, ელექტროფიზიკური და რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული კვლევების ჩატარებასა და შედეგების დამუშავებაში დახმარებისათვის. ასევე მადლობას ვუხდით უფ. მეცნ. თანამ. გ. მაზმიშვილს რენტგენული მოკროზონდური ანალიზის ჩატარებისათვის, დოც. დ. გზირიშვილს, მეცნიერ თანამშრომლებს თ. ლოჩიშვილს და მ. სტამატელს, რომლებთანაც მჭიდრო თანამშრომლობით შესრულდა ნაშრომი.

შ ე ს ა მ ა ლ ი

იშვიათმიწა ელემენტების (იმე) შენაერთები ხასიათდებიან მთელი რიგი უნიკალური ფიზიკური თვისებებით. მათ ფუძეზე შექმნილია ეფექტური ლუმინოფორები, მასალები დისკრეტული და კოლოგრაფიული ინფორმაციის ჩასაწერად, პოლიკრისტალური ოპტიკური კერამიკა, მრავალი ღაზერული მასალა, დიელექტრიკები ელექტრონული სტრუქტურისათვის, თერმოელექტრული გარდამქმნელები და ა.შ.. იმე-ს სულფიდები ძნელადდნობადი მასალებია, ამდენად მათ შეუძლიათ მუშაობა მაღალ ტემპერატურებზე. თავიანთი ელექტრული თვისებებით ისინი წარმოადგენენ დიელექტრიკებს, ნახევრადლითონებს და ნახევარგამტარებს. როგორც წესი, იმე-ს შენაერთებს გააჩნიათ აბსოლუტური მნიშვნელობით გიგანტური ეფექტები, ხშირად კი პრინციპულად ახალი და უნიკალური თვისებები. უკანასკნელი ათი წლის განმავლობაში იმე-ს შენაერთებისადმიძველ მსოფლიოში სულ უფრო მზარდი ინტერესი შეიმჩნევა, რასაც ადასტურებს თუნდაც ის ფაქტი, რომ მხოლოდ 2008 წელს დაგეგმილია ამ მასალებისადმი მიძღვნილი სამი საერთაშორისო კონფერენცია ალაბამაში (აშშ), დრეზდენში (გერმანია) და კარპახში (პოლონეთი). საინტერესო და უნიკალური თვისებების გარდა, ინტერესი გამოწვეულია მოპოვებული იმე-ის რაოდენობის ზრდით, მაღალი სისუფთავის მიღწევით და, რაც არა ნაკლებ მნიშვნელოვანია ღირებულების შემცირებით.

იმე-ის შენაერთების თვისებების უნიკალობას იწვევს იმე-ის ატომების ელექტრონული გარსის აგებულების თავისებურებები. როგორც ცნობილია, იმე-ს ატომებს გააჩნიათ შეუვსებელი 4f შიდა გარსი, რომლის შევსებაც ხორციელდება თანდათან La-დან Lu-მდე. ამასთან ადგილი აქვს 4f მდგომარეობის არსებით ლოკალიზაციას, რაც გამოწვეულია იმით, რომ 4f დონეები განლაგებულია ატომის სიდრმეში და ამდენად ისინი ეკრანირებულია გარეშე ზემოქმედებისაგან $5S^2P^6$ ელექტრონებით. შენაერთის წარმოქმნისას ადგილი აქვს არა 4f გარსების ურთიერთ გადაფარვას (ვინაიდან 4f გარსის რადიუსი – $0,3 \text{ \AA}$, ატომებს შორის მანძილის მხოლოდ

10%-ს შეადგენს), არამედ $\sim 10^{28}$ მ³ კონცენტრაციის ლოკალური ღონეების წარმოქმნას, ეს უკანასკნელი კი ატომური ღონეების მსგავსად იქცევიან [1].

შესაბამისი შენაერთების თვისება დამოკიდებულია იმაზე, თუ როგორ მდგომარეობას დაიკავენ ვიწრო 4f ზონა. თუ ის მოხვდა აკრძალულ ზონაში, კრისტალი ხასიათდება ნახევარგამტარის თვისებებით. თუ 4f ზონა განთავსდა სავალენტო ზონაში, მაშინ მასალა დიელექტრიკია, ხოლო თუ 4f ზონა მოხვდა გამტარებლობის ზონის ფარგლებში, მაშინ შენაერთი ლითონურ თვისებებს ავლენს.

იმე-ს ერთნახევრიან ჰალკოგენიდებს გააჩნიათ დიდი აკრძალული ზონის სიგანე და ამიტომ წარმოადგენენ პერსპექტიულ მასალებს სპექტრის ხილულ უბანში მომუშავე ოპტოელექტრონული ხელსაწყოების შესაქმნელად. უნდა შევნიშნოთ, რომ ჰალკოგენიდების ფიზიკური თვისებები დამოკიდებულია მათში კომპონენტების რაოდენობრივ თანაფარდობაზე და იმე-ს იონის ვალენტობაზე. ასე მაგალითად, სამვალენტიანი იმე-ს მონოჰალკოგენიდები და 3:4 თანაფარდობის შენაერთები წარმოადგენენ ლითონებს, ორვალენტიანი იმე-ს მონოჰალკოგენიდები – ნახევარგამტარებს, ერთნახევრიანი იმე-ს ჰალკოგენიდები კი – დიელექტრიკებს.

იმე-ის ჰალკოგენიდები, გარდა პრაქტიკული გამოყენებისა, საინტერესო მასალებია თეორიული შესწავლის თვალსაზრისითაც, ვინაიდან ეს ხელს უწყობს მყარი ტანის ფიზიკის მრავალი საკითხის ახლებურად გააზრებას.

იმე-ს ჰალკოგენიდების ფიზიკური თვისებების ყოველმხრივი შესწავლა და პრაქტიკული მიზნებისთვის გამოყენება მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული ამ მასალების სრულყოფილი მოცულობითი კრისტალების და თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავებაზე. მნიშვნელოვან ყურადღებას იქცევენ თხელფიროვანი ობიექტები, ვინაიდან თანამედროვე მიკროელექტრონიკის განვითარება მოითხოვს განსაკუთრებული თვისებების მქონე ფიროვანი ობიექტების ტექნოლოგიის საფუძვლების დამუშავებას. თხელი ფირების სხვადასხვა საფენებზე მომზადების პრობლემის გადაწყვეტა დაკავშირებულია მათი ფიზიკური თვისებების შესწავლასთან, ფირების ქიმიური და ფიზიკური შემადგენლობის, კრისტალური სტრუქტურისა და მათი სრულყოფის ხარისხთან კავშირში. საინტერესოა ის ფაქტიც, რომ თხელფიროვანი ობიექტების თვისებები შეიძლება განსხვავდებოდეს

შესაბამისი მოცულობითი ობიექტების თვისებებისაგან და ამჟამად მათი შედარება ხელს უწყობს მასალის თვისების უფრო ღრმად შესწავლას, რაც ხშირად პერსპექტიულს ხდის მათ პრაქტიკულ გამოყენებას.

ყოველივე ზემოთქმული საშუალებას გვაძლევს გამოვიტანოთ დასკვნა, რომ იმე-ს ჰალკოგენიდების, რომლებსაც მიეკუთვნება სულფიდები, სრულყოფილი თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავება და მათი ფიზიკური თვისებების შესწავლა წარმოადგენს საინტერესო სამეცნიერო-ტექნიკურ ამოცანას.

უდავოა, თუ რამდენად საიმედოა მოცემული შენაერთის ექსპერიმენტულად დადგენილი თვისებები, დამოკიდებულია საკვლევი მასალის სრულყოფაზე, ხოლო ეს უკანასკნელი, ცხადია, განპირობებულია მასალის მიღების ტექნოლოგიის დამუშავების ხარისხით. თხელფიროვანი ობიექტების ფიზიკური თვისებები თავისი სპეციფიურობის გამო ძალიან მგრძნობიარეა როგორც შემადგენლობის, ისე კრისტალური მესრის სრულყოფის მიმართ. სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია სუსტადაა დამუშავებული, ზოგ შემთხვევაში კი შესაბამისი მასალა სამეცნიერო ლიტერატურაში საერთოდ არ არის მოცემული.

მოცემული ნაშრომის ძირითად მიზანს წარმოადგენდა ტულიუმის, ნეოდიუმისა და პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღება და ფიზიკური თვისებების გამოკვლევა ოპტიმალური ტექნოლოგიური რეჟიმებისა და ძირითადი ფიზიკური პარამეტრების დადგენის მიზნით, რისთვისაც ნაშრომში დასმულია და გადაწყვეტილია შემდეგი ამოცანები:

1. ტულიუმის, ნეოდიუმის და პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავება სხვადასხვა ფუძეშრეზე;

2. ფირების ფაზური შემადგენლობისა და კრისტალური მესრის სრულყოფის გამოკვლევა ტექნოლოგიური რეჟიმების პარამეტრებთან დამოკიდებულებით;

3. Tm, Nd და Pr ერთნახევრიანი სულფიდების ფირების მალეგირებელი ელემენტების და ლეგირების მეთოდის შერჩევა, ლეგირების პროცესის ჩატარება;

4. Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების ოპტიკური თვისებების შესწავლა;

5. კადმიუმისა და ტყვიის ატომებით ლეგირებული Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებების შესწავლა.

6. მიღებული ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის შესწავლა.

ნაშრომის მეცნიერული სიახლე მდგომარეობს შემდეგში:

1. პირველადაა დამუშავებული Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია სხვადასხვა ფუძეშრეზე;

2. პირველადაა შესწავლილი Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ლეგირების შესაძლებლობა. დამუშავებულია ამ ფირების Cd-სა და Pb-ის ატომებით ლეგირების მეთოდოლოგია;

3. პირველადაა შესწავლილი Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები;

4. პირველადაა გამოკვლეული Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების Cd-სა და Pb-ის ატომებით ლეგირებული ფირების ელექტროგამტარებლობა და ფოტოელექტრული თვისებები;

5. პირველადაა შესწავლილი Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის დამოკიდებულება ფუძეშრის ტემპერატურაზე ფირების მიღების პროცესში და შესწავლილია სხვადასხვა ფუძეშრეზე მიღებული ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე.

ნაშრომის პრაქტიკული ღირებულება. დისერტაციაში დამუშავებული Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების სრულყოფილი თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია სხვადასხვა ფუძეშრეზე შედარებით მარტივი და ეფექტური ვაკუუმურ-თერმული აირთქლების მეთოდით შეიძლება გამოყენებულ იქნას შესაბამისი მიკროელექტრონული ხელსაწყოების დასამზადებლად. მიღებული ფირების Cd-სა და Pb-ის ატომებით ლეგირების შედეგად მიღწეული მაღალი ფოტომგრძნობიარობა პერსპექტიულს ხდის მათ ფოტომგრძნობიარე ხელსაწყოებში გამოყენებას.

პირველად შესწავლილი ელექტრული, ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებები ხელს უწყობს იმე-ის შენაერთებში მიმდინარე ფიზიკური პროცესების კანონზომიერებისა და ბუნების შესახებ არსებული წარმოდგენების უკეთ გააზრებას, ხოლო მრავალი პირველად მიღებული

ექსპერიმენტის შედეგი შეიძლება გამოყენებულ იქნას შესაბამისი დარგის ცნობარებში.

ნაშრომის აპრობაცია. წარმოდგენილი ნაშრომის ძირითადი შედეგები მოხსენებული იყო 2007 წლის საერთაშორისო კონფერენციაზე “Spin electronics: novel physical phenomenon and materials”.

პუბლიკაცია. დისერტაციის მასალებზე გამოქვეყნებულია 6 ნაშრომი.

დისერტაცია შედგება შესავლის, 5 თავის, დასკვნებისა და ციტირებული ლიტერატურის ნუსხისაგან. ნაშრომის საერთო მოცულობა შეადგენს 109 გვერდს. მათ შორის ნაბეჭდი გვერდი, 47 ილუსტრაცია, 6 ცხრილი, 78 ციტირებული ლიტერატურა.

პირველ თავში მოცემულია იმ ლიტერატურის კრიტიკული მიმოხილვა, რომელიც ეხება ჩვენთვის საინტერესო სულფიდების მიღების ტექნოლოგიას, ფაზური მდგომარეობის დიაგრამებს, კრისტალურ სტრუქტურას და ფიზიკურ თვისებებს. სამეცნიერო ლიტერატურის მიმოხილვის საფუძველზე ჩამოყალიბებულია ნაშრომის მიზანი და საფუძვლები.

მეორე თავში აღწერილია ფირების ტექნოლოგიური, მაკონტროლებელი და ფიზიკური თვისებების შესასწავლი დანადგარები და გაზომვის მეთოდთა კერძოდ, ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები დანადგარები, ფუძემშრეებისადმი წაყენებული მოთხოვნები, მათი გაწმენდის მეთოდთა და ფირების სისქის კონტროლი, ფირების რენტგენოგრაფიული კვლევის მეთოდი, ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებების შესასწავლი მოწყობილობა-დანადგარები.

მესამე თავი დათმობილი აქვს ვაკუუმურ-თერმული დაფენის მეთოდით ფირების მიღების პროცესის თეორიას და განხილულია ისეთი საკითხები. როგორიცაა ნივთიერების აორთქლება, ფირის განაწილება ფუძემშრეზე, ფირების წარმოქმნის კინეტიკა და სტრუქტურა, სხვადასხვა პარამეტრის გავლენა ფირების სტრუქტურაზე. კრიტიკულადაა შეფასებული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით შენაერთის ფირების მიღების სახესხვაობები.

თავის მეორე ნაწილი დათმობილი აქვს Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღების აღწერას, ფაზური შემადგენლობისა და კრისტალური სტრუქტურის შესწავლას.

მესამე ნაწილში აღწერილია Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მაღეგირებელი ელემენტებისა და ლეგირების მეთოდების შერჩევა. აქვე მოყვანილია ლეგირების ტექნოლოგიური რეჟიმები.

მეოთხე თავი დათმობილი აქვს Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ოპტიკური თვისებების შესწავლას, კადმიუმისა და ტყვიის ატომებით ლეგირებული ფირების ფოტოელექტრული თვისებების კვლევის მონაცემებს. განხილულია კადმიუმთ ლეგირებული ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელ ფირში ფოტოგამტარებლობის ხანგრძლივდროიანი რელაქსაციის მოვლენა.

მეხუთე თავი დათმობილი აქვს Tm-ის, Nd-ის და Pr-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის გაზომვის შედეგებს.

ნაშრომში ჩატარებული სამეცნიერო კვლევის მიღებული შედეგები განზოგადოებულია დასკვნით ნაწილში.

ნაშრომის ბოლოს მოყვანილია ციტირებული ლიტერატურა.

I თავი

ლიტერატურული მონაცემების მიმოხილვა

მოცემულ თავში მიმოხილულია სამეცნიერო ლიტერატურაში არსებული მონაცემები, რომლებიც ეხება ზოგიერთი იმე-ის ჩვენთვის საინტერესო სულფიდების მიღების ტექნოლოგიას, მათ ფაზურ შემადგენლობას, კრისტალურ სტრუქტურას, ფიზიკურ და მექანიკურ თვისებებს. განხილულია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით თხელი ფირების მიღებასთან დაკავშირებული საკითხები.

წინამდებარე ნაშრომი მთლიანად ეხება იმე-ს სულფიდების თხელი ფირების მიღებას და ფიზიკური თვისებების კვლევას, მაგრამ, მიუხედავად ამისა, ჩვენთვის საინტერესო ნივთიერების შესახებ არსებული სამეცნიერო-ლიტერატურული მონაცემების მიმოხილვისას შევეხეთ არა მარტო თხელ ფირებს, არამედ მოცულობით ობიექტებსაც და ეს შეიძლება იმით აიხსნას, რომ აღნიშნული ნაერთების თხელი ფირების უმრავლესობა ჩვენს მიერ პირველადაა მოღებული და, ამრიგად, სამეცნიერო ლიტერატურაში შესაბამისი ინფორმაცია არ მოიპოვება. აქედან გამომდინარე, ამ ფირების თვისებები შესაძლებელია შევადაროთ მხოლოდ მოცულობითი კრისტალებისათვის არსებულ მონაცემებს. გათვალისწინებულია ისიც, რომ ზოგჯერ თხელი ფირების თვისებები განსხვავდება მოცულობითი ობიექტების თვისებებისაგან. ასეთი შედარება ხელს უწყობს მასალის ბუნებაში ღრმად ჩაწვდომას.

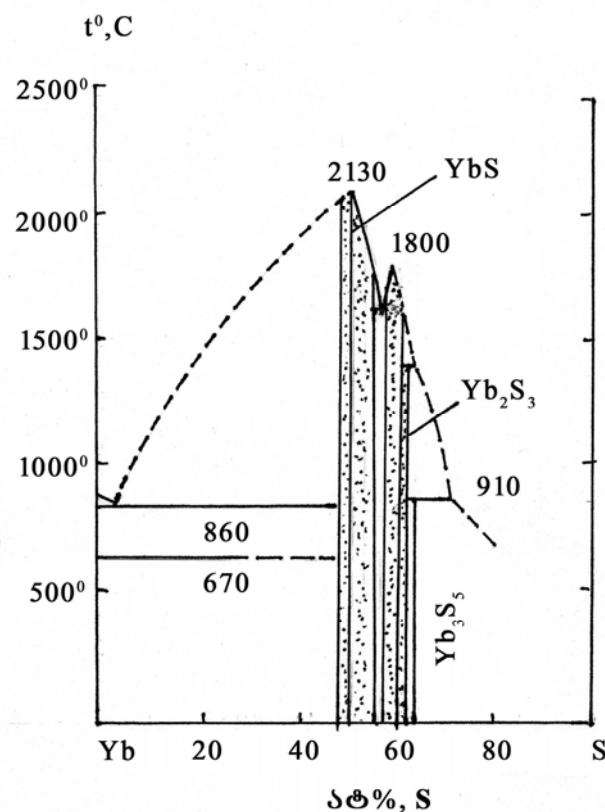
1.1. ზოგიერთი იმე-გოგირდი სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები

იმე-ის ნახევარგამტარული თვისებების მქონე შენაერთებიდან ბოლო ხანს განსაკუთრებული ყურადღება ეთმობა სულფიდებს, რომელთა შორისაც გვხვდება როგორც ნახევარგამტარული, ისე ლითონური გამტარებლობის ტიპის მქონე მასალები. მაგრამ ექსპერიმენტალურად თვისებების

დამოკიდებულება იმე-ის სულფიდების შემადგენლობისგან სუსტადა შესწავლილი. ასეთი მდგომარეობა შექმნილია იმის გამო, რომ არ არსებობს საიმედო მონაცემები სხვადასხვა მეთოდით მიღებული სულფიდების ფაზურ და ქიმიურ შემადგენლობაზე.

მოცულობითი და თხელფიროვანი ობიექტების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავებისას განსაკუთრებულად საყურადღებოა ე.წ. მდგომარეობის დიაგრამის ცოდნა. მდგომარეობის დიაგრამა გრაფიკულად აღწერს წონასწორობაში მყოფ ფაზებს ცვლადი პარამეტრების (შემადგენლობა, წნევა, ტემპერატურა) კომბინაციებისას.

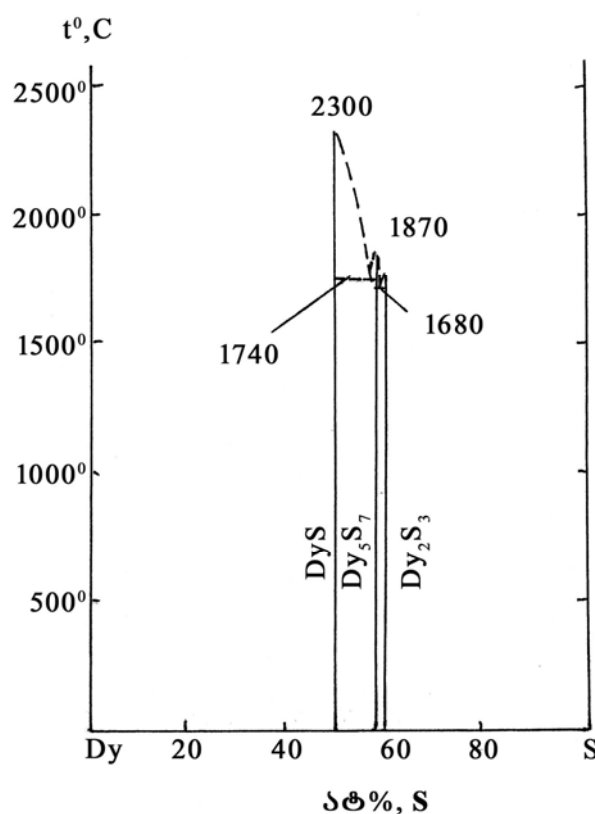
შედარებით კარგადაა შესწავლილი იმე-გოგირდის ტემპერატურა-შემადგენლობის მდგომარეობის დიაგრამები, თუმცა არც ეს არაა შესწავლილი ყველა შესაძლო სისტემისთვის.



ნახ. 1.1 Yb-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა.

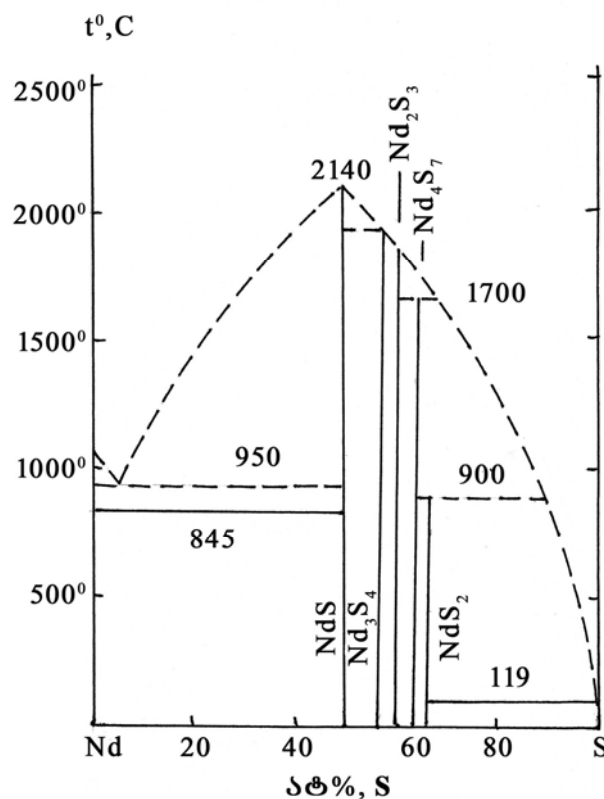
ნახ.1.1–1.3-ზე მოყვანილია Yb-S, Dy-S და Nd-S სისტემების მდგომარეობის ფაზური დიაგრამები [2].

Yb-S სისტემაში (ნახ.1.1) იდენტიფიცირებულია ოთხი შენაერთი YbS, Yb₃S₄, Yb₂S₃ და Yb₃S₅, რომელთაგან ორი YbS და Yb₃S₄ კონგრუენტულად დნება შესაბამისად 2130°C და 1809°C – ზე



ნახ. 1.2. Dy-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა.

Dy-S სისტემაში (ნახ.1.2.) არსებობს სამი DyS, Dy₅S₇ და Dy₂S₃ შენაერთი, რომელთა დნობის ტემპერატურებია შესაბამისად 2300°C, 1870°C და 1790°C . ყველა ეს შენაერთი დნება კონგრუენტულად.



ნახ. 1.3. Nd-S სისტემის მდგომარეობის ფაზური დიაგრამა.

Nd-S სისტემაში (ნახ.1.3.) დაფიქსირებულია ხუთი შენაერთი: NdS , Nd_3S_4 , Nd_5S_7 , Nd_2S_3 და NdS_2 . მათგან მხოლოდ NdS დნება კონგრუენტულად 2240°C -ზე.

Tm-S და Pr-S სისტემების მდგომარეობის დიაგრამები ლიტერატურაში აღწერილი არაა.

1.2. ზოგიერთი იმე-ის მონოსულფიდების მოცულობითი კრისტალებისა და თხელი ფირების მიღება და კრისტალური სტრუქტურა

Sm, Yb და Dy-ის მონოსულფიდების როგორც მოცულობითი კრისტალების, ისე თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია კარგადაა

დამუშავებული, იგივე შეიძლება ითქვას მათი კრისტალური სტრუქტურის შესახებ.

ცნობილია იმე-ის სულფიდების მიღების ორი ხერხი:

- 1) სხვადასხვა გაცვლითი რეაქციების გამოყენება;
- 2) შემადგენელი კომპონენტების პირდაპირი სინთეზი [3]

[3]-ში აღწერილია SmS მონოკრისტალური მოცულობითი ნიმუშების მიღება ნორმალური მიმართული კრისტალიზაციით. მათ გააჩნიათ ნახევარგამტარული თვისებები Sm-ის კონცენტრაციისათვის 50,0-50,4 ატ% შუალედში, ხოლო ჰომოგენურობის არე შეადგენს 50-54 ატ% Sm. [3,4]-ში იტერბიუმის მონოსულფიდი სინთეზირებულ იქნა კომპონენტების უშუალო ურთიერთქმედებით [5,6,7].

Dy-ის მონოსულფიდი მიღებულ იქნა Dy_2S_3 -ის მაღალ ვაკუუმში გახურებით ალუმინთან ერთად [8].

SmS-ის ნახევარგამტარული თხელი ფირები მიღებულ იქნა წინასწარ სინთეზირებული SmS -ის ტანტალის ნავიდან პირდაპირი თერმული აორთქლებით. Yb -ის მონოსულფიდის თხელი ფირები – ქარვის, მინის და კალციუმის ფტორიდის ფუძეშერეზე ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით [9,10], ამასთან [9] ნაშრომში ფირები მიღებულ იქნა ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან.

YbS-ის მაღალი ხარისხის თხელი ფირები მიღებულ იქნა ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით სხვადასხვა ფუძეშერეზე (სიტალი, სილიციუმი, კვარცი, საფირონი) [11]. DyS-ის თხელი ფირები ასევე ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით მიღებულ იქნა [12]-ში.

იმე-ის მონოსულფიდები ძირითადად კრისტალდებიან NaCl ტიპის კუბურ მესერში, სივრცული ჯგუფით $Fm\bar{3}m$.

უნდა აღინიშნოს, რომ სხვადასხვა ავტორების მონაცემები კარგად ემთხვევა ერთმანეთს YbS-სთვის, თუ მხედველობაში არ მივიღებთ [13]-ს, იგივე შეიძლება ითქვას DyS-ზე [14] ნაშრომის გამოკლებით.

13. ზოგიერთი იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდის მოცულობითი კრისტალებისა და თხელი ფირების მიღება და კრისტალური სტრუქტურა

მონოსულფიდების ანალიგიურად იმე-ის ერთნახევრიანი სულფიდების მიღება ხდება ორი ხერხით:

- 1) სხვადასხვა გაცვლითი რეაქციების გამოყენება;
- 2) შემაღგენელი კომპონენტების პირდაპირი სინთეზი [5].

პირდაპირი სინთეზის მეთოდი მონოსულფიდებისაგან განსხვავებით ერთნახევრიან სულფიდებში კარგ შედეგს არ იძლევა, რაც არ შეიძლება ითქვას გაცვლით რეაქციებზე, მაგალითად ქლორიდების, ჟანგეულების, უწყლო სულფატების ურთიერთქმედება გოგირდწყალბადთან. საყურადღებოა მეთოდი, რომელშიც საწყისი პროდუქტი იმე-ის კარბონატები და ნატრიუმის რადონიდის ნაღობია. ამ დროს საბოლოო პროდუქტი 99–100%-იანი სისუფთავით ხასიათდება. [15]

იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდებიდან დამუშავებული იყო Sm, Dy, Gd, Yb ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია.

Sm-ის ერთნახევრიანი სულფიდის ფირი CaF_2 , NaCl და საფირონის ფუძეშრებზე იქნა მიღებული [16] ნაშრომში ვაკუუმურ-თერმული დაფენის სამტემპერატურული მეთოდით. ამ მეთოდით სიტალის, მინის, კვარცის და ლეიკოსაფირონის ფუძეშრებზე მიღებულ იქნა Sm_2S_3 –ის თხელი ფირები [17] ნაშრომში. [18]-ში Sm_2S_3 -ის ამორფული თხელი ფირები მიღებულ იქნა მინის, კვარცის და KBr -ის ფუძეშრებზე.

[17]-ში პირველად დამუშავებულ იქნა Dy_2S_3 -ის თხელი ფირების მომზადების ტექნოლოგია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების სამტემპერატურული მეთოდით კვარცის, ლეიკოსაფირონის და სიტალის ფუძეშრებზე.

Gd_2S_3 –ის თხელი ფირები დისკრეტული აორთქლების მეთოდით მიღებულ იქნა [19]-ში.

[20]-ში მოყვანილია $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ –ის ფხვნილების მიღების მეთოდიკა Pr_6O_{11} და Nd_2O_3 ფხვნილების სულფიდიზირებით CS_2 აირის გამოყენებით.

[21]-ში აღწერილია Gd-ის ერთნახევრიანი სულფიდს კრისტალიზაციის პროცესი ჰომოგენურობის არეში, აგრეთვე ამ მასალის ლეგირების მეთოდით Dy, Sm, Er და Cu-ით. შემაღგენლობის სინთეზი ხდებოდა სულფიდირებისა და ოქსისულფიდირების რეაქციით. მასულფიდირებელ აგენტად გამოყენებულ იყო ამონიუმის როდანიდის თერმული დაშლის პროდუქტები. აირგადამტანის როლს ასრულებდა ჰელიუმი. სინთეზისათვის გამოყენებულ იყო ნარევის საფეხურებრივი გახურების მეთოდი 950°C - მდე, ხოლო სინთეზირებული შემაღგენლობების კრისტალიზაცია ხორციელდებოდა ნადნობიდან მიმართული კრისტალიზაციის მეთოდით.

იმე-ს ერთნახევრიან სულფიდებს გააჩნიათ სხვადასხვა პოლიმორფული ფორმა განსხვავებული კრისტალური სტრუქტურით ერთდაიგივე შენაერთის ფარგლებში და ის დამოკიდებულია სინთეზის, გამოწვის და წრთობის პირობებზე. ამ პოლიმორფულ ფორმათა უმრავლესობა კრისტალდება Th_3P_4 ტიპის სტრუქტურაში.

[22]-ის თანახმად Th_3P_4 სტრუქტურული ტიპის სულფიდებისათვის დამახასიათებელია დეფექტური მესრის წარმოქმნა, რომლის ყოველი მეცხრე კვანძი ვაკანტურია.

გარდა Th_3P_4 ტიპის სტრუქტურისა იმე-ის ერთნახევრიან სულფიდებს გააჩნიათ La_2S_3 , Nd_2S_3 , Ho_2S_3 და კორუნდის ტიპის სტრუქტურები, რომლებიც ასევე დეფექტური აგებულებისაა.

Sm და Dy ერთნახევრიანი სულფიდების კრისტალოგრაფიული მონაცემები მოყვანილია ცხრილში 1.1, Yb-ის ერთნახევრიანი სულფიდების – ცხრილში 1.2, ხოლო Tm-ისა და Nd-ის ერთნახევრიანი სულფიდებისა კი შესაბამისად ცხრილებში 3.1 და 3.2.

სამარიუმისა და დისპროზიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების კრისტალოგრაფიული მონაცემები

სულფიდი	ფერი	სინგონია	სივრცული ჯგუფი	სტრუქტუ- რული ტიპი	მესრის მუდმივა, Å			ლიტერატ ურა
					a	b	c	
α - Sm_2S_3	მუქი შინდისფერი	რომბული	Pnma	α - La_2S_3	7.33 7.382 7.382	15.46 15.372 15.378	4.00 3.974 3.974	[5] [51] [52]
β - Sm_2S_3	მუქი ყავისფერი	კუბური	Fd3m	β - Nd_2S_3	19.58	—	—	[51]
γ - Sm_2S_3	ყვითელი	კუბური	$\text{I}\bar{4}3\text{d}$	Th_3P_4	8.448 8.44 8.43	—	—	[14] [19] [19]
α - Dy_2S_3	ყავისფერიდან წითელ- ყავისფრამდე	რომბული	Pnma	α - La_2S_3	7.229 7.28 7.307	15.136 15.14 15.23	3.878 3.88 3.890	[5] [52] [5]
β - Dy_2S_3	მწვანე	მონოკლი- ნური	P21/m	δ - Ho_2S_3	10.17 10.183	4.02 4.022	17.57 17.496	[74] [52,14]
γ - Dy_2S_3	შავი მწვანე	კუბური	$\text{I}\bar{4}3\text{d}$	Th_3P_4	8.292 8.303	—	—	[22] [75]

ცხრილი 1.2.

იტერბიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების კრისტალოგრაფიული მონაცემები

სულფიდი	ფერი	სინგონია	სივრცული ჯგუფი	სტრუქტურული ტიპი	მესრის მუდმივა, Å			ლიტერატურა
					a	b	c	
$\theta\text{-Yb}_2\text{S}_3$	ნარინჯისფერი	კუბური	Ia3	Tl ₂ O ₃	12.47	-	-	[5]
$\varepsilon\text{-Yb}_2\text{S}_3$	ყვითელი	რომბოედრული	$R\bar{3}c$	კორუნდი	6.772	-	18.28	[5, 76]
					6.784	-	18.29	[77]
					6.66	-	12.28	[13, 77]
$\alpha\text{-Yb}_2\text{S}_3$	ნარინჯისფერი	კუბური	$I\bar{4}3d$	Th ₃ P ₄	8.224	-	-	[78]
					8.392	-	-	[5]

14. იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების

ელექტროფიზიკური

თვისებები

იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების ელექტრული პარამეტრები შესწავლილი არ არის მათი ძალიან მაღალი კუთრი წინაღობის გამო.

იმე-ის სამვალენტოანი La_2X_3 შემადგენლობის ჰალკოგენიდები, რომლებსაც ეკუთვნიან ერთნახევრიანი სულფიდები, შექმნილია ქიმიური ვალენტობის წესით. ისინი ნაჯერი ნაერთებია, რომელთა კათიონური ქვემესრის ყოველი მეცხრე კვანძი ვაკანტურია. ისინი დაბალ ტემპერატურებზე დიელექტრიკებია, ხოლო ოთახის ტემპერატურაზე კუთრი წინაღობა $\sim 10^{10}$ ომი.სმ ტოლია [3,23]. კუთრი წინაღობების გაცილებით დაბალი მნიშვნელობები ამ შენაერთებში ხშირად გამოწვეულია შემადგენლობის გადახრით სტექიომეტრიიდან ლითონის მეტი შემცველობის მხარეს, ან გარეშე ატომური მინარევებით.

Yb_2S_3 [24] და Pr_2S_3 [3] შენაერთებში ადგილი აქვს კუთრი წინაღობის ნახევარგამტარებისათვის დამახასიათებელ ტიპურ ექსპონენციალურ დამოკიდებულებას ტემპერატურაზე.

[25] ნაშრომში შესწავლილია Tm_2S_3 –ის და მასთან შემადგენლობით ახლოს მყოფი შენაერთების პოლიმორფულ მოდოფიკაციების კრისტალური აგებულებების თავისებურებები. ნაჩვენებია, რომ კრისტალური წყობის შექმნაში დიდ როლს თამაშობს სიმეტრია. დაგენილია კათიონური და ანიონური მატრიცების ურთიერთშეთანხმების კანონზომიერებები, რომლებიც განსაზღვრავენ ელემენტარული უჯრედის ზომებს. დადგენილია კუთრი კათიონური მოცულობების კავშირი სიმეტრიასთან.

[26] ნაშრომში შესწავლილია Gd_2S_3 -ის სითბოგამტარებლობა ნიმუშებისათვის, რომლებიც შეიცავდნენ გადოლინიუმის ჭარბ რაოდენობას. აღმოჩნდა, რომ Gd-ის კონცენტრაციის ზრდით სითბოგამტარებლობა ჯერ ინტენსიურად მცირდება, დამ ას შემდეგ, რაც მიაღწევს მინიმუმს, გადოლინიუმის 0,25 ატ% შემადგენლობისთვის იწყებს რამდენადმე ზრდას.

[27]-ში შესწავლილია ანტიფერომაგნიტური გადასვლები და ელექტროგამტარებლობა $\alpha\text{-Gd}_2\text{S}_3$ –ში. შესწავლილ იქნა ამ მასალის როგორც ფხვნილები, ისე მონოკრისტალები. აღმოჩნდა, რომ მაგნიტურ ამთვისებლობას ფხვნილებისთვის გააჩნის მაქსიმუმი 4.2 K-ზე. მონოკრისტალებისთვის კუთრი წინაღობა უფრო ნაკლებია შესაბამისი ფხვნილების კუთრი წინაღობაზე და ის სუსტადაა დამოკიდებული ტემპერატურაზე.

იმე-ის სულფიდები პერსპექტიული მასალებია ოპტიკური სისტემების შესაქმნელად. ისინი საშუალებას იძლევიან სინათლის გამტარებლობა გაზრდილ იქნას 80 %-მდე [29]. ამჟამად გამოყენებულ ოპტიკურ კერამიკულ მასალებს მართალია გააჩნიათ მაღალი მახასიათებლები, მაგრამ მათი მექანიკური და ქიმიური მდგრადობა დაბალია. ამიტომ ინტენსიურად მიმდინარეობს ასეთი მასალების ძიება, რომლებსაც სხვა მაღალი მახასიათებლების გარდა გააჩნიათ გაზრდილი თერმომედეგობა და გამჭვირვალობის ფართო უბანი.

კვლევებმა აჩვენეს, რომ ასეთ მასალებს პირველ რიგში მიეკუთვნებიან იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდები (La_2S_3 , Ce_2S_3 , Gd_2S_3 , Tb_2S_3 , Tm_2S_3 , Yb_2S_3).

1.5. იმე-ის ერთნახევრიანი სულფიდების ოპტიკური თვისებები და ენერგეტიკული სპექტრი

იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების მაღალი ხარისხის სტექიომეტრული შემადგენლობის მოცულობითი კრისტალებისა და თხელი ფირების მიღება საკმაოდ რთულ ტექნოლოგიურ ამოცანას წარმოადგენს, რომელიც მთლიანად დღესაც არ არის დაძლეული. ამიტომ იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების ოპტიკური თვისებები არ არის შესწავლილი.

კუთრი წინაღობების მაღალი მნიშვნელობების გამო იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდები ხასიათდებიან მაღალი გამჭვირვალობით სპექტრის საკმაოდ ფართო არეში. შთანთქმისა და არეკვლის სპექტრების თავისებურებები შეიძლება აიხსნას np-სავალენტო ზონიდან გამტარებლობის ზონაში 5d, 6s ელექტრონული გადასვლებით და გარდა ამისა ელექტრონების გადასვლების მონაწილეობით 4f-დონეებიდან, რომლებიც განლაგებული არიან სავალენტო ზონაში [18,30]

Sm_2S_3 ოპტიკური თვისებები შესწავლილია ფხვნილებსა და თხელ ფირებზე 10 K ტემპერატურაზე. [30] ნაშრომში გაზომილ იქნა Sm_2S_3 შთანთქმის სპექტრი რომლის საშუალებითაც შეფასებულმა აკრძალული ზონის სიგანემ შეადგინა 2 ევ.

Yb_2S_3 ოპტიკური თვისებების გაზომვამ [17] აჩვენა, რომ ექსტრემუმებს შორის პირდაპირი ღრეხო 2.4 ევ რიგისაა. შთანთქმის კიდე, ისევე როგორც Sm_2S_3 -ში გამოწვეულია არაპირდაპირი ზონათაშორის გადასვლებით, სოლო აკრძალული ზონის სიგანე შეადგენს 2.04 ევ და უმცირესი პირდაპირი ზონათაშორისი ღრეხო ტოლია 4.2 ევ [17,31].

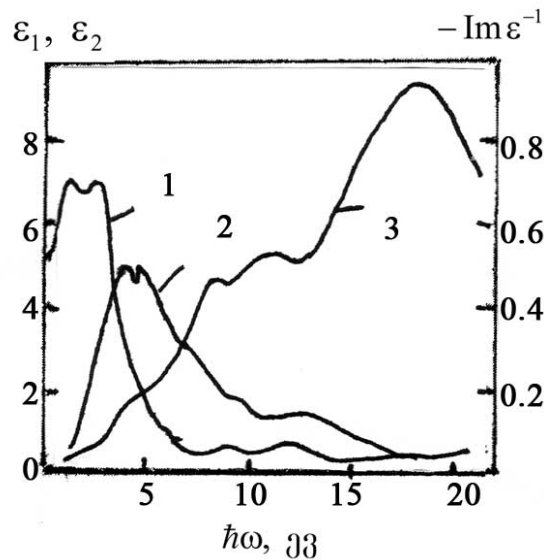
Dy_2S_3 ოპტიკური მახასიათებლები [32]-ში გამოკვლეულ იქნა მოცულობით მონოკრისტალებზე. ნაჩვენებია, რომ ფუნდამენტური შთანთქმით გამოწვეული ზოლი განლაგებულია 3-6 ევ-ზე, ხოლო 2 ევ-დან დამზერილი შთანთქმის კოეფიციენტის ზრდას აქვს ექსპონენციალური ხასიათი. ასეთივე დამოკიდებულება იყო აღმოჩენილი Dy_2S_3 ფირებისთვისაც [17]. [32]-ში შთანთქმის კიდის ექსპონენციალურ დამოკიდებულებას უკავშირებენ ნიშნის არაერთგვაროვნებას, ხოლო [17]-ში თვით Dy_2S_3 ბუნებასთან, საკუთრივ მის კვაზიამორფულობასთან, რომელიც უკავშირდება კათიონური ვაკანსიების მაღალ კონცენტრაციას. Dy_2S_3 აკრძალული ზონის სიგანე 2.85 ევ-ია [32]-ის მიხედვით, ხოლო არაა ნაკლები 2.9 ევ-ზე [17]-ის მიხედვით. უმცირესი პირდაპირი ზონათაშორისი ღრეხო შეადგენს 2.95 ევ [33].

[34,35]-ში შესწავლილია Nd_2S_3 მონოკრისტალების შთანთქმის სპექტრი 0.2–3.0 ევ უბანში. [32]-ში გამოკვლეულია Nd_2S_3 არეკვლის სპექტრი 22 ევ-მდე. არეკვლის კოეფიციენტი იზრდება ფოტონების ენერგიის ზრდით და აღწევს მაქსიმალურ ნიშნულს 3.5–7 ევ უბანში. მკვეთრი მაქსიმუმი შეიმჩნევა 8–9 და 13–15 ევ უბანში. ანალოგიურ დამოკიდებულებას ადგილი აქვს La_2S_3 -ში.

ნახ. 1.4-ზე ნაჩვენებია Nd_2S_3 ოპტიკური ფუნქციების $\epsilon_1(\omega)$, $\epsilon_2(\omega)$ და ენერგიის დანაკარგების ფუნქციის სპექტრი [1].

$\epsilon_2(\omega)$ სიდიდე უშუალოდ დაკავშირებულია კომბინირებულ მდგომარეობათა სიმკვრივესთან ზონათაშორისი ოპტიკური გადასვლებისათვის. შთანთქმის კიდიდან დაწყებული $\epsilon_2(\omega)$ მკვეთრად იზრდება. ფართო მაქსიმუმი 3-6 ევ ენერგიათა შუალედში ალბათ დაკავშირებულია ელექტრონებს ზონათაშორის გადასვლებთან გოგირდის P-

მდგომარეობებით შექმნილი სავალენტო ზონიდან იმე-ს ატომის 5d და 6s მდგომარეობებით შექმნილ გამტარებლობის ზონაში [1]. ამ ფუნქციების სპექტრი ანალოგიურია სხვა იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების შესაბამისი სპექტრების. Nd_2S_3 შთანთქმის ენერგია შეადგენს 2.69 ევ [34], La_2S_3 -თვის – 1.9 ევ [36], Ce_2S_3 -თვის შთანთქმის კიდის ენერგიის მნიშვნელობა სხვადასხვა ნაშრომში სხვადასხვაა – 2.0 ევ [36] და 2.6 ევ – [37].



ნახ. 1.4. Nd_2S_3 ოპტიკური ფუნქციების $\epsilon_1(1)$, $\epsilon_2(2)$ და ენერგიის დანაკარგების ფუნქციის $-\text{Im}\epsilon^{-1}$ (3) სპექტრები.

უნდა აღინიშნოს, რომ იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების ოპტიკური ფუნქციების სპექტრების დეტალური ანალიზი გაძნელებულია ამ შენაერთების ზონური სტრუქტურის მონაცემების არაჯალსახოვნების გამო.

1.6. I თავის დასკვნები. საღისერტაციო ნაშრომის მიზანი და ამოცანები

დისერტაციის I თავში მეცნიერული ლიტერატურის მიმოხილვის საფუძველზე შეიძლება გაკეთდეს შემდეგი დასკვნები:

1. იმე-ის სულფიდები წარმოადგენენ მნიშვნელოვან ინტერესს როგორც მეცნიერული კვლევის, ისე პრაქტიკაში გამოყენების თვალსაზრისით,

ვინაიდან მათ გააჩნიათ მრავალი უნიკალური და ხშირად ბოლომდე შეუსწავლელი ფიზიკური თვისებები.

2. იმე-ს სულფიდების მაღალი კრისტალური სრულყოფა და სტეკიომეტრიული ნიმუშების მიღება წარმოადგენს საკმაოდ ძნელ ტექნოლოგიურ ამოცანას, რაც მთლიანად დაძლეული არ არის, რაც განაპირობებს ამ მასალების ფიზიკური თვისებების შესწავლია დღევანდელ დონეს.
3. თანამედროვე ელექტრონული ტექნიკისთვის დიდი მნიშვნელობა აქვს შესაბამისი თხელფიროვანი ობიექტების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავებას, მითუმეტეს, რომ მათი თვისებები შესაძლებელია მნიშვნელოვნად განსხვავდებოდეს შესაბამისი მოცულობითი ობიექტებისაგან და მათი შედარება ხელს ეწეობს მასალის თვისებების უფრო ღრმად შესწავლას. სამეცნიერო ლიტერატურის მიმოხილვიდან ჩანს, რომ იმე-ს სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია მრავალი კონკრეტული შენაერთისათვის არაა დამუშავებული.
4. სრულად არ არის შესწავლილი, ზოგჯერ კი შეუსწავლელია და ამდენად საინტერესოც, როგორც მეცნიერული კვლევის, ისე პრაქტიკული გამოყენების თვალსაზრისით სხვადასხვა ტექნოლოგიური პარამეტრების გავლენა იმე-ს სულფიდების თხელი ფირების ფაზურ შემადგენლობასა და სტრუქტურაზე, ისევე, როგორც ფუძემდრის გავლენა მიღებული ფირების ხარისხზე.
5. სტეკიომეტრიული შემადგენლობის იმე-ის ერთნახევრიან სულფიდებს გააჩნიათ მაღალი კუთრი წინაღობა, რაც მნიშვნელოვნად ზღუდავს მათ მეცნიერულ კვლევას და პრაქტიკულ გამოყენებას, ამიტომ აქტუალურია მათი მალეგირებული ელემენტის შერჩევა და ლეგირების ტექნოლოგიის დამუშავება. მით უმეტეს, რომ სამეცნიერო ლიტერატურაში ამ მიმართულებით მონაცემები არაა დაფიქსირებული.
6. იმე-ის სულფიდების თხელი ფირების ფიზიკური თვისებები არასაკმარისადაა შესწავლილი, ზოგიერთ შემთხვევაში მიღწეული პარამეტრები კი დაზუსტებას მოითხოვს მაღალი ხარისხის სტეკიომეტრიულ ნიმუშებზე და ამდენად ამ შენაერთების ფიზიკური თვისებების გადრმავებული კვლევა აქტუალურია სამეცნიერო-ტექნიკური თვალსაზრისით.

ამგვარად მიღებული დასკვნების საფუძველზე შეიძლება განისაზღვროს მოცემული სამუშაოს მიზანი და ამოცანები, რომლებიც შეიძლება ჩამოყალიბებულ იქნას შემდეგნაირად:

1. Tm, Pr და Nd-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიის დამუშავება.

2. სხვადასხვა ტექნოლოგიური პარამეტრების გავლენის შესწავლა იმე-ის სულფიდების თხელი ფირების ფაზურ შემადგენლობასა და სტრუქტურაზე, ფუძეშრის მასალის გავლენის დადგენა ფირების ხარისხზე.

3. ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების ფირების მალეგირებელი ელემენტის შერჩევა და ლეგირების ტექნოლოგიის დამუშავება.

4. Tm, Pr და Nd-ის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ზოგიერთი ელექტრული, თერმული, გალვანომაგნიტური, ოპტიკური და მექანიკური თვისებების გამოკვლევა მათი ძირითადი ფიზიკური პარამეტრების დადგენის, დაზუსტების და მოცულობითი ობიექტების შესაბამის თვისებებთან შედარების მიზნით.

5. კადმიუმითა და ტყვიით ლეგირებული ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების ელექტრული და ფოტოელექტრული თვისებების შესწავლა.

II თავი

თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიური, მაკონტროლებელი და ფიზიკური თვისებების შესწავლის მეთოდები

ამ თავში აღწერილია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მიღებისთვის ჩვენს მიერ მოდერნიზებული სამრეწველო მოწყობილობები ორიგინალური კონსტრუქციის ფუძემდებლის გამახურებელი ღუმელებითა და ნივთიერების ამორთქლებებით, რომლებიც ასაორთქლებელი მასალის სხვადასხვა მეთოდით გახურების (ჯოულის სითბო, ელექტრონების ნაკადი) საშუალებას იძლევიან. აქვე მოყვანილია ფირების ქიმიური შემადგენლობის და მათი ხარისხის მაკონტროლებელი აპარატურის აღწერა, ელექტროფიზიკური და ოპტიკური პარამეტრების გასაზომი ორიგინალური აპარატურის სქემები, გამოყენებული ფუძემდებლის შერჩევის კრიტერიუმები.

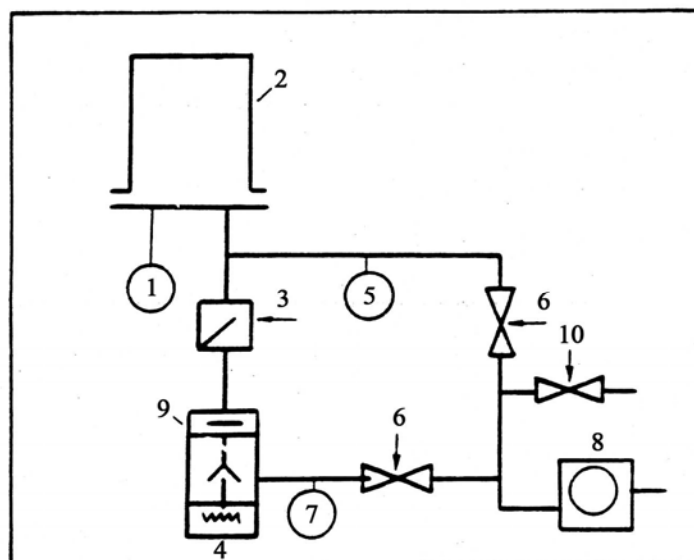
2.1. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ფირების მისაღები დანადგარები

არსებობს მთელი რიგი მეთოდები თხელფირიანი ობიექტების მიღებისათვის: ვაკუუმურ-თერმული აორთქლება, კათოდური და პლაზმური გაფრქვევა, თხევადფაზური და აირფაზური ეპიტაქსია, ელექტროქიმიური გამოლექვა.

ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდი ერთერთი ყველაზე უნივერსალურია და მისი საშუალებით შეიძლება ნებისმიერი ნივთიერების თხელი ფირების მიღება. ამისათვის ჩვენს მიერ მოდერნიზებულ იქნა YBH 75P3 და BYII-5 მარკის დანადგარები. ორივე შედგება სამი ძირითადი ნაწილისაგან – ვაკუუმური კამერა, ვაკუუმური სისტემა და ელექტრული ნაწილი.

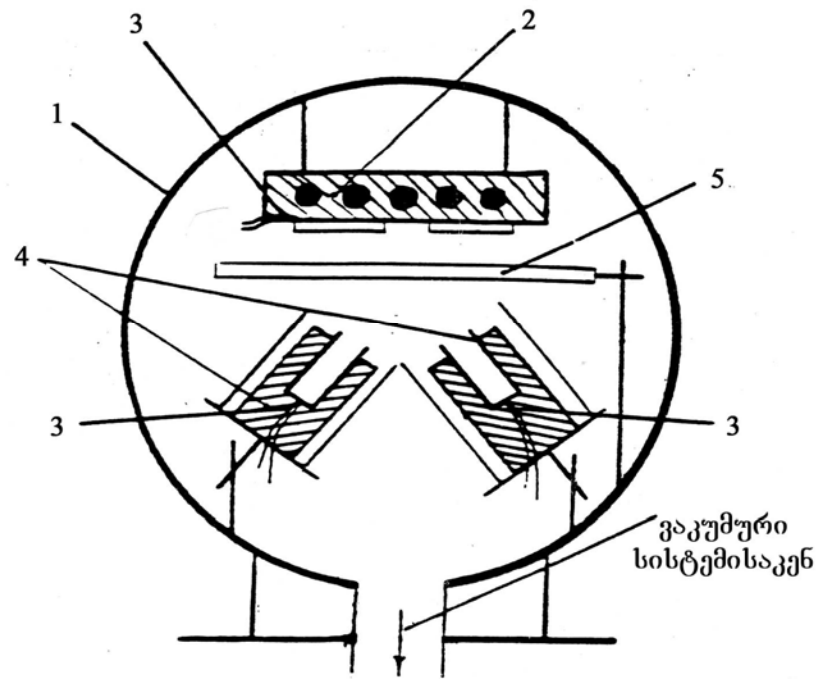
ვაკუუმური სისტემის სქემა მოცემულია ნახ. 2.1-ზე. თავდაპირველად ხდება ვაკუუმური კამერის ამოტუმბვა მექანიკური ტუმბოთი (8). კამერაში ამგვარად

მიიღწევა $\sim 10^{-2}$ - 10^{-3} მმ.ვწყ.სვ. ვაკუუმი. $\sim 10^{-6}$ მმ.ვწყ.სვ. საბოლოო ვაკუუმის მიღება ხორციელდება (4) დიფუზიური ტუმბოთი. აირების დაბალტემპერატურული ჩამჭერი (9), რომელიც თხევადი აზოტით ცივდება, ამცირებს ფირების გაჭუჭყიანების შესაძლებლობას. კამერასა და დიფუზიურ ტუმბოს აცივებს წყლის გაცივების სისტემა. მაღალი ვაკუუმის მხრიდან ძირითადი არხის გადაკეტვა ხდება (3) ჩამკეტით, ხოლო ძირითადი და დამხმარე არხების განმხოლოება (6) ჩამკეტით. ჰაერშემშვების როლს ასრულებს ვენტილი (10). $\sim 10^{-3}$ მმ.ვწყ.სვ. ვაკუუმის გაზომვა ხდება თერმოწვეილური მანომეტრებით (5,7), ხოლო მაღალი ვაკუუმის გასაზომად გამოიყენება იონიზაციური მანომეტრი (1).

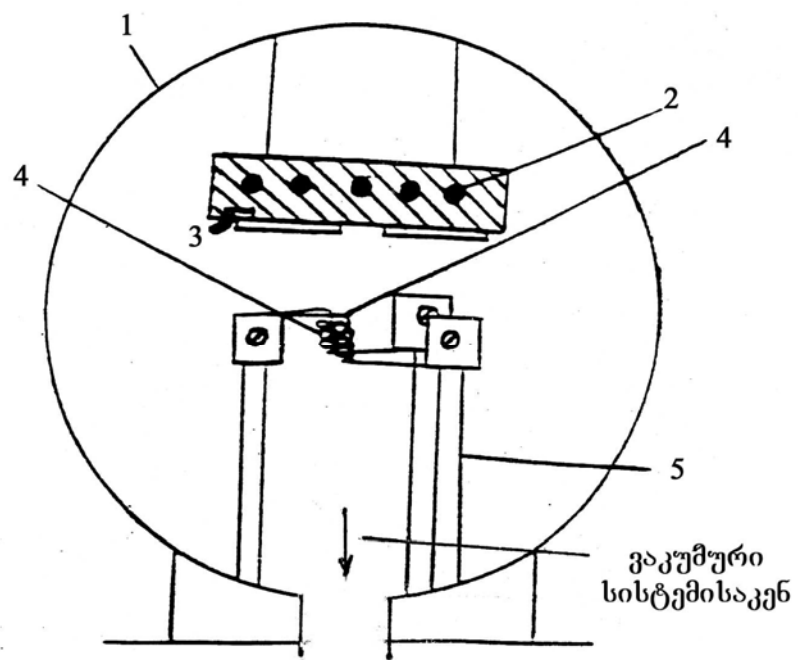


ნახ. 2.1. ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური სისტემის სქემა.

YBH 75P3 მარკის ვაკუუმურ კამერაში შექმნილია ორი სექტორი. პირველ სექტორში ხდება ფირების მიღება კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლების მეთოდით, მეორეში – ელექტროფიზიკური პარამეტრების გასაზომად საკონტაქტო მოედნების დაფენა.



ნახ. 2.2. (I) YBH 75P3 ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა (I-სექტორი)



ნახ. 2.2.(II) YBH 75P3 ტექნოლოგიური დანადგარის ვაკუუმური კამერის მოწყობილობა (II-სექტორი)

ნახ.2.2. (I)-ზე ნაჩვენებია ვაკუუმური კამერის I სექტორის სქემა. ზედა ნაწილში დამაგრებულია ფუძეშრის გამახურებელი ღუმელი (2), რომელზეც ფიქსირდება ფუძეშრე სათანადო კონფიგურაციის მქონე ნიღბით (3). კონსტრუქცია საშუალებას იძლევა ამოერთქლებლესა და ფუძეშრის გამახურებელ ღუმელს შორის მანძილი საჭიროების მიხედვით დავარეგულიროთ.

კამერის ქვედა ნაწილში განთავსებულია ტულიუმის და გოგირდის ამოერთქლებლები (4), რომელთა დამჭერების კონსტრუქცია საშუალებას იძლევა დარეგულირდეს აოთქლებული მასალის ორთქლის ნაკადის ფუძეშრეზე დაცემის კუთხე და მანძილები. გამახურებელსა და ამოერთქლებელს შორის მოთავსებულია საფარი (5), რომელიც ბრუნავს ელექტროძრავით (YBH 75P3) და კამერის გარეთ გამოყვანილი სახელურით (BYII-5). საფარის გახსნახდება მაშინ, როცა კამერაში მიღწეული და დაფიქსირებულია ყველა ტემპერატურული რეჟიმი, საფარის დახურვა კი ხდება უშუალოდ ფირის დაფენის პროცესის დასრულების შემდეგ.

ნახ.2.2 (II)-ზე ნაჩვენებია კამერის II სექტორი სქემა. განსხვავება I სექტორისაგან მხოლოდ ქრომისა და სპილენძის ამოერთქლებლებია, რომლებსაც სპირალური ფორმის კალათების ფორმა აქვთ და ბოლოებით მიმაგრებულია (5) ელექტრული კვების მიმყვანებთან.

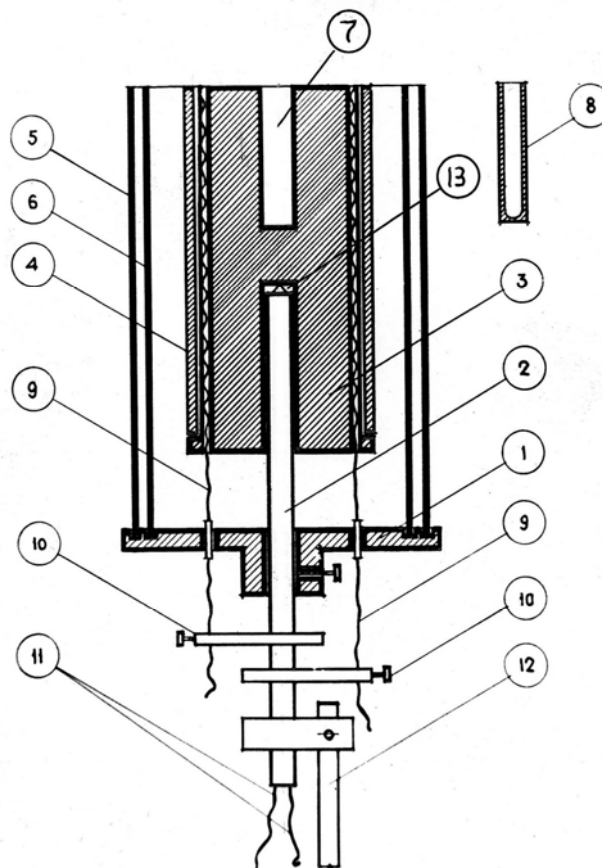
I და II სექტორები ტექნოლოგიურ პროცესებში ურთიერთ გაჭუჭყიანებისაგან დაცვისათვის ერთმანეთისაგან იზოლირებულია უჟანგავი ფოლადის თხელი ტიხარით. კამერის ყველა დეტალი, რომელიც განიცდის სითბურ ზემოქმედებას, დამზადებულია ისეთი მასალისაგან, რომელიც არ შედის რეაქციაში გოგირდთან, ტულიუმთან, ქრომთან და სპილენძთან, გახურებისას არ ორთქლდება, გააჩნია დნობის მაღალი ტემპერატურა. ასეთი მასალებია მოლიბდენი, ტანტალი, ვილფრამი, გრაფიტი და უჟანგავი ფოლადი.

ამოერთქლებელი უნდა აკმაყოფილებდეს მთელ რიგ მოთხოვნებს:

- ა) ამოერთქლებლის მასალის ორთქლის წნევა ბევრად ნაკლები უნდა იყოს ასაოთქლებელი მასალის ორთქლის წნევაზე;
- ბ) ამოერთქლებლისა და ასაოთქლებლის მასალას შორის ქიმიურ რეაქციას ადგილი არ უნდა ჰქონდეს;
- გ) ამოერთქლებელი უნდა უზრუნველყოფდეს საჭირო ტემპერატურას, აოთქლებისათვის საჭირო სიჩქარეს, ტემპერატურის სტაბილურობას და ორთქლის ნაკადის სათანადო სიმკვრივეს;
- დ) საშუალებას უნდა იძლეოდეს ამოერთქლებელსა და ფუძეშრეს შორის მანძილისა და ორთქლის ნაკადის

დაცემის კუთხის რეგულირების; ე) ამოთქლებელი უნდა იყოს მრავალჯერადი გამოყენების.

ნახ.2.3-ზე ნაჩვენებია ამოთქლებელი, რომლის გრაფიტისაგან დამზადებულ კორპუსს (3) აქვს ცენტრალური ღერძის გასწვრივ ორი გამჭოლი ნახვრეტი: (7) – ში ჯდება მოლიბდენის ცილინდრული ტიგელი (8) ტულიუმისა და გოგირდის ასაოთქლებლად და (13) – ალუნდის ორარხიან მილში გაყრილი ქრომელ-ალუმელის თერმოწყვილი (11), რომელიც უშუალოდ ეხება ტიგელის ფსკერს. კვარცის მილებში ჩასმულია ვოლფრამის სპირალები (9), რომლებიც ღერძის გავლისას ხურდება და სასურველ ტემპერატურას იძლევა. ამოთქლებლის ირგვლივ განლაგებულია ტანტალის თბური ეკრანები (4, 5, 6). ისინი არ ეხებიან არც ამოთქლებელს და არც ერთმანეთს.

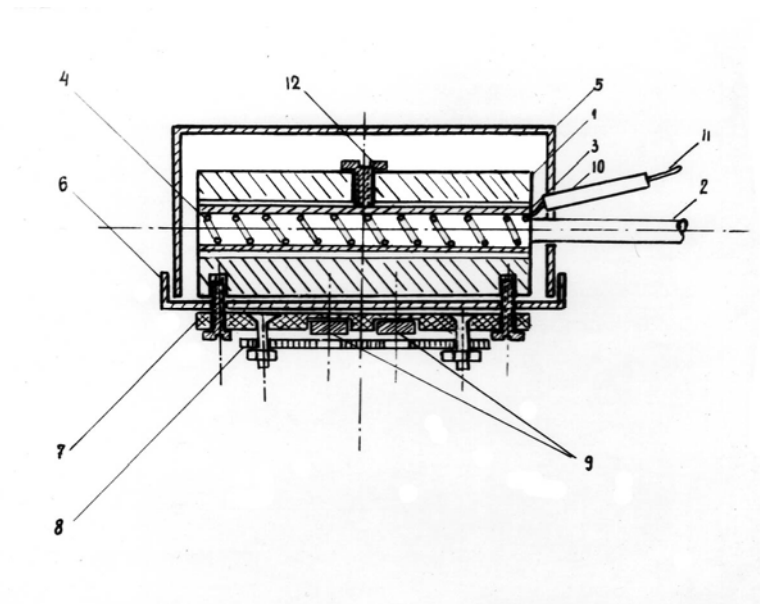


ნახ. 2.3. იმე-ს და გოგირდის ამოთქლებლის კონსტრუქციის სქემა

მათი დანიშნულებაა სითბოს გაფანტვის მინიმუმამდე შემცირება და ტემპერატურის სტაბილურობა. ტიგელი შესაძლოა ვოლფრამისაც იყოს, მაგრამ

მისი მექანიკური დამუშავება უფრო რთულია. ყოველი აორთქლების პროცესის შემდეგ ტიგელი უნდა გამოიწვას.

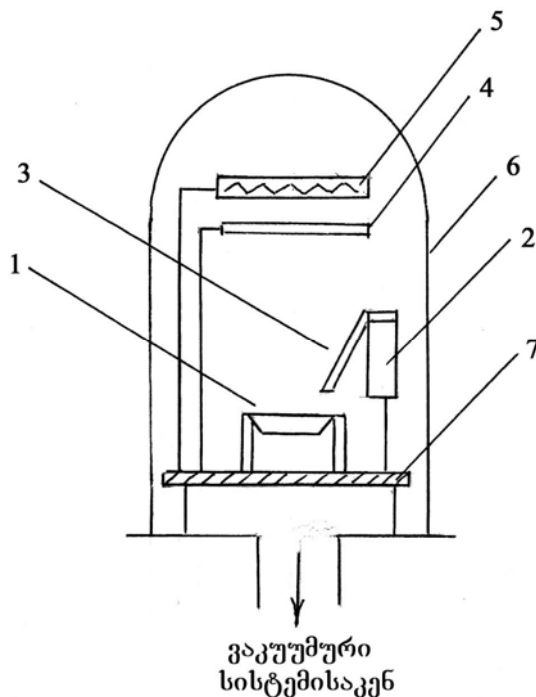
ნახ. 2.4-ზე მოცემულია ფუძეშრის გამახურებლის სქემა, რომელიც ამავედროულად ფუძეშრის სამაგრის როლსაც ასრულებს. გამახურებლის კორპუსი უჟანგავი ფოლადისაა (1), რომელშიც ჰორიზონტალურად გაყრილია კვარცის მილი (2), ვოლფრამის სპირალით (3). კორპუსზე დამაგრებულია მოლიბდენის კილიტისაგან დამზადებული ეკრანები (5,6) და ფუძეშრის სამაგრები (7), დამზადებული უჟანგავი ფოლადისაგან. ფუძეშრეები სამაგრზე დაფიქსირებულია ბერილიუმიანი ბრინჯაოს ტრაფარეტით (8). სპირალს ელექტრული კვება მიეწოდება მიმყვანებით (10). აღნიშნული კონსტრუქციის ღუმელით შესაძლებელია ფუძეშრის გახურება 1300 K-მდე.



ნახ. 2.4. ფუძეშრის გამახურებლის სქემატური გამოსახულება

იმე-ს შენაერთების მიღება დისკრეტული აორთქლების მეთოდით ხდებოდა ВУП-5 მარკის ვაკუუმურ პოსტზე, რომელიც ჩვენს მიერ იქნა მოდერნიზებული (ნახ. 2.5). სამუშაო მაგიდაზე (7), რომელიც ვაკუუმურ კამერაშია (6) მითავსებული, განთავსებულია ნავის ფორმის (1) ტანტალის, მოლიბდენის ან ვოლფრამის კილიტისაგან დამზადებული ამორთქლებელი. ვიბრომკვებას (2), რომელიც დოზირებულად აწვდის მიმმართველი ღარიდან (3) მასალას ამორთქლებელს, შესაძლოა სასურველი მდებარეობა მივცეთ. ასევე სასურველ

მდებარეობას იჭერს ფუძეშრის გამახურებელი (5), რომელიც დაფარულია საფარით (4). საფარის გახსნა-დაკეტვა კამერის გარეთ გამოყვანილი ღილაკით ხდება. ამორთქლებლის ტემპერატურის გაზომვა ხდებოდა ОПИР-17 მარკის პირომეტრით.



ნახ. 2.5. ВУП-5 მარკის ვაკუუმური პოსტის სქემატური გამოსახულება

ქრომისა და სპილენძის საკონტაქტო მოედნების დასაფენად გამოყენებულ იყო 5 მმ დიამეტრიც ვოლფრამის მავთულისაგან დამზადებული კონუსის ფორმის კალათა. სასურველი ფორმის შაბლონი ფუძეშრეზე სპეციალური სამაგრებით მაგრდებოდა.

2.2. ფუძეშრისაღმი წაყენებული მოთხოვნები და გაწმენდის მეთოდიკა

სამწუხაროდ, იდეალური მასალები ფუძეშრეების დასამზადებლად არ არსებობს. იმის მიხედვით, თუ რა მოთხოვნები წაყენება თხელ ფირებს, ფუძეშრეებად გამოიყენება ის მასალა, რომელიც დააკმაყოფილებს ამ მოთხოვნებს. ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით ფირების მომზადებისას ფუძეშრეების მასალებისთვის უმთავრესია:

1. დასაფენი მასალის მიმართ ქიმიური ინერტულობა;
2. კარგი ადგეზია ფირის მასალასთან;
3. დასაფენი მასალის და ფუძეშრის სითბური გაფართოების კოეფიციენტების სიდიდეთა სიახლოვე;
4. მაღალი თერმომედეგობა;
5. საკმარისი მექანიკური სიმტკიცე;
6. მაღალი მოცულობითი და ზედაპირული კუთრი ელექტროწინააღობა;
7. კარგი ვაკუუმური თვისებები;
8. ატომურად გლუვი ზედაპირების არსებობა.

ნაშრომში ფუძეშრეებად გამოყენებულ იყო მინის, კვარცის, სიტალის, ლეიკოსაფირონის და მონოკრისტალური სილიციუმის $8 \times 15 \times 0,5$ მმ ზომის მართკუთხა პარელეპიპედის ფორმის ფუძეშრეები, რომელთა ზედაპირებიც პოლირებული იყო, უსწორმასწორობის ზომები კი არ აღემატებოდა 0.01 მკმ-ს.

ფუძეშრის ზედაპირის სისუფთავე გადამწყვეტი ფაქტორია მაღალი ხარისხის ფუძეშრესთან ძლიერი ადგეზიის მქონე ფირების მომზადების საქმეში. კარგად გაწმენდილი ფუძეშრე ასევე წარმოადგენს წინასწარ აუცილებელ პირობას კარგად განმეორებადი თვისებების მქონე თხელი ფირების აღწარმოებისთვის. გაწმენდის მეთოდის შერჩევა დამოკიდებულია ფუძეშრის ბუნებაზე, გაჭუჭყიანების ტიპზე და დამუშავების ხარისხზე. ყველაზე ფართოდ გავრცელებული გაჭუჭყიანების სახეებია: ჰაერიდან გამოლექილი ნაწილაკები, თითის ანაბეჭდები, წყლის ორთქლი, ზეთის კვალი, დამზადების და შეფუთვისას დარჩენილი ბოჭკოები და ა.შ. როგორც წესი, გაწმენდის მეთოდის შერჩევა გაჭუჭყიანების მრავალი სახეობის და გაწმენდის მეთოდების ფართო არჩევანის გამო უფრო ემპირიულ ხელოვნებას წარმოადგენს, ვიდრე მეცნიერებას.

ფუძეშრის გაწმენდის პროცესი მოითხოვს კავშირის გაწყვეტას როგორც მინარევის მოლეკულებს, ისე ამ მოლეკულებსა და ფუძეშრის მოლეკულებს შორის. ეს შესაძლებელია მოღწეულ იქნას როგორც ქიმიური მეთოდებით, მაგალითად გამხსნელში გაწმენდით, ასევე მინარევის ატომების ასაორთქლებლად საკმარისი ენერგიის მოდებით, მაგალითად გახურებით ან იონური ბომბარდირებით. როგორც წესი, გაწმენდის პროცესი მაშინვე დამთავრებულად ითვლება, როგორც კი მოშორებულ იქნება მინარევის ფენა, მაგრამ ხშირად დასაშვებია თვით ფუძეშრის მასალის ოდნავ მოწამვლაც, რაც გაწმენდის პროცესს აუმჯობესებს. სხვადასხვა გამხსნელებით გაწმენდის პროცესი ტარდება

ვაკუუმური სისტემის გარეთ, მაშინ, როდესაც გაწმენდის პროცესი გახურებით ან იონური ბომბარდირებით ხორციელდება ვაკუუმურ კამერაში.

ზოგადად ცნობილია ფუძეშრის გაწმენდის შემდეგი მეთოდები: ქიმიური გაწმენდა, გახურება ვაკუუმში, ფუძეშრის დამუშავება მღვივარი განმუხტვით, შესაბამისი ზედაპირის ელექტრონებით ბომბარდირება, ულტრაბგერითი გაწმენდა და ა.შ. ხშირად გაწმენდის ეფექტურობის მისაღწევად გამოიყენება ჩამოთვლილი მეთოდების კომბინაცია.

ქიმიური მეთოდით გაწმენდისას რეაგენტებად გამოიყენება მჟავებისა და ტუტეების წყალხსნარები, ასევე ისეთი ორგანული გამხსნელები, როგორებიცაა სპირტები, კეტონები და ქლოროვანი ნახშირწყალბადები. მჟავებით გაწმენდის ეფექტი იმაშია, რომ მათ ზოგიერთი ჟანგეულები და ცხიმები გადაჰყავთ წყალში ხსნად მდგომარეობაში.

გაწმენდის ეფექტური საშუალებაა გამოწვა მაღალ ტემპერატურაზე ვაკუუმში. თუ მაღალ ვაკუუმში მოთავსებულ ფუძეშრეს გავახურებთ $600-1000^{\circ}\text{C}$ -მდე, ადგილი ექნება მთელი რიგი მინარევების მოლეკულების მოცილებას ზედაპირიდან.

ფუძეშრის ზედაპირის სისუფთავის შემოწმების პრიმრტიული ხერხი მოცემულია [38]-ში. ეს მეთოდი ამავე დროს ეფექტურიცაა და პირობითად “დაორთქლების ფიგურების” მეთოდი ეწოდება. ამ დროს ექსპერიმენტატორმა ოდნავ უნდა შეუბეროს სული შესამოწმებელ ზედაპირს. ორთქლი კონდენსირდება ფუძეშრის ზედაპირზე და წარმოქმნის ე.წ. “დაორთქლების ფიგურებს”. თუ ფუძეშრე საკმაოდ არ არის გაწმენდილი, წარმოიქმნება მქრქალი ზედაპირი, რომელიც შედგება წყლის მცირე ზომის წვეთებისაგან. თუ ზედაპირი კარგადაა გაწმენდილი, წყლის ორთქლის მოლეკულებს შორის შეჭიდულობის ძალები ნაკლებია, ვიდრე ამ მოლეკულებსა და ფუძეშრის ატომებს შორის და ამიტომ წყალი კონდენსირდება ოპტიკურად ერთგვაროვანი ფენის სახით, რომელიც წარმოადგენს შავ სარკისებურ წყლის აფსეს, რომელსაც “სუნთქეს შავ ფიგურას” უწოდებენ. სპეციალურმა გამოკვლევებმა აჩვენეს, რომ ისეთ ფუძეშრეებზე, რომლებზედაც წარმოიქმნება “სუნთქვითი შავი ფიგურები”, მიიღება მაღალი ხარისხის კარგი ადგეზიის ფირები.

მოცემულ სამუშაოში ფუძეშრეების გაწმენდას გაწარმოვბდით შემდეგნაერად: თავდაპირველად ხდებოდა ფუძეშრეების დამუშავება 20% NaOH ხსნარში, შემდეგ ფუძეშრეები ირეცხებოდა დისტილირებულ წყალში. ამის შემდეგ ხდებოდა ზედაპირის მოწამვლა $30\%\text{HCl}+60\%\text{HNO}_3+10\%\text{H}_2\text{O}$ ნარევით. მარილმჟავას და

აზოტმჟავას კონცენტრაცია შეადგენდა 99.8%. მოწამვლის შემდეგ ფუძემრე ირეცხებოდა ისევ დიატილირებული წყლით და ამის შემდეგ ისინი გადაიტანებოდა ვაკუუმურ კამერაში, სადაც ხდებოდა მათი გამოწვა 30-45 წთ-ის განმავლობაში 600-1000°C ტემპერატურაზე ~10⁶ მმ.ვწყ.სვ. ვაკუუმის პირობებში.

ხშირად ვაკუუმურ კამერაში გამოწვის წინ ფუძემრეებს ვწმენდით 1-2 წთ-ის განმავლობაში აქტივიზირებული ნახშირის ფხვნილით, რომელიც დატანილ იყო მფილტრავ ქაღალდზე, ფხვნილის ნარჩენებს ვაშორებდით ცხიმმოცოლებული სუფთა ქაღალდით.

YBH 75P3 დანადგარზე ფირის მომზადებისას ვაწარმოებდით ფუძემრის ზედაპირის გასუფთავებას ელექტრონული ბომბარდირებით 1-2 წთ-ის განმავლობაში. გაწმენდის ამ მეთოდს აქვს ერთი ნაკლი, რომელიც მდგომარეობს გასაწმენდი მასალის გაჭუჭყიანებაში კათოდიდან აორთქლებული ადვილად აქროლადი ვოლფრამის ორქანგით – WO₂, აგრეთვე ნახშირწყალბადის დაშლის პროდუქტებით, რომელიც ყოველთვის არის ნარჩენი აირში.

მრავალრიცხოვანმა ექსპერიმენტმა აჩვენა, ზემოთ აღწერილი ნახევნები ტექნოლოგიით დამუშავებულ ფუძემრეზე მომზადებული ფირების სტრუქტურა საკმაოდ სრულყოფილია და ადგეზიაც მაღალია.

2.3. ფირების სისქის კონტროლი

ფირების სისქის გაზომვა მაღალი სიზუსტით საკმაოდ რთული ამოცანაა. ჩვენს ნაშრომში მომზადებული ფირების სისქის გაზომვა ხდებოდა ფართოდ გავრცელებული სამრეწველო ხელსაწყოთი – ლინნიკის მიკროინტერფერომეტრით МИИ-4, რომლის მოქმედების პრინციპი დამყარებულია ფუძემრიდან და მასზე დაფენილი ფირიდან არეკლილი სინათლის სხივების ინტერფერენციაზე.

ფირის სისქის გაზომვა ხდებოდა ფუძემრესა და ფირს შორის არსებული საფეხურის გამოყენებით. იმ შემთხვევაში, როცა ასეთი საზღვარი არ არსებობდა ან მკაფიო არ იყო, ხდებოდა ფირის გარკვეული ნაწილის მექანიკურად მოშორება ფუძემრიდან და ამრიგად საფეხურის ხელოვნურად შექმნა.

თეთრი ფერის სინათლის შემთხვევაში ფირის სისქის საანგარიშო ფორმულას შემდეგი სახე აქვს:

$$d = 0.27 \frac{N_3 - N_4}{N_1 - N_2} n \quad (2.1)$$

სადაც d -ფირის სისქეა, მკმ;

N_1, N_2 – ზოლებს შორის ინტერვალის გაზომვისას აღებული ანათვლები;

N_3, N_4 -ზოლის გადაღუნვის სიდიდის გაზომვისას აღებული ანათვლები;

n -ზოლებს შორის ინტერვალების რიცხვი.

გაზომვას ვაწარმოებდით ფირის კიდეებზე რამოდენიმეჯერ სხვადასხვა ადგილას და ფირის საბოლოო სისქედ ამ გაზომვების საშუალო არითმეტიკულს ვიღებდით.

აღწერილი მეთოდიკით გაზომვის სიზუსტე არ არის მნიშვნელოვნად მაღალი და შეადგენს 10-30%. მინიმალური სისქე, რომლის გაზომვაც შესაძლებელია ამ მიკროინტერფერომეტრით ~0,03 მკმ-ს ტოლია.

2.4. რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონობრაფიული კვლევის მეთოდი

ფაზური შემადგენლობისა და კრისტალოგრაფიის კონტროლი განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია ახალი შენაერთის ფირების მიღებისას, ვინაიდან მათი ცოდნა საშუალებას იძლევა გაზომილი ფაზური პარამეტრები მიეწეროს შესაბამის ნაერთს და არა მხოლოდ კონკრეტულ ნიმუშს.

არსებობს ფაზური ანალიზის მეთოდები: ფიზიკო-ქიმიური, ელექტროფიზიკური ანუ დიფრაქციული – რენტგენული, ელექტრონო- და ნეიტრონო-გრაფიული.

რენტგენოდიფრაქციული მეთოდი გდმოირჩევა სიმარტივით, რადგან არ მოითხოვს ნიმუშის მომზადების რთულ პროცედურებს. ამასთან ის გამოირჩევა მაღალი სიზუსტით კრისტალოგრაფიის პარამეტრების განსაზღვრისთვის.

რენტგენოდიფრაქტოგრაფიის გადაღება მიმდინარეობდა ДРОН-1 ტიპის რენტგენულ აპარატზე ნიკელის ფილტრით CuK_α მონოქრომატულ გამოსხივებაზე უწყვეტი ჩაწერის რეჟიმში 1 გრად/წთ სიჩქარით. მესრის პარამეტრის უფრო მეტი

სიზუსტით დადგენისათვის ჩაწერის რეჟიმი შესაძლოა შემცირდეს 0,25 გრად/წთ – მდე. იმპულსების დიაპაზონი 200-500 იმპ/წმ იყო. ამჩქარებელი ძაბვა $U = 45$ კვ, ანოდური დენი $I = 22$ მლა. დიაფრაგმების სიდიდე კოლიმატორისა და მრიცხველისთვის შესაბამისად 0,5 და 0,4 მმ, ფირები მაგრდებოდა სამაგრზე ГП-5, რომელიც უზრუნველყოფს მის ბრუნვას ფირის ზედაპირის ნორმალის პარალელურად.

ექსპერიმენტალურად მიღებულ რენტგენოდიფრაქტოგრამებზე არსებულ მაქსიმუმებს ვადარებდით ქიმიური შენაერთის არეკვლის მაქსიმუმებს, რომლებსაც ვიღებდით ASTM (American Society for Testing Materials) კატალოგიდან ან არსებული სხვა სამეცნიერო ლიტერატურიდან.

ექსპერიმენტულად მიღებული რენტგენოდიფრაქტოგრამების საშუალებით ვადგენდით მიღებული ფირის კრისტალური მესრის პარამეტრებს.

ზოგიერთ შემთხვევაში ეს მეთოდი ნაკლებად ეფექტური იყო, რადგან რენტგენის სხივები ღრმად აღწევს ნიმუშში და შესაძლოა დაფიქსირდეს ფუძეშრის მაქსიმუმებიც. ამიტომ რენტგენოდიფრაქციულ მეთოდს ავსებს ელექტრონოგრაფიული ანალიზის მეთოდი, სადაც რენტგენის სხივებს ცვლის ელექტრონების ნაკადი. ამ შემთხვევაში 20-100 კვ ძაბვისთვის ელექტრონების ტალღის სიგრძე $1 \div 2$ რიგით ნაკლებია რენტგენის ტალღის სიგრძეზე და ტოლია 0,08-0,03Å. ელექტრონული დიფრაქციის სურათი შეიძლება მიღებულ იქნას ფოტოფირზე. გამოყენებულ იყო УЭМБ-100К მარკის ელექტრონული მიკროსკოპი 75-100 კვ ამჩქარებელი ძაბვით.

2.5. ქიმიური შემადგენლობის კვლევის მეთოდები

ქიმიური ნაერთების თხელი ფირების ქიმიური შემადგენლობის დასადგენად ფართოდ გამოიყენება რენტგენული მიკროანალიზის (რმა) და ელექტრონული ოქე-სპექტროსკოპიის (ეოს) მეთოდები. რმა –ით განისაზღვრება ფირის მთელ სისქეში შენაერთის ინტეგრალური ქიმიური შემადგენლობა, ხოლო ეოს-ით – ფირის ზედაპირზე, ამიტომ ეს მეთოდები იძლევიან ამომქურავ პასუხს ფირის ქიმიური შემადგენლობის შესახებ.

რმა მაღალი ლოკალური მგრძნობიარობით (10^{-13} – 10^{-15} გ), მაღალი სიზუსტით და ნიმუშის მოღიანობის დაურღვეველობით ხასიათდება. საკვლევი

ობიექტის ბომბარდირება ხდება ელექტრონების კონით, ე.წ. მიკროზონდით, დიამეტრით 1 მკმ-მდე. ელექტრონების ენერგია 10-30 კეე-ია. ბომბარდირებისას ადგილი აქვს ნიმუშის ელემენტისათვის დამახასიათებელ რენტგენულ გამოსხივებას, რაც რეგისტრირდება კრისტალოსპექტრომეტრით ან ენერგოდისპერსიული დეტექტორებით. მიღებული ტალღის ინტენსივობას ადარებენ სუფთა ელემენტის ინტენსივობას, რაც დეტალურად აღწერილია [39]-ში.

ფირების ქიმიური შემადგენლობის დადგენა ხდებოდა “CAMEBAX-MICROBEAM” დანადგარზე ელექტრო-გამომთვლელი მანქანის PDP-11/73 გამოყენებით.

ეოს საშუალებას იძლევა გამოკვლეულ იქნას ქიმიური კავშირის ტიპი და ფირის შემადგენლობა უშუალოდ ზედაპირთან ახლოს ერთი მონოფენის რიგის ტოლი მონომგრძნობიარობით. ეს მეთოდი არეგისტრირებს 0,1 ატ%-მდე კონცენტრაციას. ამავე დროს ამ მეთოდით შესაძლებელია, ფირების სისქის გაზომვა, რაოდენობრივი ანალიზის ჩატარება [40].

მოცემულ ნაშრომში კვლევა ტარდებოდა “Riber” მარკის ოქე სპექტრომეტრზე.

2.6. იშვიათმიწა იონის ვალენტობის განსაზღვრის მეთოდობა

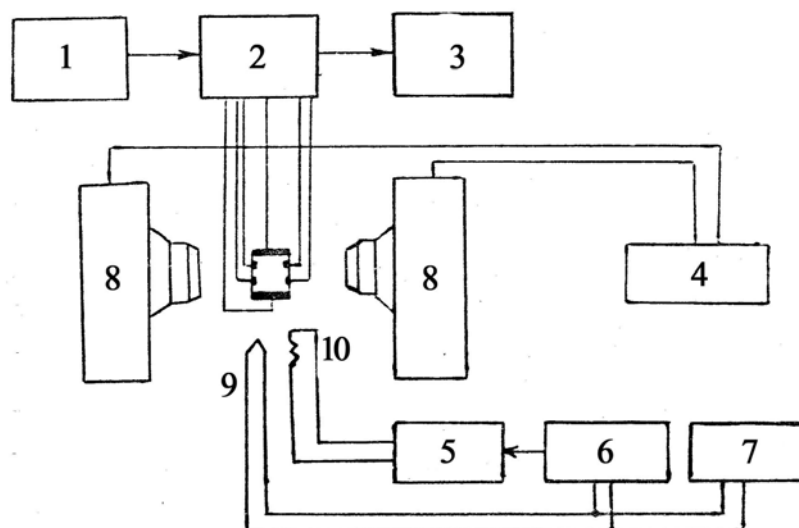
აღნიშნული შენაერთების მიმართ განსაკუთრებული დაინტერესების მიზეზი მათ მიერ ცვლადი ვალენტობის გამოვლენაა. იმე –ს უმრავლესობაში ვალენტობის რიცხვი +3 და +4 შორისაა, ხოლო Ce და Pr +2 და +3 შორის. ამჟამად შუალედური ვალენტობის დადგენის გავრცელებული მეთოდია რენტგენოსკოპიული მეთოდი, კონკრეტულად რენტგენოელექტრონული მეთოდი და რენტგენის ხაზების წანაცვლების და რენტგენული აბსორბციული L_{III} -სპექტროსკოპია [40]. ამ უკანასკნელით ხდებოდა ჩვენს მიერ შუალედური ვალენტობის განსაზღვრა. ამ მეთოდს საფუძვლად უდევს შთანთქმის L_{II} და L_{III} სპექტრებში მთავარი მაქსიმუმის ენერგიის დამოკიდებულება ელექტრონების რიცხვზე. მაქსიმუმის წანაცვლება 0.2-0.3 ევ სიზუსტით დადგენილი ენერგიის სკალაზე 7-8 ევ-ის ტოლია და საშუალებას იძლევა შუალედური ვალენტობის მქონე იონის კონფიგურაციის განსაზღვრისთვის.

იმე-ს ვალენტობის დადგენა ხდებოდა САРФ (Спектрометр автоматизированный рентгеновский флуоресцентный) მარკის მოდერნიზებულ დანადგარზე ტალღის სიგრძის ფართო დიაპაზონში. რენტგენის სხივი ჯერ კრისტალ-ანალიზატორს ხვდება, შემდეგ იშლება სპექტრად და შედის ტუბუსში. მის ბოლოებზე დაყენებულია სილფონების სისტემა, რომელიც უზრუნველყოფს ქორდის ცვლილებას ვულფ-ბრეგის სხვადასხვა კუთხეებისათვის. კრისტალის ქორდის სიგრძის ცვლილება საშუალებას იძლევა განისაზღვროს გამოსხივების ტალღის სიგრძე. სპექტრომეტრის გარეთ განთავსებული დეტექტორის რეზისტორული ანოდის ბოლოებიდან ვიდეო ინფორმაციას ქვანტის კოორდინატის შესახებ, რომელიც დამუშავების შემდეგ გამოიყვანება ორკოორდინატიან თვითნაშწერზე.

2.7. ელექტროფიზიკური, ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებების კვლევის მეთოდობა

2.7.1. კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას განსაზღვრა

კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას ტემპერატურული დამოკიდებულების შესწავლა ხდებოდა ნახ.2.6-ზე სქემატურად ნაჩვენებ დანადგარზე.



ნახ. 2.6 კუთრი წინაღობისა და ჰოლის მუდმივას ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესასწავლი დანადგარის ბლოკ-სქემა

დანადგარი შედგება სამი ძირითადი ნაწილისაგან:

1. გამოსაკვლევი ფირის ელექტრული კვებისა და გაზომვის სისტემა;
2. ნიმუშის ტემპერატურეს გამზომ-მარეგულირებელი სისტემა;
3. მაგნიტური უზრუნველყოფის სისტემა.

პირველ სისტემას განეკუთვნება კვების ბლოკი (1), მართვის ბლოკი (2) და გამზომი ბლოკი (3). მართვის ბლოკით ხდება ნიმუშში გამავალი დენის მიმართულების ცვლა, სიდიდის რეგულირება, სიგნალების საჭირო პოლარობით მიწოდება გამზომ ბლოკზე – ციფრულ ვოლტმეტრზე. კვების ბლოკი უზრუნველყოფს ნიმუშზე სტაბილური დენის მიწოდებას.

მეორე სისტემის შემადგენელი ნაწილებია: გამახურებელი (10), გამახურებლის კვანძის წყარო (5), რომელსაც მართავს ტემპერატურის რეგულატორი (6), რომელიც სპილენძ-კონსტანტის თერმოწყვილით (9) იღებს ინფორმაციას ნიმუშის ტემპერატურის შესახებ და შესაბამისად ცვლის გამახურებელში გამავალ დენს. თერმოწყვილიდან მიღებული ინფორმაცია აისახება პოტენციომეტრზე (7).

მესამე სისტემა შედგება ელექტრომაგნიტისაგან (8) და მაგნიტის კვების რეგულირების ბლოკისაგან, რითაც შეიძლება ელექტრომაგნიტის პოლარობის შეცვლა და დენის ვარირება.

ნიმუში მაგრდება მინის კრიოსტატის სპეციალურ სამაგრზე. 10^{-4} - 10^{-5} მმ.ვწყ.სვ.-მდე ამოტუმბული კრიოსტატი შეაქვთ მაგნიტში ისე, რომ განთავსდეს პოლუსის ცენტრალურ უბნებს შორის. გამოთვლები ხდება შემდეგი ფორმულებით:

$$U_{\text{ჰ}}^{+} = \frac{U_{\text{ჰ}}^{+} \uparrow - U_{\text{ჰ}}^{+} \downarrow}{2}; U_{\text{ჰ}}^{-} = \frac{U_{\text{ჰ}}^{-} \uparrow - U_{\text{ჰ}}^{-} \downarrow}{2} \quad U_{\text{ჰ}}^{+} = \frac{U_{\text{ჰ}}^{+} \uparrow + (-U_{\text{ჰ}}^{-1}) \downarrow}{2} \quad (2.2)$$

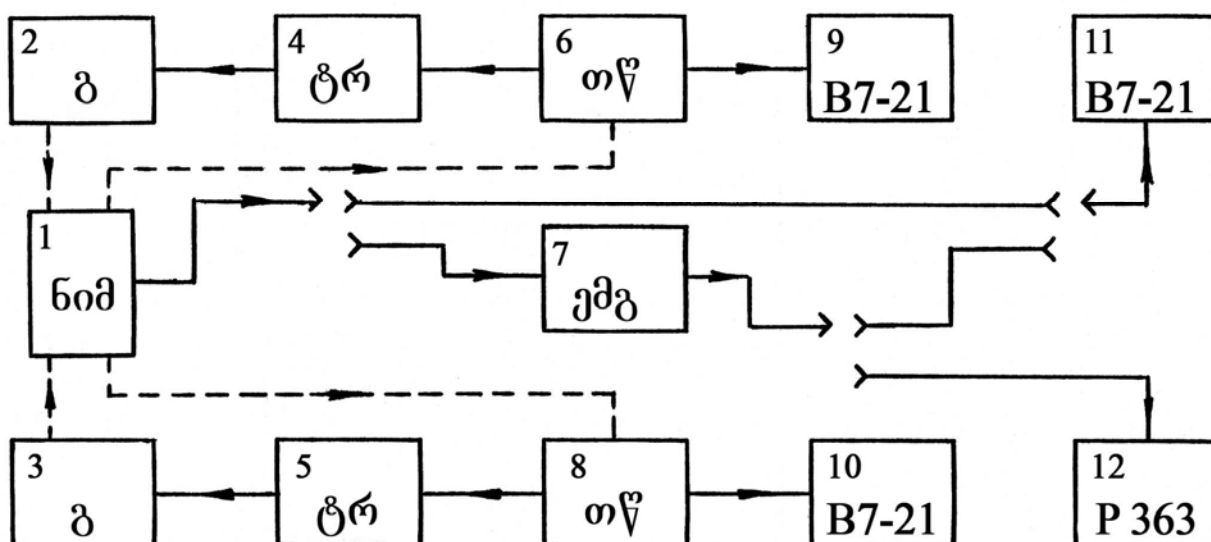
სადაც “+” და “-” ნიშნები და ისრები გვიჩვენებს ნიმუშში გამავალი დენის და მაგნიტური ვეილს პოლარობას. ჰოლის მუდმივას საანგარიშოდ გამოიყენება ფორმულა

$$R_{\text{ჰ}} = \frac{U_{\text{ჰ}} \cdot d \cdot 10^8}{IH} \quad (2.3)$$

$U_{\text{ჰ}}$ - ჰოლის ძაბვა (მვ), H - მაგნიტური ვეილს დაძაბულობა, d - ნიმუშის სისქე (მკმ), I - ნიმუშში გამავალი დენი (მკა). მაგნიტური ვეილს დაძაბულობის მნიშვნელობა გაზომვების პირობებში 20 კერსტია.

2.7.2. თერმო ემპ-ს განსაზღვრა

თერმო-ემპ-ს კოეფიციენტის ტემპერატურაზე დამოკიდებულების შესასწავლი დანადგარის სქემა მოყვანილია ნახ.2.7-ზე. ნიმუში მაგრდება სპეციალურ სპილენძის დამჭერზე (1), რომელზეც დამონტაჟებულია ორი გამახურებელი (2,3). დამჭერის ერთი ბოლო ჩაშვებულია თხევადზოტიან დიუარის ჭურჭელში. ნიმუშის ბოლოებს შორის იქმნება $\sim 10\text{K}$ -ის ტოლი ტემპერატურული გრადიენტი. დიფერენციალური თერმოწყვილებით (6,8) და ციფრული ვოლტმეტრებით (9,10) იზომება ნიმუშის "ცხელი" და "ცივი" ბოლოების ტემპერატურები. თერმოწყვილებში აღძრული თერმო-ემპ მიეწოდება ტემპერატურის მაღალი სიზუსტის რეგულატორებს (4,5), რომლებიც მართავენ ნიმუშის გამახურებლის სიმძლავრეს და უზრუნველყოფენ ტემპერატურების საჭირო სტაბილიზაციას. თერმო ემპ, რომელიც გასაზომ ნიმუშშია აღძრული, მიეწოდება ციფრულ ვოლტმეტრს (11) ან ელექტრომეტრულ გამაძლიერებელს (7) ან პოტენციომეტრს (12). გასაზომი ნიმუშის "ცხელი" და "ცივი" ბოლოების ტემპერატურები თერმოწყვილების, ციფრული ვოლტმეტრების და სპილენძ-კონსტანტანი თერმოწყვილების მაგრადუირებელი ცხრილებით განისაზღვრება და გამოითვლება ფირის ტემპერატურული გრადიენტი და საშუალო ტემპერატურა.



ნახ.2.7 თერმო-ემპ-ს გასაზომი დანადგარის ბლოკ-სქემა.

B7-21 ციფრული ვოლტმეტრით სწარმოებდა დაბალმომიანი (0.1 მგომამდე) ნიმუშების თერმო-ემპ-ს, ხოლო მაღალმომიანი ნიმუშების თერმო-ემპ-ს გასაზომად გამოიყენებოდა ელექტრომეტრული გამაძლიერებელი.

დიფერენციალური თერმო-ემპ-ს კოეფიციენტის მნიშვნელობას ვანგარიშობდით ფორმულით:

$$\alpha = \frac{\varepsilon}{\Delta T} \quad (2.4)$$

სადაც ε - გაზომილი თერმო-ემპ-ს სიდიდეა, ΔT ტემპერატურის გრადიენტი.

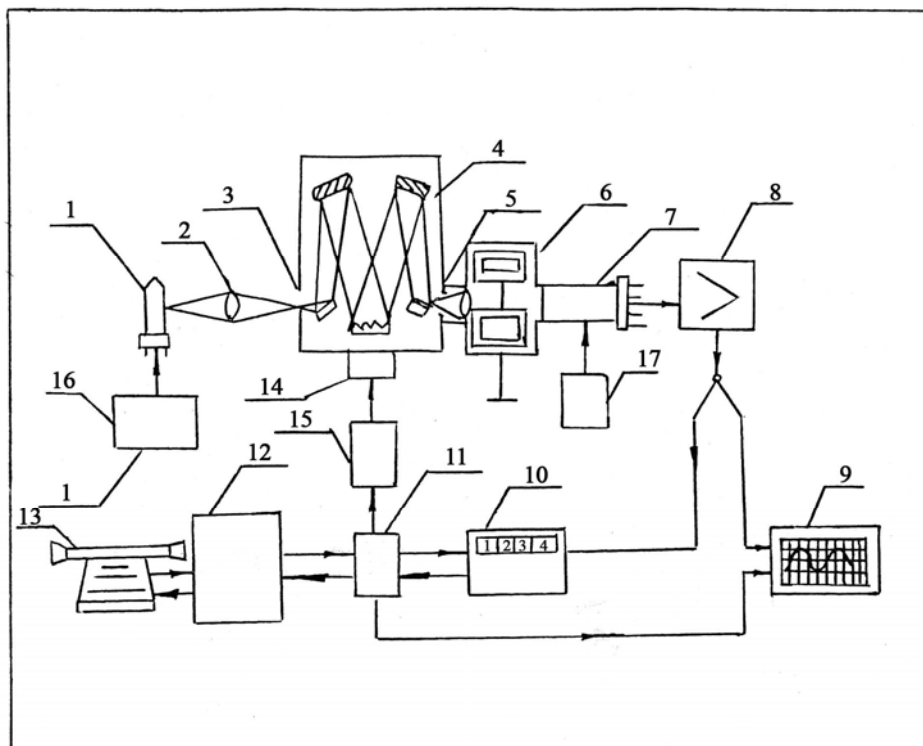
2.7.3. ოპტიკური და ფოტოელექტრული თვისებების კვლევის მეთოდობა

ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრები ენერგიების 0.05-6.0 ევ უბანში ოთახისა და თხევადი აზოტის ტემპერატურებზე გაზომილ იქნა [41] ნაშრომში გამოყენებული მოდერნიზირებული უნივერსალური სპექტრალურ-გამომთვლელი კომპლექსით KCBY-2 და ინფრაწითელი სპექტრალურ-გამომთვლელი კომპლექსით KСВИ.

უნივერსალური სპექტრალურ-გამომთვლელი კომპლექსი KCBY-2 გამოყენებული იყო არეკვლის და გამჭვირვალობის სპექტრის შესასწავლად, ფოტონების ენერგიის 1-6 ევ ინტერვალში. მოწყობილობის შემადგელობაში შედის მონოქრომატორი МДР-23, ფოტოელექტრული მარეგისტრირებელი მოწყობილობა ФЭП-4, ელექტრონულ-გამომთვლელი მანქანა «Электроника ДЗ-28», კომპუტაციის მოწყობილობა, გამოსხივების წყარო თავისი სტაბილიზატორით, კიუვეტური კამერა, ციფრული ვოლტმეტრი Ц1516 და საბეჭდი მანქანა "Consul-260" (ნახ.2.8)

გამოსხივების წყაროდან (1) სინათლე, რომლის როლსაც 220-350 ნმ ინტერვალში დეითერიუმის ნათურა და 350-1000 ნმ უბანში ვარვარების ნათურა ასრულებს, (2) სარკული კონდენსორის დახმარებით, ფოკუსირდება (4) მონოქრომატორის (3) ხვრელზე. მაღისპერსირებელ ელემენტებად გამოყენებული იყო სამი დიფრაქციული მესერი შტრიხების რაოდენობით 1 მმ-ზე: 1200 ენერგიის

კონცენტრაციით 500 ნმ-ის მახლობლად, 1200 ენერგიის კონცენტრაციით 250 ნმ-ის მახლობლად და 600 ენერგიის კონცენტრაციით 1000 ნმ-ის უბანში. მონოქრომატორის (5) გამოსასვლელი ხერელი გამოყოფს გამოსხივების გარკვეულ სპექტრალურ ინტერვალს, რომელიც ხვდება (6) კიუვეტურ განყოფილებაში. აქ განთავსებულია გამოსაკვლევი ნიმუშები. კიუვეტურ კამერაში არეკვლის სპექტრის გასაზომად მოთავსებულია სპეციალური მოწყობილობა სარკეებით და ნიმუშის სამაგრიტ. ამის შემდეგ გამოსხივება ფოკუსირდება (7) ფოტოელექტრონული გამმართველის შესასვლელ ფანჯარაში (ФЭУ-100 – 200-600 ნმ ფარგლებში და ФЭУ-62 – 600-1000 ნმ ფარგლებში). ელექტრულად გარდაქმნილი სიგნალი ძლიერდება (8) მუდმივი დენის გამაძლიერებლით, შემდეგ არჩეული რეჟიმის მიხედვით მიდის საჭიროების მიხედვით შესაბამისად (9) ЛК-4-003 თვითჩამწერზე ან ციფრულ ვოლტმეტრზე (10). ეს სიგნალი შემდეგ გადადის კომპუტაციის მოწყობილობაში (11) და ბოლოს ეგმ-ში (12). ამის შემდეგ დამუშავებული ინფორმაცია შეიძლება ამობეჭდილ იქნას (13). (15,16,17) ბლოკები წარმოადგენენ სკანირების მართვის მოწყობილობას.



ნახ. 2.8 KCBY-2 კომპლექსის ფუნქციონალური სქემა

განვიხილოთ ოპტიკური მუდმივებს შორის ცნობილი თანაფარდობები და მათი კავშირი ელექტრონულ გადასვლებთან. უმნიშვნელოვანესი ოპტიკური პარამეტრების განსაზღვრის ყველაზე მოხერხებული და გავრცელებული მეთოდია ბრტყელ პარალელურ ნიმუშში სინათლის გამჭვირვალობისა და არეკვლის გაზომვა. თუ დავუშვებთ, რომ ნიმუშის სისქე d გაცილებით მეტია სინათლის ტალღის სიგრძეზე, მაშინ გამჭვირვალობა T და არეკვლა R , როცა სინათლე მართობულად ან თითქმის მართობულად ეცემა ნიმუშის ზედაპირს, შთანთქმის α კოეფიციენტთან და არეკვლის R კოეფიციენტთან დაკავშირებულია [42]-ში მოყვანილი ფორმულებით

$$T = \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}} \quad (2.5)$$

$$R = R(1 \pm T e^{-\alpha d}) \quad (2.6)$$

(2.4) შედარებით შრომატევად ანგარიშს მოითხოვს, ამიტომ α -ს გამოსათვლელად ჩვეულებრივ იყენებენ ცხრილებს ან ნომოგრამებს. (2.5) ფორმულა αd -ს 0.001 სიზუსტით გათვლის საშუალებას იძლევა.

კრისტალის ოპტიკური თვისებები შეიძლება მთლიანად იქნას აღწერილი კომპლექსური დიელექტრიკული შეღწევადობით:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (2.7)$$

სადაც ϵ_1 - ნამდვილი ნაწილია და ის დაკავშირებულია გარდატეხისა და შთანთქმის მაჩვენებლებთან თანაფარდობით

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.8)$$

ხოლო ϵ_2 - კომპლექსური დიელექტრიკული შეღწევადობის წარმოსახვითი ნაწილი

$$\epsilon_2 = 2nk \quad (2.9)$$

სინათლის ნორმალური დაცემისას n და k განსაზღვრავენ არეკვლის კოეფიციენტს შემდეგი თანაფარდობით:

$$R = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (2.10)$$

ხოლო შთანთქმის კოეფიციენტი

$$\alpha = \frac{2\omega k}{c} = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.11)$$

თუ მუხტის მატარებლებს ერთი ნიშანი აქვთ და გამტარებლობის ზონა ხასიათდება დისპერსიის კვადრატული იზოტროპული კანონით, მაშინ დიელექტრიკული შეღწევადობის ნამდვილი და წარმოსახვითი ნაწილები შეიძლება ჩაიწეროს მაღალსიხშირული დიელექტრიკული შეღწევადობის ϵ_∞ , მუხტის თავისუფალი გადამტანების პლაზმური სიხშირისა ω_p და მუხტის მატარებლების რელაქსაციის τ დროის მეშვეობით [43]

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2 \tau^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \right) \quad (2.12)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty \frac{\omega_p^2}{\omega} < \frac{\tau}{\omega^2 \tau^2 + 1} \quad (2.13)$$

მაშინ, როდესაც გამტარებლობისა და სავალენტო ზონების აბსოლუტური ექსტრემუმები $\vec{K}$ სივრცის სხვადასხვა წერტილებში იმყოფებიან, ელექტრონების ფონონებთან ურთიერთქმედების გამო შესაძლებელი ხდება არაპირდაპირი გადასვლები, მაგრამ ასეთი გადასვლების ალბათობა გაცილებით ნაკლებია პირდაპირი გადასვლების ალბათობასთან შედარებით.

შთანთქმის კოეფიციენტს არაპირდაპირი დაშვებული გადასვლებისას შემდეგი სახე აქვს [43]

$$\alpha = B \frac{(\hbar\omega - E_i \pm E_p)^2}{e^{E_p/KT} - 1} \quad (2.14)$$

სადაც E_p – ფოტონის ენერგიაა. $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ დამოკიდებულების გრაფიკს $\hbar\omega$ -გან გააჩნია ორი წრფივი უბანი. ერთი წრფე შეესაბამება $(\alpha_e)^{1/2}$ დამოკიდებულებას, რომელიც აბსცისთა ღერძს გადაკვეთს $\hbar\omega = E_i + E_p$ წერტილში, ხოლო მეორე წრფე აღწერს $(\alpha_d)^{1/2}$ დამოკიდებულებას და აბსცისთა ღერძს კვეთს წერტილში $\hbar\omega = E_i - E_p$. მონაკვეთის სიგრძე $\hbar\omega$ ღერძთან $(\alpha_d)^{1/2}$ და $(\alpha_e)^{1/2}$ წრფეების გადაკვეთის წერტილებს შორის ტოლია $2E_p$. ამ მონაკვეთის შუაში იმყოფება წერტილი $\hbar\omega = E_i$.

არაპირდაპირი ზონათაშორის გადასვლებისათვის შთანთქმის კოეფიციენტი α -სთვის გვაქვს პროპორცია:

$$\alpha \sim (\hbar\omega - E_i \pm E_p)^3 \quad (2.15)$$

არეკელისა და გამჭვირვალობის ექსპერიმენტულად მიღებული სპექტრების დამუშავება და მახასიათებელი ოპტიკური პარამეტრების სპექტრალური დამოკიდებულების დადგენა მოხდა ელექტრონულ-გამომთვლელი მანქანით. ამ მიზნით შეიქმნა ორი პროგრამა*. პირველი პროგრამა ითვალისწინებს არეკელისა და გამჭვირვალობის სპექტრების მიხედვით R-არეკელის და α შთანთქმის კოეფიციენტების, k შთანთქმის და n გარდატეხის მაჩვენებლების, დიელექტრიკული შეღწევადობის ნამდვილი ϵ_1 და წარმოსახვითი ϵ_2 ნაწილების ენერგიის დანაკარგების ფუნქციის $-Im\epsilon^{-1}$ დადგენას. მეორე პროგრამა გამოიყენება შთანთქმის კიდეზე შთანთქმის კოეფიციენტის სიხშირული დამოკიდებულების გასაანალიზებლად, ამის საფუძველზე კი ელექტრონის ოპტიკური გადასვლების ენერგიის და ხასიათის დასადგენად.

ფოტოელექტრული თვისებების (ფოტოგამტარობა, ფოტო ემძ) კვლევა ჩატარდა დანადგარზე, რომელიც აწყობილი იყო ИКМ-1 მონოქრომატორის ბაზაზე**, რომელიც პირობითად შეიძლება სამ ნაწილად დაიყოს: ა) ოპტიკური; ბ) ელექტრული და გ) თერმულ-კრიოგენული.

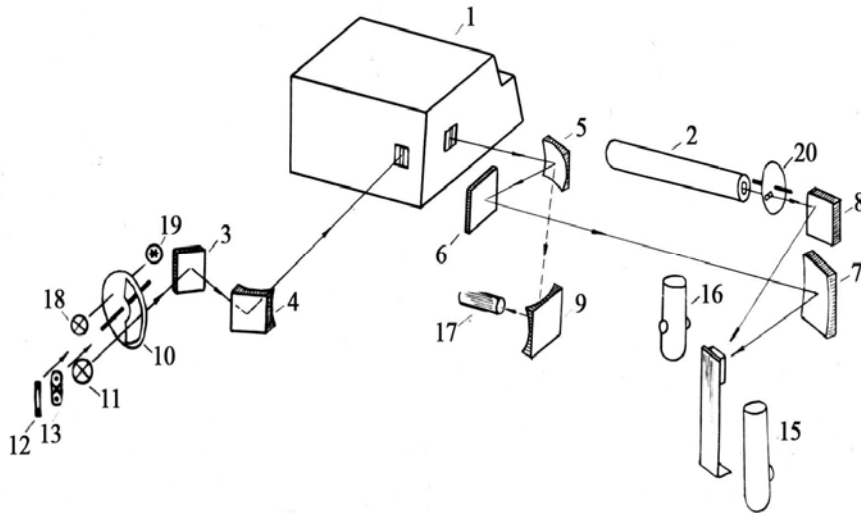
ოპტიკური სქემა (ნახ.2.9) მოიცავს შემდეგ ელემენტებს: ინფრაწითელი სპექტრომეტრი (1), ოპტიკური კვანტური გენერატორი ЛГ-75 (2), ბრტყელი და სფერული სარკეები (3, . . . 9), სინათლის მოდულატორი (10) და გამოსხივების წყარო – ვარვარების ჰალოგენური ნათურა (13). სხივი შეიძლება მიემართოს სადგარზე (14), თუ გაზომვები ოთახის ტემპერატურაზე მიმდინარეობს, თერმოსტატის სარკემელში (15) მაღალტემპერატურული გაზომვებისას ან ოპტოაკუსტიკურ გარდამქმნელზე (17) პრიზმების გრადუირებისას. სინქრონული დეტექტორისათვის საყრდენი სიგნალის ფორმირება ხდება ვარვარების ნათურით (18) და ფოტოდiodით (19), ხოლო მოდულაცია (10) მწყვეტარით. პელიუმ-ნეონის აირული ლაზერი ЛГ-75 20 მეტ სიძლიერის $\lambda=0.6328$ მკმ ტალღის სიგრძის გამოსხივებას იძლევა.

გამზომი ნაწილის ბლოკ-სქემა მოყვანილია ნახ.2.10-ზე. საკვლევი ნიმუში (1) მიერთებულია ელექტრომეტრულ გამაძლიერებელთან (4) S2 გადამრთველით. მეორეს მხრივ ის მიერთებულია S1 გადამრთველთან. როცა S1

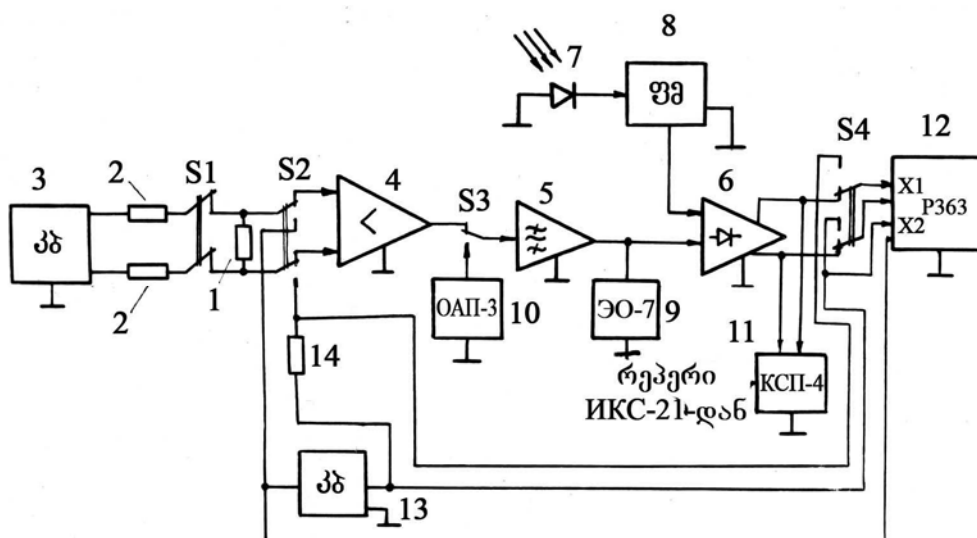
* პროგრამა შედგენილია სტუ-ს ახალი ნახევარგამტარული მასალების ლაბორატორიაში დოც. ლ.გლურჯიძის მიერ

** დანადგარი აწყობილ იქნა სტუ-ს ახალი ნახევარგამტარული მასალების ლაბორატორიაში დოც. დ.გზირიშვილის მიერ

გამორთულია, იზომება ფოტო ემპ, ხოლო როცა ჩართულია – ფოტოგამტარობა; ამ დროს ნიმუშს (2) დატვირთვის წინააღობით უერთდება (3) მუდმივი დენის ძაბვა. გაძლიერების შემდეგ ნიმუშში აღძრული ფოტო ემპ-ს ან ფოტოგამტარობის ცვლადი ძაბვა მიეწოდება სელექციურ გამაძლიერებელს (5), ხოლო შემდეგ სინქრონულ დეტექტორს (6). მასზევე (7) ფოტოდიოდიდან (8) ფაზის მაბრუნებელ-მაფორმირებლის გავლით ხვდება საყრდენი ძაბვა.



ნახ. 2.9 ფოტოელექტრული თვისებების შესასწავლი დანადგარის ოპტიკური სქემა



ნახ. 2.10 ფოტოელექტრული თვისებების შესასწავლი მოწყობილობის ელექტროგამზომი ნაწილის ბლოკ-სქემა

საკვლევი სიგნალის კონტროლი ხორციელდება ელექტრონული ოსცილოსკოპით 30-7 (9). დეტექტირებული სიგნალი გასაზომად S4 გადამრთველით მიეწოდება P363 პოტენციომეტრს და თვითჩამწერს (11). გრადუირებისა და პრიზმების ინტენსივობის არაერთგვაროვნების კოეფიციენტის განსაზღვრისათვის სელექციური გამაძლიერებელი-სინქრონიზატორი S3 გადამრთველით გამოირთვება ელექტრომეტრული გამაძლიერებლისაგან და მიუერთდება ოპტო-აკუსტიკურ გარდამქმნელს (10).

ელექტროწინალობის გასაზომად ნიმუში S2 გადამრთველით უერთდება მუდმივი ძაბვის წყაროს (13) დატვირთვის წინააღობით (14). დატვირთვის წინააღობიდან ძაბვა S4 გადამრთველით გასაზომად მიეწოდება P363 პოტენციომეტრის შესასვლელს.

III თავი

იმე-ს სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია, კრისტალური სტრუქტურა, ფაზური და ქიმიური ანალიზი

3.1. თხელი ფირების მიღება ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით

3.1.1. ამაორთქლებელი. ფირის ბანაჟილება ფუძეფრეზე

თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგიური პროცესის სწორად წარმართვისთვის დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ამაორთქლებლის როგორც კონსტრუქციის ისე, ასევე მასალის შერჩევას. ამაორთქლებელი უნდა იყოს მარტივი კონსტრუქციის და ამავე დროს დამზადებული უნდა იყოს ისეთი მასალისაგან, რომელიც არ ატუტყვიანებს გასაზრდელ ფირს და გააჩნია დნობის მაღალი ტემპერატურა. არსებობს ამაორთქლებლის ორი ძირითადი ტიპი: გამახურებლები არაპირდაპირი გახურებით და გამახურებლები პირდაპირი ანუ უშუალო გახურებით.

არაპირდაპირი გახურება – ამ ტიპის ამაორთქლებლებში ელექტრული დენი გადის სპირალში, საიდანაც გამოყოფილი სითბო ახურებს ტიგელს, რომელშიც ასაორთქლებელი მასალაა მოთავსებული. ცხადია, სპირალის და ტიგელის მასალა ისეთი უნდა იყოს, რომ მათი ორთქლის წნევა ასაორთქლებელი მასალის წნევასთან შედარებით რაც შეიძლება ნაკლები იყოს. ასაორთქლებელი მასალა გამდნარ მდგომარეობაში კარგად უნდა ასველებდეს გამახურებელს, რაც აუცილებელია კარგი სითბური კონტაქტის უზრუნველსაყოფად. გამახურებელსა და ასაორთქლებელ მასალას შორის არ უნდა მიმდინარეობდეს ქიმიური რეაქცია.

გამახურებლისთვის მასალის შერჩევა დღესაც უმთავრეს პრობლემად რჩება. თხელფიროვანი მასალების ტექნოლოგიაში ძირითადად გამოიყენება ვოლფრამი, მოლიბდენი და ტანტალი. ისეთი მასალები, როგორებიცაა რკინა, ნიკელი და ქრომელი გამოიყენებიან მხოლოდ განსაკუთრებულ შემთხვევებში.

ვოლფრამის ამოთქვების დამზადებისას გამოიყენება არარეკრისტალიზებული ვოლფრამის მავთული, წინააღმდეგ შემთხვევაში 1000°C-ზე ზევით გახურებისას ვოლფრამი მყიფე ხდება და შემდგომი ექსპლუატაცია შეუძლებელია. არარეკრისტალიზებული ვოლფრამის მავთული ხასიათდება მაღალი დრეკადობით და ადვილად იღებს სასურველ ფორმას. სპირალის დახვევისას რეკომენდირებულია მისი გახურება 100 °C-მდე. ამ დროს მავთულის დრეკადობა მაქსიმალურია. საჭირო ფორმის ვოლფრამის ამოთქვების დახვევის შემდეგ აუცილებელია მისი ზედაპირის გაწმენდა, რაც მიიღწევა მისი მოწამვლით 20%-იანი კალიუმის ან ნატრიუმის ჰიდროქსიდის ხსნარში და შემდეგ გარეცხვით დისტილირებული წყლით.

არსებობს არაპირდაპირი გახურების ე.წ. ნავისებური კონსტრუქციის ამოთქვები, რომლებიც ტიგელიანი ამოთქვებისაგან განსხვავებით არ იძლევიან ასაოთქვებელი მასალის მიმართულ ნაკადს, რაც გარკვეულ სირთულეს ქმნის შენაერთის ფირების სტექიომეტრიის გაცვის თვალსაზრისით.

პირდაპირი აოთქვების კონსტრუქციის ამოთქვებებში ასაოთქვებელი მასალა, რომელიც მოთავსებულია შესაბამისი კონსტრუქციის კონტეინერში ორტკლდება საკმარისი სიმძლავრის ელექტრონების ნაკადით ან ლაზერის სხივით. ამ ტიპის ამოთქვების დადებითი მხარეა ის, რომ ასაოთქვებელი მასალა ნაკლებად ჭუჭყიანდება, ვინაიდან ის ფაქტიურად არ შედის კონტაქტში კონტეინერთან და გარდა ამისა ამ მეთოდით შესაძლებელია ისეთი მასალების აოთქვება, რომელთა ოთქვლის წნევა დაბალია და არაპირდაპირი გახურების მეთოდით აოთქვება შეუძლებელია. მეთოდის უარყოფითი მხარეა კონსტრუქციის შედარებით სირთულე და ის ფაქტი, რომ აოთქვების პროცესში გართულებულია ოთქვლის ნაკადის კონტროლი, რაც განსაკუთრებით აუცილებელია შენაერთების ფირების მიღებისას.

3.1.2. თხელი ფირების წარმოქმნის კინეტიკა და სტრუქტურა. სხვადასხვა პარამეტრების გავლენა ფირის სტრუქტურაზე.

მოლეკულური ნაკადის კონდენსაციისას ადგილი აქვს გადასვლას აირადი ფაზიდან თხევად – კონდენსირებულ ფაზაში. ეს პროცესი

განპირობებულია ფუძეშრეზე დაცემული ატომების და ფუძეშრის ზედაპირის ურთიერთქმედების ხასიათით. ზედაპირთან დაჯახებისას ატომი კარგავს ჭარბ სითბურ ენერგიის და გადადის ადსორბირებულ მდგომარეობაში. ამ დროს, თუ საფენის ტემპერატურა ძალიან დაბალი არაა, ხოლო ჭარბი თბური ენერგიის რელაქსაციის დრო – დიდი, ადსორბირებულ ატომებს გააჩნიათ საკმაოდ დიდი დიფუზიური ძვრადობა ფუძეშრის ზედაპირზე და ამით მნიშვნელოვნად განისაზღვრება კონდენსატის წარმოქმნის შემდგომი პროცესი.

კონდენსატის წარმოქმნა. ადსორბირებულ მდგომარეობაში ატომების ყოფნის დრო შემოსაზღვრულია და განისაზღვრება ფორმულით

$$\tau_1 = \tau_{01} \exp(E_s / kT) \quad (3.1)$$

სადაც E_s - ადსორბირებული ატომის ენერგიაა;

$$\tau_{01} = (h/kT) [1 - \exp(-h/kT)]^{-1} \quad (3.2)$$

τ_{01} - 10^{-3} წმ რიგისაა.

ადსორბირებულ მდგომარეობაში მყოფი მოძრავი ატომები შეიძლება განვიხილოთ, როგორც T ტემპერატურის (ეს ტემპერატურა შეიძლება არ შეესაბამებოდეს საფენის ტემპერატურას), “ორგანზომილებიანი ორთქლიდაჯახების შედეგად ატომები ქმნიან კომპლექსებს, რის გამოც მცირდება ატომების ხელახლა აორთქლების ალბათობა. ამ კომპლექსების (ჩანასახების) ზრდას მიყვავართ კონდენსატის წარმოქმნამდე. წარმოქმნილი კონდენსირებული ფენის სტრუქტურა განისაზღვრება ამ ჩანასახების რიცხვით, მათი ურთიერთორიენტაციით და ზრდის პროცესში ურთიერთქმედებით.

უნდა აღინიშნოს, რომ “ჩანასახის” მექანიზმი არაა უნივერსალური და ვერ აღწერს ზოგიერთ ზღვრულ შემთხვევას. მაგალითად, ძალიან დაბალ ტემპერატურაზე დიფუზიის ზედაპირული კოეფიციენტი მცირეა, ხოლო ადსორბირებული ატომების სიცოცხლის ხანგრძლივობა – დიდი, რის საფუძველზეც კონდენსაცია წარმოადგენს ადსორბირებული ატომების დაგროვების პროცესს, ან მაგალითად, კონდენსირებული ატომების საფენთან ძლიერი ურთიერთქმედებისას ატომები უზრუნველყოფენ ფენის ფორმირებას და ზრდას. ეს პროცესი არ მოითხოვს მდგრადი კომპლექსების წარმოქმნას: ატომთა მდგრადი მდგომარეობები შეიძლება იყოს წერტილოვან ან სხვა დეფექტებში მათი ჩამაგრების ადგილები, მონოფენის წარმოშობის ადგილები და სხვა. განსხვავებული ორიენტაციის მქონე საფენზე მეტალის

კონდენსაციისას, ისევე როგორც ნეიტრალურ საფენზე, კონდენსაციის საწყისი ეტაპი წარმოადგენს ჩანასახოვანი ნაწილაკების წარმოქმნის და ზრდის პროცესს [44,45].

თხელი ფირების ძირითადი სტრუქტურული მახასიათებლებია – ზომები, ფორმა და ორიენტაცია, კრისტალის შენების სიმჭიდროვე და დეფექტების განაწილება, დაძაბულობები, ზედაპირული რელიეფის განვითარება – ყოველივე ეს მჭიდრო კავშირშია კონდენსატის წარმოქმნასა და მეორად პროცესებთან, რაც მიმდინარეობს ფირში კონდენსაციის საწყის და საბოლოო ეტაპებზე კონდენსაციის პირობების ცვლით, რითაც შესაძლოა გვევალეთ ფირის სტრუქტურა, რომლის ჩამოყალიბება შემდეგი თანმიმდევრობით მიმდინარეობს:

1. კონდენსაციის სიჩქარის ზრდით კრისტალიტების საშუალო ზომები იზრდება როგორც საწყის ეტაპზე, ჩანასახის ზედაპირული სიმჭიდროვის შემცირებით, ასევე რეკრისტალიზაციური პროცესების გავლენით;
2. სისქის ზრდით კრისტალიტების ზომები იზრდება, რაც ყველაზე ხშირად გამოწვეულია უფრო ხელსაყრელი ორიენტაციის და სწრაფად მზარდი კრისტალიტების კონცენტრაციის ზრდის გამო.
3. ვაკუუმური პირობების გაუარესება იწვევს კრისტალიზაციის ზედაპირის გაჭუჭყიანებას, კრისტალიტების ზომების შემცირებას და ფირის სტრუქტურული ჩამოყალიბების მახასიათებლების შემცირებას.
4. ფირების გამოწვა განაპირობებს მათი სტრუქტურული მახასიათებლების გაუმჯობესებას. თუმცა-ღა უფრო ეფექტურია არა რაიმე ტემპერატურაზე გამოწვა, არამედ ფირის მიღება ამ ტემპერატურაზე, ვინაიდან პირველადი (ზედაპირული) პროცესები ადვილად აქტიურდება, ვიდრე გარდაქმნის პროცესები.
5. სისქის ზრდასთან ერთად ხდება ფირის სტრუქტურული მდგომარეობის კანონზომიერი ცვლილება. ამ დროს მიმდინარეობს წონასწორულ მდგომარეობასთან ეტაპობრივი მიახლოება.

კონდენსაციისა და შესაბამისად ფირის ჩამოყალიბების პროცესი მნიშვნელოვნადაა დამოკიდებული კონდენსაციის კინეტიკურ პარამეტრებზე – ფუძემდრის ტემპერატურა, დაცემული მოლეკულური კონის სიმკვრივე, რომელიც განსაზღვრავს ადსორბირებული ატომების კონცენტრაციას,

საფენზე დაფენილი ატომების ურთიერთქმედების ხასიათი, მისი პოტენციურ რელიეფი და სხვა.

3.1.3. თხელი ფირების მიღება ვაკუუმურ – თერმული აორთქლების მეთოდით

სხვადასხვა ფუძემდებზე ლითონის ან სხვა მასალის თხელი ფირის დაფენის პროცესი ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით მიმდინარეობს ორ ეტაპად: ნივთიერების აორთქლება ვაკუუმში და მისი კონდენსაცია ფუძემდებზე [38].

აორთქლების პროცესი ვაკუუმში ასაორთქლებელი მასალის აორთქლებით სწარმოებს. ამ დროს მოლეკულების და ატომების კინეტიკური ენერგია ზედაპირულ შრეებში იზრდება, ისინი სწყდებიან ამაორთქლებლის ზედაპირს და გადადიან თავისუფალ სივრცეში. ტემპერატურის და მოლეკულათა ენერგიის ზრდასთან ერთად იზრდება იმ ნაწილაკთა რიცხვიც, რომელთაც უნარი აქვთ მოწყდნენ ასაორთქლებელი მასალის ზედაპირს. ჩვეულებრივ, გახურებისას მასალა ჯერ დნება, ხოლო შემდგომ გადადის ორთქლის მდგომარეობაში. მაგრამ არსებობს მასალები, რომლებიც თხევადი ფაზის გამოტოვებით გადადიან ორთქლის ფაზაში. ამ პროცესს მყარი სხეულის სუბლიმაცია ეწოდება.

აორთქლებისას მიმდინარე პროცესები პირველ რიგში დამოკიდებულია სისტემაში ვაკუუმის ხარისხზე, რომელიც თავის მხრივ ხასიათდება მოლეკულის თავისუფალი განარბენის საშუალო სიგრძით – ესაა მანძილი, რომელსაც გადის მოლეკულა ორ თანმიმდევრულ დაჯახებას შორის (λ). იმის მიხედვით, თუ როგორია თანაფარდობა ამაორთქლებელსა და ფუძემდეს შორის მანძილსა (d) და თავისუფალი განარბენის სიგრძეს შორის, ანსხვავებენ : მაღალ ვაკუუმს, როცა $\lambda \gg d$, საშუალო ვაკუუმს, როცა $\lambda \approx d$ და დაბალ ვაკუუმს, როცა $\lambda < d$.

აორთქლებისას დაბალ ვაკუუმში აორთქლებული მასალის ატომები კონდენსატორისკენ ანუ ფუძემდრისკენ მოძრაობისას განიცდიან მრავლობით დაჯახებებს აირის მოლეკულებთან და ამგვარად მათი ტრაექტორია ტეხილია. აორთქლებული მოლეკულების საწყისი ორიენტაცია ამ დროს

დარღვეულია და მიუხედავად ეკრანის მდებარეობისა, ჭურჭლის კედლებზე მიიღება საკმაოდ ერთგვაროვანი ფენა.

თუ აორთქლება საშუალო ვაკუუმში მიმდინარეობს, დაბალი წნევის დროს ატომების უმეტესი ნაწილი აღწევს ჭურჭლის კედლებს, მოძრაობს რა სწორხაზოვნად, აირის მოლეკულებთან დაჯახებების გარეშე და მხოლოდ ატომთა გარკვეული ნაწილი განიცდის აირის მოლეკულებთან დაჯახებას და გადაიხრება საწყისი მიმართულებიდან. ამის გამო ჭურჭლის კედელი ეკრანს მიღმა ნაკლებად იქნება დაფარული აორთქლებული ნივთიერების ფენით, ვიდრე დანარჩენი ნაწილი და კედელზე მიიღება ეკრანის ჩრდილი.

მაღალ ვაკუუმში აორთქლებისას ატომები ტოვებენ რა ამორთქლებლის ზედაპირს, მიძრაობენ ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად, დაჯახებების გარეშე. მათი ტრაექტორია წრფეა და არ იცვლება ჭურჭლის კედელზე კონდენსაციამდე. ამ შემთხვევაში ეკრანის მიღმა კედელზე ჩნდება მკვეთრი ჩრდილი, რომელიც ზუსტად შეესაბამება ეკრანის გეომეტრიულ ჩრდილს.

აორთქლებული ატომებისა და მოლეკულების ნაკადს, რომელიც თავისი გავრცელების გზაზე არ განიცდის დაჯახებებს და, ამრიგად, არ იცვლის ტრაექტორიას, მოლეკულური ნაკადი ეწოდება. ნაკადის წრფივობა საშუალებას იძლევა დადგინდეს მსგავსება მოლეკულურ და სინათლის ნაკადს შორის და გეომეტრიული ოპტიკის კანონები გავრცელდეს მოლეკულური ნაკადისთვისაც. ამასთან აირის კინეტიკური თეორიიდან გამომდინარე მოლეკულის თავისუფალი განარბენის საშუალო სიგრძე λ უკუპროპორციულია აირის წნევისა:

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2\pi N\delta^2}} = \frac{mc^2}{3\sqrt{2\pi\delta^2} p} \quad (3.3.)$$

სადაც, N - 1 სმ² აირში მოლეკულათა რაოდენობა მოცემული წნევისა და ტემპერატურისთვის;

δ - მოლეკულის ეფექტური დიამეტრი, სმ;

m - მოლეკულის მასა;

c - საშუალო კვადრატული სიჩქარე.

აორთქლების სიჩქარე, ანუ ნივთიერების რაოდენობა, რომლის აორთქლება ხდება 1 სმ² ზედაპირიდან 1 წმ-ის განმავლობაში, განისაზღვრება ფორმულით:

$$\omega \approx 6 \cdot 10^{-4} \sqrt{M/T} \quad (3.4.)$$

M - მოლეკულური მასა

T - აბსოლუტური ტემპერატურა.

სხვადასხვა შენადნობებისა და შენაერთების თხელი ფირების მიღება დაკავშირებულია მთელ რიგ სიძნელეებთან, რადგან აორთქლებისას ხდება შენადნობის დაშლა შემადგენელ კომპონენტებად, რომლებიც სხვადასხვა სიჩქარით აორთქლდება (სხვადასხვა ორთქლის დრეკადობის გამო). საფენზე ამ დროს რთული შემადგენლობის ფირი მიიღება. პირველი ფენა გამდიდრებულია შენადნობის უფრო მსუბუქი კომპონენტით, შემდგომი კი – მძიმით.

არსებობს შენადნობის თხელი ფირების მიღების რამოდენიმე მეთოდი:

1) უშუალოდ შენაერთის აორთქლება; 2) კომპონენტების მონაცვლეობით აორთქლება და დაფენა; 3) დისკრეტული აორთქლება; 4) ორი დამოუკიდებელი წყაროდან აორთქლება.

პირველი მეთოდი გამოიყენება მხოლოდ იმ შენაერთებისთვის, რომელთა შემადგენელი ელემენტებს მსგავსი დუდილის წერტილები და ორთქლის დრეკადობა აქვთ. ამ დროს ნადნობი არ ფრაქციონირებს აორთქლების ტემპერატურის ფარგლებში და მიიღება სასურველი შემადგენლობის ფირი.

მეორე მეთოდი დაფუძნებულია მრავალშრიანი ელემენტების ურთიერთდიფუზიის მოვლენაზე. გამოიყენება მხოლოდ ატომების მაღალი დიფუზიის კოეფიციენტის დროს, რომლის საშუალებითაც მიიღწევა ფირის ერთგვაროვნება და სტეკიომეტრიულობა.

მესამე მეთოდი გამოიყენება შენადნობებისთვის, რომელთა შემადგენელ კომპონენტებს ერთმანეთისაგან საგრძნობლად განსხვავებული აორთქლების სიჩქარე აქვთ. არსებობს მრავალი კონსტრუქციული მოდელი ამ მეთოდის განსახორციელებლად, მაგრამ ყურადღება უნდა მიექცეს იმ პირობას, რომ შენადნობის ნაწილაკების სიჩქარე ამ შენადნობის სიჩქარის ტოლი უნდა იყოს. ეს პირობა მით უფრო სამართლიანია, რაც უფრო მცირეა ნაწილაკების ზომები და რაც უფრო ხშირი და თანაბარია მათი მიწოდება ამორთქლებელზე. განსაკუთრებით ზედმიწევნით უნდა შეირჩეს ამორთქლებლის ტემპერატურა, რადგან საკმაოდ მაღალ ტემპერატურაზე ნაწილაკები შეიძლება აირეკლონ ამორთქლებლისგან ისე, რომ ვერ

მოასწრონ გადნობა, ხოლო დაბალი ტემპერატურისას ნაწილაკები მოგროვდებიან ამორთქლებელზე აუორთქლებლად. უზრუნველყოფილი უნდა იყოს აგრეთვე ფხვნილის თანაბარი მიწოდება და დანაკარგების მინიმალური რაოდენობა.

მეოთხე მეთოდი დაკავშირებულია მნიშვნელოვან სირთულეებთან, რაც გამოწვეულია აორთქლების ინტენსივობის მუდმივ რეგულირებასა და შენარჩუნებით სტექიომეტრული შენაერთის მიღებისთვის.

3.2. ტულიუმის, პრაზეოდიმისა და ნეოდიმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღება. ფაზური შემადგენლობა და კრისტალური სტრუქტურა.

სამეცნიერო ლიტერატურაში აღწერილი არ არის Tm_2S_3 , Pr_2S_3 და Nd_2S_3 ფირების მიღების ტექნოლოგია. ნაშრომში პირველად იქნა დამუშავებული ამ შენაერთების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით ნადნობი კვარცის, პოლიკრისტალური სიტალის, ლეიკოსაფირონის და მონოკრისტალური სილიციუმის ფუძეშრებზე, რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული კვლევებით კი დადგენილ იქნა მიღებული ფირების ფაზური შემადგენლობა და კრისტალური სტრუქტურა. ფირების დაფენა სწარმოებდა YBH 75P3 და BУП-5 მარკის ჩვენს მიერ მოდერნიზებულ დანადგარებზე (ნახ. 2.2, ნახ.2.3.)

3.2.1. ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირის მიღება

ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ერთფაზა ფირების მიღების ტექნოლოგია სამეცნიერო ლიტერატურაში აღწერილი არ არის. [46]-ში ჩატარებულ იქნა წინასწარ სინთეზირებული Tm_2S_3 -ის შემადგენლობის შენაერთის აორთქლებით ფირის მომზადების ექსპერიმენტი სხვადასხვა ფუძეშრებზე ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით. დაფენის პროცესში ფუძეშრის ტემპერატურა ტოლი იყო 300-400 K, ვაკუუმი – 10^{-5} მმ.ვწყ.სვ., ფუძეშრებად გამოყენებული იყო NaCl, KCl და ნახშირბადი. როგორც

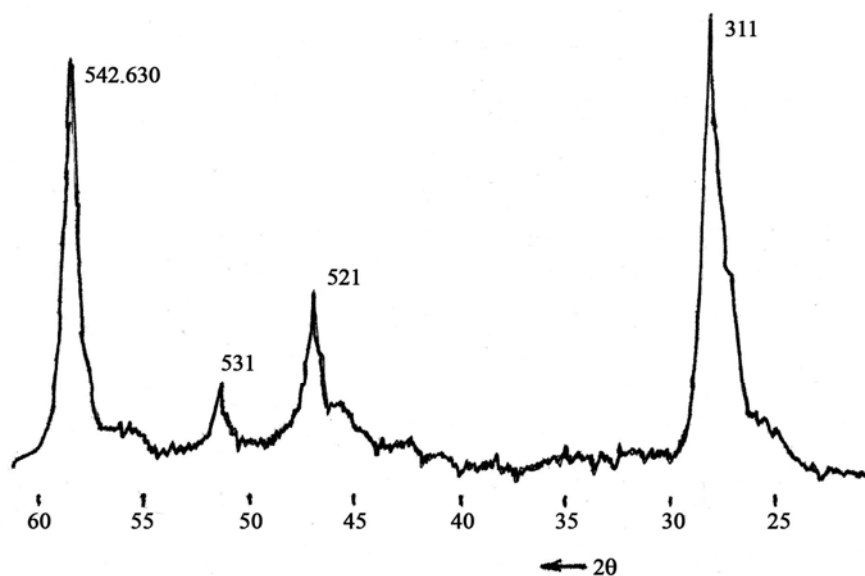
ავტორები აღნიშნავენ, ერთფაზა ფირის მიღება ვერ მოხერხდა. მიღებული ფირები შეიცავდნენ TmS , $\gamma-Tm_2S_3$ და $\theta-Tm_2S_3$ ფაზებს. ცნობილია Tm_2S_3 –ის სამი პოლიმორფული ფორმა γ , δ და θ . მონაცემები მათი კრისტალური სტრუქტურისა და მესრის პარამეტრების შესახებ მოყვანილია ცხრ.3.1. -ში.

წინამდებარე ნაშრომში Tm_2S_3 ფირების მიღება სწარმოებდა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით [47,48]. მიღებული ფირების სისქე იცვლებოდა 1-7 მკმ ფარგლებში. ტულიუმისა და გოგირდის ამოორთქლებლების ტემპერატურა შესაბამისად ტოლი იყო 1200 K და 370 K. ტულიუმის ამოორთქლებლის დაშორება ფუძეშიდან შეადგენდა 40 მმ-ს, ხოლო გოგირდის ამოორთქლებლისა – 120 მმ-ს. ამოორთქლებლების ღერძების დახრის კუთხეები ფუძეში ნორმალის მიმართ დაახლოებით ერთნაირი იყო და უტოლდებოდა 30° -ს. დაფენის სიჩქარე საშუალოდ ტოლი იყო $150 \text{ \AA}/\text{წმ}$. ფუძეში რეზად გამოყენებული იყო პარალელეპიპედის ფორმის ($15 \times 8 \times 1 \text{ მმ}$) სიტალს, ლეიკოსაფირონს და მონოკრისტალური სილიციუმს ფირფიტები. ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ ფუძეში მასალა Tm_2S_3 -ის შესამჩნევ გავლენას არ ახდენს არც მიღებული ფირების კრისტალურ სტრუქტურაზე და არც ფაზურ შემადგენლობაზე. ასაორთქლებელ მასალებად გამოყენებული იყო მაღალი სისუფთავის B-6 მარკის გოგირდი და TyM-1 მარკის ლითონური ტულიუმი (კონტროლირებადი მინარევების ჯამური შემცველობა შეადგენდა: $La \leq 0.03\%$, Er, Lu, Yb ჯამური შემცველობა $\leq 0.1\%$, $Fe \leq 0.01\%$, $Cu \leq 0.01\%$, Ta, Mo ან $Nb \leq 0.02\%$).

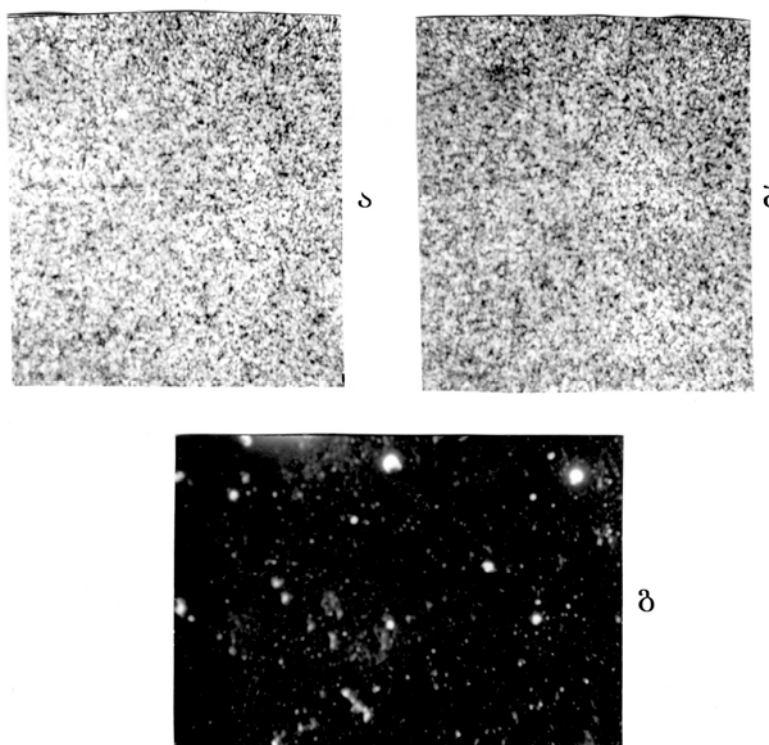
ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის კრისტალოგრაფიული მონაცემები

Tm ₂ S ₃ პოლიმორ ფული ფორმა	ფერი	სინგონია	სივრცული ჯგუფი	სტრუქტურული ტიპი	მესრის მუდმივა, Å			ლიტერატუ რა
					a	b	c	
δ-Tm ₂ S ₃	წაბლისფერი	მონოკლინური	—	Y ₂ S ₃	17.363	3.960	10.039	[1]
γ-Tm ₂ S ₃	ღია-ყავისფერი	კუბური	Ia3	Th ₃ P ₄	8.22	—	—	[46]
θ-Tm ₂ S ₃	მუქი-ყავისფერი	კუბური	I4̄3d	Tl ₂ O ₃	10.50	—	—	[46]
					12.489	—	—	[49]
					12.46	—	—	[49]

ფუძეშრის ტემპერატურას ვცვლიდით 770 K-დან 1270 K-მდე. კარგად ჩამოყალიბებული პოლიკრისტალური ფირები მივიღეთ 870 K ფუძეშრის ტემპერატურის შემთხვევაში.



ნახ.3.1 θ - Tm_2S_3 თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე-
ლეიკოსაფირონი, $T_{\text{ფ}}=870$ K; სისქე – 2.5.მკმ).



ნახ.3.2 θ - Tm_2S_3 თხელი ფირის ზედაპირზე Tm (ა) და S (ბ) განაწილების
გამოსახულება რენტგენის მეორად სხივებში და ფირის ზედაპირის
მიკროფოტოგრაფია (გ)

მომზადებული ფირების ფაზური შემადგენლობისა და კრისტალურობის დასადგენად გადაღებულ იქნა რენტგენოდიფრაქტოგრაფები $\text{CuK}\alpha$ გამოსხივებაზე ნიკელის ფილტრით უწყვეტი ჩაწერის რეჟიმში 0.25 გრად/წთ სიჩქარით. ნახ.3.1-ზე მოყვანილია ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი Tm_2S_3 თხელი ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა. მისი იდენტიფიკაციით დადგინდა, რომ ფირი შეესაბამება Tm_2S_3 -ის θ -ფორმას. მიღებული რენტგენოდიფრაქტოგრამის საშუალებით გათვლილი მესრის მუდმივა ტოლი იყო $a=12,46 \text{ \AA}$ და ის კარგ შესაბამისობაშია [49]-ში მოყვანილ პარამეტრთან Tm_2S_3 ფხვნილისთვის. მიღებული ფირები ხასიათდებიან კარგი მდგრადობით ჰაერზე, რაზეც მეტყველებს ის ფაქტი, რომ ფირების რამოდენიმე დღით ჰაერზე დაყოვნება არ იწვევს რენტგენოდიფრაქტოგრამაზე დამატებითი მაქსიმუმებს გაჩენას.

მომზადებული ფირების რენტგენულიმა მიკროზონდურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ფირები შეიცავდნენ 40.2 ატ% Tm და 59.8 ატ% S. როგორც რენტგენის მეორად სხივებში გადაღებული ზედაპირის სურათიდან ჩანს (ნახ.3.2), მომზადებული ფირის ზედაპირზე ტულიუმი და გოგირდი განაწილებულია თანაბრად. მომზადებულ ფირებს გააჩნიათ მუქი ყავისფერი შეფერილობა.

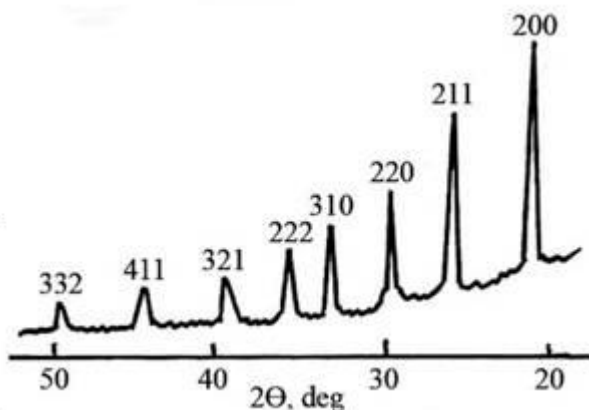
3.2.2. პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირის მიღება

პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის 0,6-1,8 მკმ სისქის თხელი ფირები მომზადდა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით. დაფენის პროცესში Pr-ის ამაორთქლებლის ტემპერატურა ტოლი იყო 1970 K, გოგირდის ამაორთქლებლის – 350K, ფუძეშრის ტემპერატურას ვცვლიდით 950 K - 990 K. პრაზეოდიუმის ამაორთქლებლის დაშორებს ფუძეშრიდან შეადგენდა 35 მმ-ს, ხოლო გოგირდის ამაორთქლებლის – 120 მმ-ს. ამაორთქლებლების დახრის კუთხე ფუძეშრის ნორმალის მიმართ ორივე შემთხვევაში ერთნაირი იყო და შეადგენდა 40° -ს. დაფენის სიჩქარე სხვადასხვა ექსპერიმენტში იცვლებოდა 60-90 $\text{\AA}/\text{წმ}$. ფუძეშრეებად, ისევე როგორც ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების მოღების დროს, გამოყენებული

იყო ლეიკოსაფირონის, სიტალის და მონოკრისტალური სილიციუმის ფირფიტები.

მომზადებული ფირების ფაზური შემადგენლობა და კრისტალურობა შესწავლილ იქნა რენტგენოგრაფიული და ელექტრონოგრაფიული მეთოდებით. ტიპიურმა რენტგენოდიფრაქტოგრამამ (ნახ.3.5.) აჩვენა, რომ ზემოთმოყვანილ ტექნოლოგიურ რეჟიმებში მიღებულ იქნა კარგად ჩამოყალიბებული პოლიკრისტალური კუბური სინგონიის $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ ფირი (სტრუქტურული ტიპი Th_3P_4 , სივრცული ჯგუფით $I\bar{4}3d$) მესრის პარამეტრით $a=8.91 \text{ \AA}$, რომელიც კერგად ეთანხმება $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის მოცულობითი კრისტალის მესრის მუდმივას $a=8.923 \text{ \AA}$ [15].

რენტგენულმა და ელექტრონოგრაფიულმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ფუძეშრის გამოყენებული მასალები, ისევე როგორც ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის შემთხვევაში, არ ახდენენ შესამჩნევ გავლენას მიღებული ფირების ფაზურ შემადგენლობასა და კრისტალურობაზე. რენტგენულმა მიკროზონდურმა ანალიზმა აჩვენა, რომ ფირები შეიცავდნენ 40,3 ატ% პრაზეოდიუმს და 59,7 ატ% გოგირდს. ყველა ფუძეშრეზე დაფენილი ფირები ხასიათდებოდნენ საკმაოდ მაღალი მდგრადობით ჰაერზე. მომზადებული ფირები ღია ყვითელი ან ყვითელი იყო.



ნახ.3.3. $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის ფირის რენტგენოდიფრაქტოგრამა (ფუძეშრე საფირონი, $T_{\text{ფ}}=950\text{K}$, ფირის სისქე 1,6მკმ)

3.2.3. ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირის მიღება

მოცემულ სამუშაოში პირველად იქნა მიღებული Nd_2S_3 თხელი ფირები წინასწარ სინთეზირებული შენაერთის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით [50]. (Nd_2S_3 –ის მოცულობითი კრისტალები მოგვაწოდა დ.ი.მენდელეევის სახელობის ქიმიკო-ტექნოლოგიური უნივერსიტეტის თანამშრომელმა ი.გ.ორლოვამ, რისთვისაც უღრმეს მადლობას ვუხდით მას).

ფირის მიღება განხორციელდა ჩვენს მიერ მოდერნიზირებულ ВУП-5 დანადგარზე, რომლის კამერის შიგა მოწყობილობა ნაჩვენებია ნახ.2.5-ზე.

როგორც ცნობილია, შლადი შენაერთის ვაკუუმურ-თერმული დისკრეტული აორთქლების ერთერთი პრობლემაა მასალის ამოორთქლებლის ტემპერატურისა და ასაორთქლებელი ნივთიერების მარცვლების ოპტიმალური ზომების შერჩევა. განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა აქვს ასაორთქლებელი მასალის ზომების ერთგვაროვნებას და ზომას. თუ მარცვლის წრფივი ზომა ოპტიმალურზე დიდია, შესაძლებელია მან ვერ მოასწროს აორთქლება, ხოლო ოპტიმალურზე ნაკლები ზომის შემთხვევაში აორთქლებული მასალი აღმავალი ნაკადი ხელს შეუშლის ვიბრომკვებავიდან ამოორთქლებელში მასალის მოხვედრას, რაც მასალის შესამჩნევ დანაკარგებს იწვევს. ჩვენს მიერ ჩატარებულმა ექსპერიმენტებმა აჩვენეს, რომ მარცვლების ოპტიმალურ ზომად შეიძლება ჩაითვალოს 0.05–0.10 მმ. მარცვლი ზომების ერთგვაროვნებას ვაღწევდით მათი გაცრით სპეციალურ საცერში. სტექიომეტრიული შემადგენლობის ფირების მისაღებად აუცილებელია ვიბრომკვებავი ერთნაირი სიჩქარით აწვდიდეს მასალას ამოორთქლებელს. ყველა ნახსენები პარამეტრიც შერჩეულ იქნა ემპირიულად. მასალის აორთქლება ხდებოდა ტანტალის კილიტისაგან დამზადებული ნავიდან. ამოორთქლების ტემპერატურა ტოლი იყო ~ 2300 K, ფუძეშრის ტემპერატურას სხვადასხვა ექსპერიმენტებში ვცვლიდით 700–დან 1270 K–მდე. ფუძეშრედ გამოყენებულ იყო ნადნობი კვარცის, მონოკრისტალური სილიციუმს, სიტალსა და ლეიკოსაფირონს მართკუთხა პარალელეპიპედის ფორმით ფირფიტები. მანძილი ფუძეშრიდან ამოორთქლებლამდე ტოლი იყო ~ 100 მმ-ის; დაფენის ხანგრძლივობა სხვადასხვა ექსპერიმენტებში მერყეობდა

100-დან 120 წმ-მდე, ხოლო დაფენის სიჩქარე იცვებოდა 20-დან 85 Å/წმ. მიღებულ იქნა ფირები, რომელთა სისქე შეადგენდა 0,2 – 2,0 მკმ. მომზადებული ფირების ფაზური შემადგენლობა და კრისტალურობა შესწავლილ იქნა რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული მეთოდებით.

[5]-ში ნახვენებია, რომ ნეოდიუმის ერთნახევრიან სულფიდს გააჩნია სამი პოლიმორფული ფორმა – α , β , γ , რომელთა კრისტალური სტრუქტურისა და პარამეტრების შესახებ მონაცემები მოყვანილია ცხრ.3.2.-ში. აღნიშნული პოლიმორფული ფორმების არსებობა განპირობებულია შენაერთის მიღების, გამოწვის და წრობის ტემპერატურული რეჟიმებით. α ფორმას შეესაბამება რომბული სინგონია, ხოლო β და γ ფორმას – კუბური სინგონია. β და γ ფორმები ერთმანეთისაგან განსხვავდება სტრუქტურული ტიპებით. β ფორმას გააჩნია Nd_2S_3 სტრუქტურული ტიპი – Fdm3 სივრცული ჯგუფი, ხოლო γ – ასევე კუბური სიმეტრიისაა, ოღონდ $1\bar{4}3d$ სივრცული ჯგუფით და Th_3P_4 სტრუქტურული ტიპით. უნდა შევნიშნოთ, რომ β და γ ფორმების შესაბამისი მესრის პარამეტრები შესამჩნევად განსხვავდება ერთმანეთისაგან β ფორმისათვის $a=19.92 \text{ \AA}$, ხოლო γ -სთვის პარამეტრი თითქმის ორჯერ ნაკლებია $a=8.592 \text{ \AA}$.

ჩატარებულ იქნა მრავალრიცხოვანი ექსპერიმენტები ფირების ფაზურ შემადგენლობაზე ფუძეშრის ტემპერატურის გავლენის შესასწავლად. ფუძეშრის დაბალ ტემპერატურაზე – 470 K, მიღებული ფირები ამორფული იყო, რაც ეთანხმება [51] ნაშრომის შედეგებს.

ფუძეშრის შედარებით მაღალ – 750-850 K ტემპერატურაზე დაფენილ ფირებს გააჩნდათ წვრილმარცვლოვანი სტრუქტურა, რასაც ადასტურებს შესაბამისი რენტგენოდიფრაქციული მაქსიმუმების გაფართოებისა და ინტენსივობის ანალიზი.

γ - Nd_2S_3 ფირების უფრო სრულყოფილი სტრუქტურა შეიმჩნევა ფუძეშრის ტემპერატურის 1000 K-მდე გაზრდით – დიფრაქციული მაქსიმუმები უფრო მახვილია. ფუძეშრის ტემპერატურის 1270 K-მდე გაზრდით დიფრაქტოგრამებზე ადგილი ქონდა დამატებითი მაქსიმუმებს გაჩენას, რომელთა მდებარეობა კარგად ემთხვევა გაანგარიშებულ მონაცემებს ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის β –ფორმისთვის. მაშასადამე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ ფუძეშრის ტემპერატურის გაზრდით ადგილი

აქვს β -Nd₂S₃-ის ფორმირებას. ნახ.3.4-ზე მოყვანილია ფუძეშრის 1000 K-ზე დაფენილი Nd₂S₃ ფირის ტიპური რენტგენოდიფრაქტოგრამა. მიღებულ ფირებს გააჩნდათ მუქი-ყვითელი შეფერილობა. უფრო მაღალ ტემპერატურაზე (1270 K-მდე) დაფენილი ფირებს – მუქი-ლალისფერი, რაც ემთხვევა [3,52]-ში მოყვანილ მონაცემებს γ და β -ფორმებისათვის.

მიღებული ექსპერიმენტალური შედეგების საფუძველზე შეიძლება ითქვას, რომ ფუძეშრის 850-1000 K ტემპერატურულ შუალედში ტემპერატურის ცვლილება გავლენას ვერ ახდენს მიღებული ფირების ფაზურ შემადგენლობაზე და ადგილი აქვს γ -Nd₂S₃ ფორმის ფირის ჩამოყალიბებას მესრის მუდმივათი $a=8.60 \text{ \AA}$, რაც კარგად შეესაბამება ლიტერატურაში მოყვანილ მონაცემებს მოცულობითი კრისტალებისათვის. ჩვენს მიერ მიღებული γ -Nd₂S₃ ფირის კუთრი წინაღობა ტოლი იყო $\sim 10^8$ ომი.მ-ს. ასეთი მაღალი წინაღობა დამახასიათებელია Ln₂S₃ შენაერთებისთვის და მიუთითებს მიღებული შენაერთის სტექიომეტრიულ შემადგენლობასთან სიახლოვეს. ფუძეშრის ტემპერატურის გაზრდა 1270 K-მდე იწვევს ფირში ორი – γ და β ფორმის თანაარსებობას, რაზედაც გარდა რენტგენოდიფრაქტოგრამისა, მეტყველებს ფირების შეფერულობის ცვლილებაც.

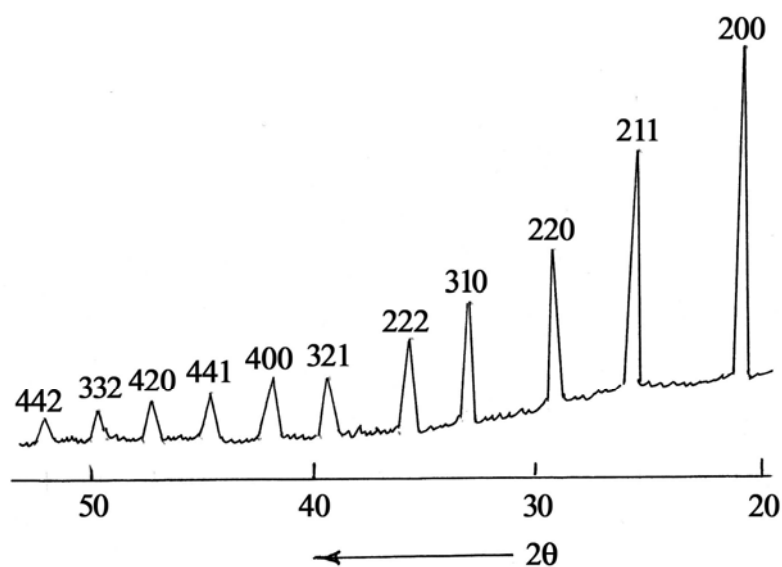
ისევე, როგორც ტულიუმისა და პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდები, ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის ფირებიც ხასიათდებიან საკმაოდ მაღალი მდგრადობით ჰაერზე და ფუძეშრის მასალა გავლენას არ ახდენს ფირების კრისტალურ სტრუქტურასა და ფაზურ შემადგენლობაზე

რენტგენული მიკროანალიზის მონაცემების მიხედვით ფირები შეიცავენ 40.3 ატ% ნეოდიუმს და 59.7 ატ% გოგირდს და როგორც ნახ.3.5-დან ჩანს, ფირის შემადგენელი კომპონენტები – ნეოდიუმი და გოგირდი თანაბრადაა განაწილებული ფირის ზედაპირზე.

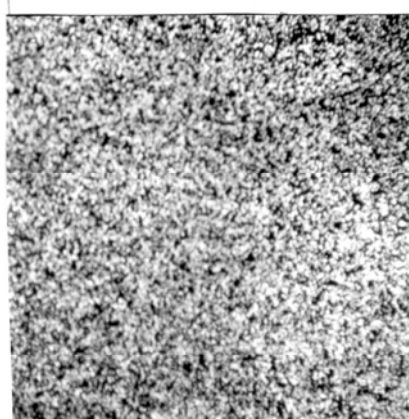
ცხრილი 14.

ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის კრისტალოგრაფიული მონაცემები

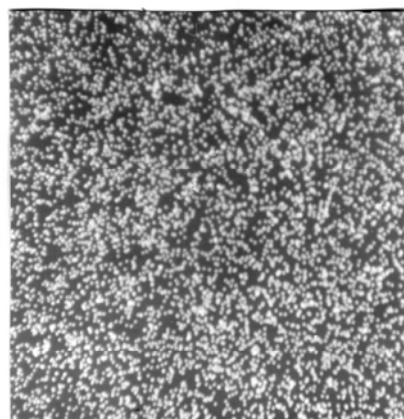
Nd ₂ S ₃ პოლი- მორფუ- ლი ფორმა	ფერი	სინგონია	სივრცული ჯგუფი	სტრუქტურული ტიპი	მესრის მუდმივა, Å			ლიტერატუ- რა
					a	b	c	
α-Nd ₂ S ₃	შავი-წითელი	რომბული	Pnma	α-Ln ₂ S ₃	7.442	15.519	15.519	[3]
β-Nd ₂ S ₃	მუქი-ლალისფერი	კუბური	Fd3m	β-Nd ₂ S ₃	19.92	-	-	[52]
γ-Nd ₂ S ₃	მუქი-ყვითელი	კუბური	I4̄3d	Th ₃ P ₄	8.527	-	-	[3]



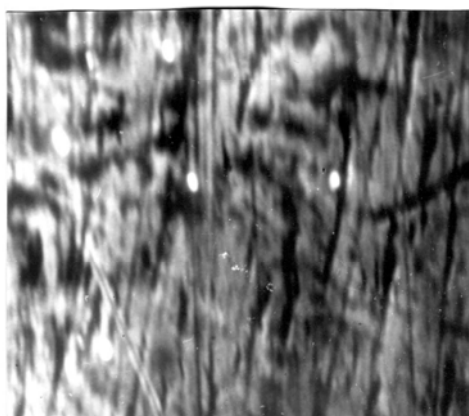
ნახ. 3.4 γ - Nd_2S_3 თხელი ფირის რენტგენოფრაქტოგრამა (ფუძეშრე – ლეიკოსაფირონი, $T_g=1000\text{K}$, სისქე – 2 მკმ).



ა



ბ



გ

ნახ.3.5. γ - Nd_2S_3 თხელი ფირის ზედაპირზე Nd(ა) და S(ბ) განაწილების გამოსახულება რენტგენის სხივებში და ფირის ზედაპირის მიკროფოტოგრაფია (გ).

ამრიგად, შეიძლება თქვას, რომ დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით შესაძლებელია ერთფაზა მაღალი ხარისხის γ ფორმის Nd_2S_3 ფირის მიღება და ფუძეშრის ოპტიმალური ტემპერატურა შეადგენს ~ 1000 K.

3.3. ტულიუმის, პრაზეოდიუმის და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ლეგირება

ქიმიური ვალენტობის წესით შექმნილი იშვიათმიწა ელემენტების ერთნახევრიანი სულფიდები გაჯერებული ნაერთებია, სადაც კათიონური მესრის ყოველი მეცხრე კვანძი ვაკანტურია. Ln_2X_3 ტიპის შენაერთები დაბალ ტემპერატურაზე იზოლატორებია. ოთახის ტემპერატურაზე კუთრი წინაღობა 10^8 ომი.მ-ს უახლოვდება. უფრო დაბალი წინაღობები გამოწვეულია ან მინარეული ატომების არსებობით, ან იმე-ის მხარეს სტექიომეტრიიდან გადახრით [3]. რაღა თქმა უნდა, სტექიომეტრიული შემადგენლობის მქონე სუფთა მასალების გამოყენება შეუძლებელია მიკროელექტრონული ხელსაწყოების შესაქმნელად. სწორედ ამიტომ არის საინტერესო ამ შემადგენლობის ფირების ლეგირება და მისი თვისებების შესწავლა.

3.3.1. მაღაღირებელი ელემენტის შერჩევა

ერთნახევრიან სულფიდებში იშვიათმიწა ელემენტებს სამის ტოლი ვალენტობა აქვთ. ამიტომ მათი ჩანაცვლების გზით განსაზღვრული გამტარებლობის ტიპის მისაღწევად მაღაღირებელ ელემენტებად გამოყენებულ უნდა იყოს პერიოდული სისტემის მეორე ან მეოთხე ჯგუფის ელემენტები. ამ დროს აქცეპტორის როლი უნდა შეასრულონ II ჯგუფის ელემენტებმა, ხოლო დონორის – IV ჯგუფის ელემენტებმა, რომელთა ლოკალიზაცია ხდება სამვალენტიანი იმე-ს სუბმესრის კვანძებში. თუ მაღაღირებელი ატომი მოთავსდა კრისტალური მესრის კვანძებს შორის, ამ შემთხვევაში არსებობს ალბათობა იმისა, რომ II და IV ჯგუფის ელემენტებმა

დონორის როლი შეასრულონ. ეს ალბათობა დამოკიდებულია გეომეტრიულ და ელექტროქიმიურ ფაქტორებზე.

მინარეული ატომების კრისტალური მესრის კვანძებში განლაგება იუმ-როზერის გეომეტრიული ფაქტორის თანახმად, შესაძლებელია, როცა $r_{\text{მინ}}$ მინარეული ატომების რადიუსებსა და $r_{\text{მატ}}$ მატრიცის ატომების რადიუსებს შორის სხვაობა არ აღემატება 15%-ს. ამ დროს საჭმე გვაქვს ჩანაცვლების მყარ ხსნართან და $0,85 < r_{\text{მინ}} / r_{\text{მატ}} < 1,15$.

ჩანერგვის მყარ ხსნარში მინარეული ატომების კვანძებს შორის განთავსების პირობაა $r_{\text{მინ}} < r_{\text{Ln-S}}$ სადაც $r_{\text{Ln-S}}$ – იმე-სა და გოგირდის უახლოეს ატომებს შორის მანძილია. Th_2S_3 -ში ეს მანძილია 12.46 Å, Nd_2S_3 –ში – 2.85 Å, Pr_2S_3 -ში – 8.9 Å. ჩანაცვლების მყარი ხსნარების წარმოქმნის პირობაა მინარეული და მატრიცული ატომების ელექტროქიმიური მსგავსება – ელემენტები ქიმიური დაძაბულობის რიგში ერთმანეთთან ახლოს უნდა იმყოფებოდნენ, წინააღმდეგ შემთხვევაში ადგილი ექნება ქიმიური ნაერთის წარმოქმნას.

ყოველივე ამის საფუძველზე ჩატარებული ანალიზის, ლეგირების პროცესის ჩატარების სიმარტივის და მაღელვრებული ელემენტის ტოქსიურობის გათვალისწინებით ჩვენს მიერ მიღებული ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მაღელვრებელ ელემენტებად შერჩეულ იქნა II ჯგუფის ელემენტი კადმიუმი და IV ჯგუფის ელემენტი ტყვია.

3.3.2. ლეგირების მეთოდის შერჩევა

პრაქტიკაში ფართოდ გავრცელებულიანახევარგამტარი მასალების ფირების ლეგირების ორი მეთოდი:

1. ლეგირება უშუალოდ ფირის ზრდის პროცესში;
2. წინასწარ მიღებული ფირის ლეგირება მინარევის დიფუზიით.

ჩვენს მიერ ფირების მიღება სწარმოებდა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან და დისკრეტული აორთქლების მეთოდებით, რომლებიც საშუალებას არ იძლევა ფირის მიღების პროცესში ერთდროულად განხორციელდეს მისი, ლეგირებაც, რადგან ძალიან მაღალია

მალეგირებელი ელემენტის მიერ ახალი ქიმიური ნაერთის შექმნის ალბათობა. ამიტომ ჩვენს მიერ შერჩეულ იქნა წინასწარ მიღებული ფირის ლეგირება მინარევის დიფუზიით. არსებობს ამ მეთოდის სამი სახესხვაობა:

1. დიფუზია ღია მილში გატარებული აირის ნაკადით;
2. დიფუზია ნახევრადდახურულ მოცულობაში;
3. დიფუზია დახურულ მოცულობაში.

ჩვენს მიერ გამოყენებულ იქნა დიფუზია დახურულ მოცულობაში, რომელიც გამოირჩევა პროცესის სიმარტივით და ფირის გაჭუჭყიანების ნაკლები ალბათობით.

ვინაიდან კადმიუმი ხასიათდება ორთქლის მაღალი დრეკადობით, ლეგირებისას ადგილი აქვს ორთქლის ფაზაში მყოფი კადმიუმის ატომების ადსორბციას ფირის ზედაპირზე და შემდეგ მათ დიფუზიას ფირის სიღრმეში. ამ დროს, როგორც წესი აირედ ფაზაში მყოფი ატომების რაოდენობა გაცილებით მეტია ფირში დიფუნდირებული ატომების რიცხვზე. დიფუზიის ტემპერატურისა და დროის ვარირებით შესაძლებელის საკმაოდ ფართო დიაპაზონში ვცვალოთ მინარევის ზედაპირული კონცენტრაცია. წონასწორული კონცენტრაცია პროპორციულია ორთქლის წნევის და მყარდება არა მყისიერად, არამედ გარკვეული დროის შემდეგ. თუკი წონასწორობა დიფუზიის დროზე ნაკლებ დროში მიიღწევა, ზედაპირული კონცენტრაცია შეიძლება ჩაითვალოს მუდმივად. დახურულ მოცულობაში დიფუზიის ჩატარებისას ეს პირობა უმრავლეს შემთხვევაში სრულდება. ამავე დროს გათვალისწინებული უნდა იყოს დიფუზანტის ორთქლის წნევის ტემპერატურაზე დამოკიდებულება. ზოგიერთი მინარევისთვის ორთქლის წნევა იმდენად მაღალია ტემპერატურაზე, რომ შეიძლება მოხდეს ამჟულის რღვევა.

ტყვიით ლეგირებისას აირადი ფაზიდან ლეგირების მეთოდი არ გამოდგება, რადგან ტყვიის წონასწორული წნევა ძალიან დაბალია იმ ტემპერატურებზე, რომლებზეც ფირის მასალის დაშლას ადგილი არა აქვს. ამიტომ ფირზე წინასწარ ვაკუუმურ-თერმული აორთქლებით ვაფენდით ტყვიას, შემდეგ კი გატარებით დიფუზიური გამოწვის პროცესს კვარცის დახურულ ამჟულაში ინერტული აირის გარემოში. ეს მეთოდი შეესაბამება დიფუზიას სასრული სიმძლავრის წყაროდან.

3.3.3. ლეგირების ტექნოლოგია

სტეკიომეტრიული შემადგენლობის იმე-ის ერთნახევრიანი სულფიდების ძალიან მაღალი კუთრი ელექტროწინაღობა მნიშვნელოვნად ართულებს ფოტოელექტრული თვისებების გაზომვას და მასალის გამოყენებას მთელი რიგი პრაქტიკული მიზნებისათვის. აღნიშნული ფირების ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური და ტემპერატურული დამოკიდებულების გაზომვა პირველად შესაძლებელი გახდა მათი კადმიუმით და ტყვიით ლეგირების შემდეგ.

Tm_2S_3 , Pr_2S_3 და Nd_2S_3 -ის თხელი ფირების ტყვიის ატომებით ლეგირება ჩატარებულ იქნა დახურულ მოცულობაში მინარევის შემოსაზღვრული წყაროდან დიფუზიის მეთოდით. ამ მეთოდის განსახორციელებლად ფირებს ტყვიით წინასწარ ვფარავდით 10^{-6} მმ.ვწყ.სვ ვაკუუმში თერმული აორთქლების მეთოდით.. დაფენის პროცესში ფუძეშრის ტემპერატურა $\sim 400\text{ K}$ –ს ტოლი იყო, ხოლო ტყვიის ამაორთქლებლის ტემპერატურა – $\sim 1300\text{ K}$, დაფენილი ტყვიის ფენის სისქე 8-15 მკმ-ის რიგის იყო. დაფენის შემდეგ ფირს ნელა ვაცივებდით ოთახის ტემპერატურამდე ვაკუუმში, რის შემდეგაც მას ვათავსებდით წინასწარ, მარილმუავას, აზოტმუავასა და მღღობი მუავას ნარევით 1 საათის განმავლობაში ქიმიურად დამუშავებულ კვარცის ამპულაში, რომელსაც ამოვტუმბავდით $\sim 10^{-5}$ მმ.ვწყ.სვ-მდე, ამპულას ვავსებდით სპექტრალურად სუფთა არგონით და მისი განრჩილვის შემდეგ მას ვათავსებდით დიფუზიურ ღუმელში, რომელსაც ვახურებდით $\sim 900\text{ K}$ -მდე და ვაწარმოებდით დიფუზიურ გამოწვას 18–25 საათის განმავლობაში.

პროცესის დასრულების შემდეგ ნიმუშს ვაცივებდით ოთახის ტემპერატურამდე და ფირის ზედაპირიდან ტყვიის ნარჩენს ვაცივებდით მექანიკური პოლირებით.

Tm_2S_3 , Pr_2S_3 და Nd_2S_3 - ის თხელი ფირების კადმიუმით ლეგირება ხდებოდა დახურულ მოცულობაში აირადი ფაზიდან. ზემოთ ნახსენები მეთოდით ქიმიურად დამუშავებული ამპულის სხვადასხვა მხარეს ვათავსებდით ფირს და ~ 10 -15 გ რაოდენობის მაღალი სისუფთავის კადმიუმს. ამის შემდეგ ამპულას ვტუმბავდით და განრჩილვის შემდეგ ვათავსებდით

სპეციალურად აწყობილ ორსექციან ჰორიზონტალურ ღუმელში, რომელსაც ვახურებდით $\sim 900\text{ K}$ -მდე. ამ ტემპერატურაზე კადმიუმის ორთქლის წნევა საკმაოდ მაღალია $\sim 1.3 \cdot 10^{-2}$ მმ.ვწყ.სვ. დიფუზიურ გაწარმოებით გამოწვას 15–45 საათის განმავლობაში. ამის შემდეგ ოთახის ტემპერატურამდე გაციებულ ფირს მექანიკური პოლირებით გაცილებდით ზედმეტ კადმიუმს.

რენტგენოგრაფიული და ელექტრონოგრაფიული მეთოდებით გაწარმოებით ფირების ფაზური ანალიზის კონტროლს, ლეგირებისას შესაძლო მეორე ფაზის გაჩენის გამოსავლენად. როგორც კვლევებმა გვიჩვენეს, არც ტყვიით და არც კადმიუმით ზემოთ ნახსენებ რეჟიმებში ფირების ლეგირებისას დამატებითი ფაზის წარმოქმნას ადგილი არა აქვს.

3.4. III თავის დასკვნები

III თავეში აღწერილი Tm, Pr და Nd -ის ერთნახევრიანი სულფიდების მიღების, ლეგირების, კრისტალური სტრუქტურის შესწავლისა და ჩატარებული ფაზური და ქიმიური ანალიზის საფუძველზე შეიძლება გაკეთდეს შემდეგი დასკვნები:

1. პირველად დამუშავებულ იქნა ტულიუმისა და პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით, ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია წინასწარ სინთეზირებული მასალის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით.

2. რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული მეთოდებით ჩატარებულ იქნა Tm_2S_3 , Pr_2S_3 და Nd_2S_3 – ის ფირების ფაზური და კრისტალური სტრუქტურის სრულყოფის კონტროლი. ნახევნებ იქნა, რომ Tm_2S_3 -ის ფირებს გააჩნიათ θ ფორმა (კუბური სინგონია, სივრცული ჯგუფი $I\bar{4}3d$, სტრუქტურული ტიპი Th_2O_3), ხოლო Pr_2S_3 და Nd_2S_3 –ის ფირებს – γ ფორმა (კუბური სინგონია, სივრცული ჯგუფი $I\bar{4}3d$, სტრუქტურული ტიპი Th_3P_4). დადგენილ იქნა მათი მესრის პარამეტრების სიდიდეები θ - Tm_2S_3 -

სთვის $a=12,46 \text{ \AA}$, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -თვის $a=8,91 \text{ \AA}$, $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -თვის $a=8,60 \text{ \AA}$, რომლებიც კარგად ეთანხმება შესაბამისი შემადგენლობის მოცულობითი კრისტალების პარამეტრებს.

3. შერჩეულია Tm, Pr და Nd-ის ერთნახევრიანი სულფიდების მალეგირებელი ელემენტები. დამუშავებულია ლეგირების ტექნოლოგია კადმიუმითა და ტყვიით.

4. რენტგენური მიკროზონდური ანალიზით დადგენილია ფირებში ელემენტების ატომური შემადგენლობა:

- ა) $\Theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ში 40.2 ატ% Tm, 59.8 ატ% S
- ბ) $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ში 40.29 ატ% Pr, 59.71 ატ% S
- გ) $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ში 40.3 ატ% Nd, 59.7 ატ% S .

IV თავი

ოპტიკური და ელექტროფიზიკური თვისებები

ამ თავში მოყვანილია Tm, Pr და Nd ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრალური დამოკიდებულების შესწავლის შედეგები. ამავე თავში გადმოცემულია ტყვიით და კადმიუმით ლეგირებული ფირების ფოტოგამტარებლობისა და ფოტო ემძ-ს სპექტრალური დამოკიდებულებები. გაანალიზებულია მალეგირებელი ელემენტების გავლენა ფირების ფოტოელექტრულ თვისებებზე.

4.1. ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები

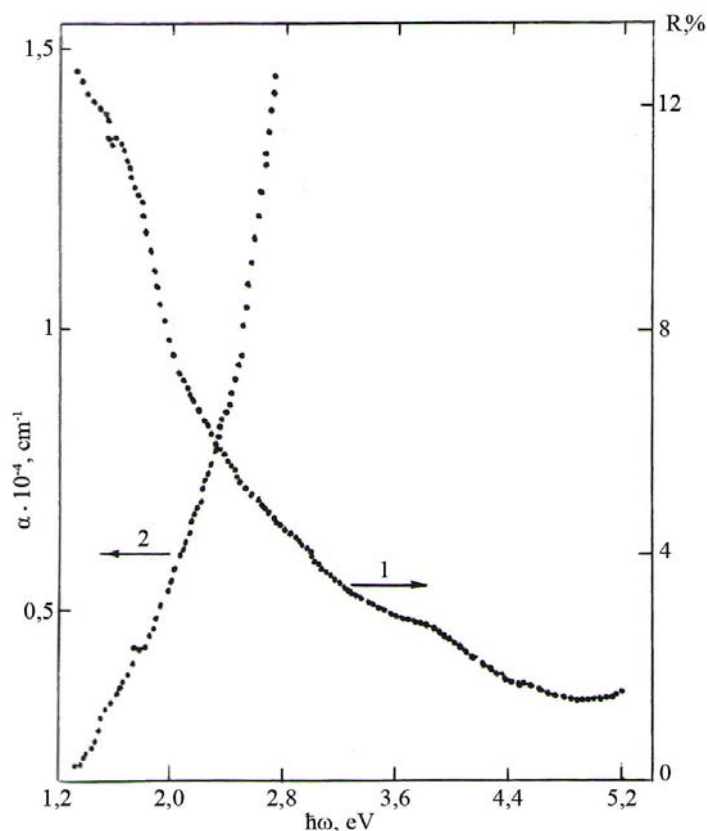
$\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრი შესწავლილ იქნა 1.2–5.2 ევ ენერგიათა ინტერვალში. ნახაზ 4.1-ზე მოყვანილია არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრები, ხოლო ნახ.4.2-ზე შთანთქმის კოეფიციენტის სიხშირული დამოკიდებულების გრაფიკი. როგორც მოყვანილი გრაფიკებიდან ჩანს, ერთ ელექტრონვოლტზე ნაღები ენერგიებისათვის მასალას გააჩნია მაღალი გამჭვირვალობა, რაც დამახასიათებელი იმე-ს სულფიდებისათვის და რაც იწვევს მკვეთრად გამოხატულ ინტერფერენციულ ეფექტებს [55]. მაგრამ 3 ევ-ზე მაღალი ენერგიებისათვის შთანთქმა იმდენად მაღალია, რომ შესაძლებელია არეკვლის სპექტრის გადაღება შედარებით თხელ ფირებში. ამიტომ ნახ. 4.1-ზე შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულება ნაჩვენებია მხოლოდ 1.2–2.8 ევ არეში (ნახ.4.1. მრუდი 2), ხოლო არეკვლის სპექტრისა – 1.2–5.2 ევ არეში (ნახ.4.1. მრუდი 1).

შთანთქმის მონიტორინგი ზრდა იწყება 1.2 ევ-დან, ხოლო არეკვლის მკვეთრ შემცირებას ადგილი აქვს 4.9 ევ ენერგიიდან, რაც მიუთითებს განხილულ უბანში ზონათაშორისი ელექტრონული გადასვლების დიდ წვლილზე ოპტიკური სპექტრის ჩამოყალიბებაში. 3.9 ევ-ზე სუსტი

სტრუქტურა და არეკვლის კოეფიციენტის დაბალი მნიშვნელობა შესაძლოა მიუთითებდეს არეკვლის სპექტრის თავისებურებაზე.

შთანთქმის კიდეზე შეიმჩნევა განსხვავებული დახრილობის ორი უბნის არსებობა. ცნობილია, რომ [30] იმე-ის ერთნახევრიანი ჰალკოგენიდებში ელექტრონების გადასვლა ზონების ექსტრემუმებს შორის ემორჩილება შერჩევის წესს, რაც გამოწვეულია იმით, რომ სავალენტო ზონა ფორმირებულია ჰალკოგენის p მდგომარეობით და გამტარებლობის ზონა კი – იმე-ს იონის s და d მდგომარეობით. $4f^{-1}$ მდგომარეობები განთავსებულია შედარებით ღრმად სავალენტო ზონის სიღრმეში [31,55]. ამრიგად, შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულების მრუდის სხვადასხვა დახრილობა შესაძლოა დაკავშირებული იყოს პირდაპირ და არაპირდაპირ ზონათაშორის გადასვლებთან.

მართლაც, როგორც ნახ.4.2 (1)-ზე მოყვანილი გრაფიკული ანალიზიდან ჩანს, დაბალ ენერგიებზე შთანთქმის სპექტრის ექსპერიმენტული მონაცემები კარგად აღიწერება დამოკიდებულებით



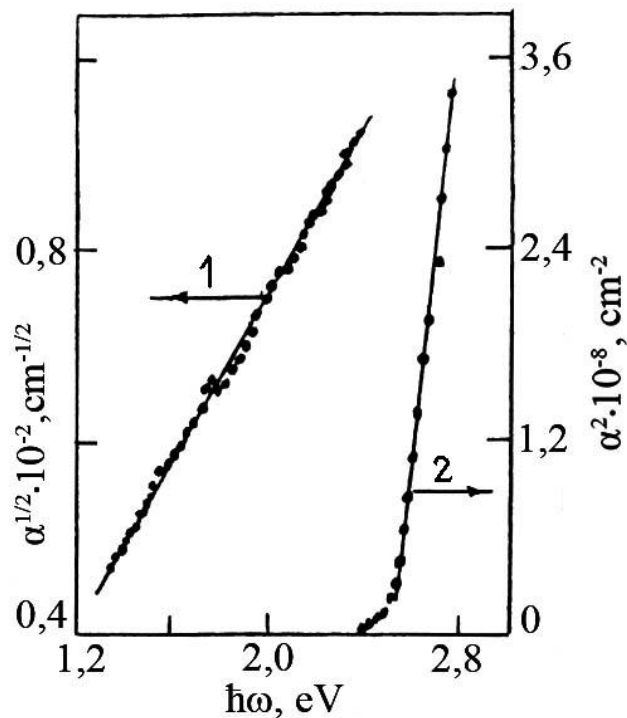
ნახ.4.1. არეკვლის (1) და შთანთქმის სპექტრები (2)
(ფუძემდებ- ლეიკოსაფირონი, $T_{\text{ფ}}=870\text{ K}$, სისქე – 2.5 მკმ)

$$\alpha \hbar\omega \approx (\hbar\omega - \Delta E)^2 \quad (4.1)$$

რომელიც, როგორც ცნობილია [49] დამახასიათებელია ელექტრონების არაპირდაპირი გადასვლებისათვის. (4.1) განტოლებისა და შესაბამისი ექსპერიმენტალური მონაცემების საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ ენერგეტიკული ღრეხოს სიგანე შეადგენს 1.2 ევ-ს. $\hbar\omega > 2.4$ ევ ენერგიებისათვის შთანთქმის კოეფიციენტი მკვეთრად იზარდება (ნახ.4.2 მრუდი 2) და 4.2 ფორმულის შესაბამისი დამოკიდებულება განმსაზღვრელი ხდება

$$\alpha_d = (\alpha - \alpha_{i0}) \approx (\hbar\omega - E_d) \quad (4.2)$$

ამ ფორმულაში α_{i0} წარმოადგენს შთანთქმის კოეფიციენტის სიდიდეს $\hbar\omega \approx 2.4$ ევ-ზე, როდესაც ადგილი აქვს $\alpha(\hbar\omega)$ დამოკიდებულების შესაბამისი მრუდის დახრილობის ცვლილებას. გაანგარიშებული პირდაპირი ენერგეტიკული ღრეხოს სიდიდე ზონის ექსტრემუმებს შორის $E_d = 2.5$ ევ-ია.

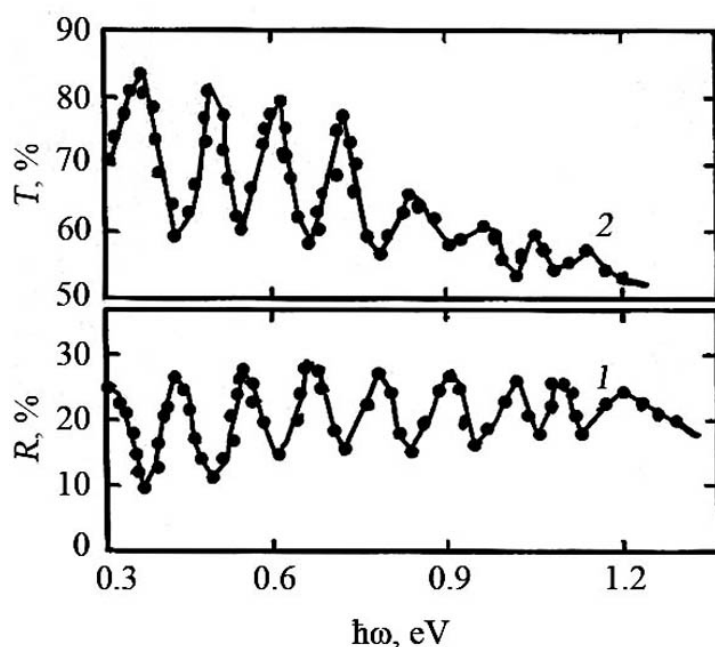


ნახ. 4.2. θ - Tm_2S_3 -ის თხელი ფირის შთანთქმის კოეფიციენტის სისწორული დამოკიდებულება არაპირდაპირი (1) და პირდაპირი (2) ზონათაშორისი ელექტრონული გადასვლებისას (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, $T_{\text{ფ}} = 870$ K, სისქე – 2.5 მკმ)

ამრიგად, ჩვენს მიერ პირველად მიღებული $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის კრისტალური ფირის შთანთქმის კოეფიციენტის სიხშირული დამოკიდებულების ანალიზის საფუძველზე ნაჩვენებია, რომ შთანთქმის კიდის ფორმირებაში წვლილი შეაქვთ ელექტრონების არაპირდაპირ და პირდაპირ ზონათაშორის გადასვლებს შესაბამისად 1.2 ევ და 2.5 ევ ენერგიებზე.

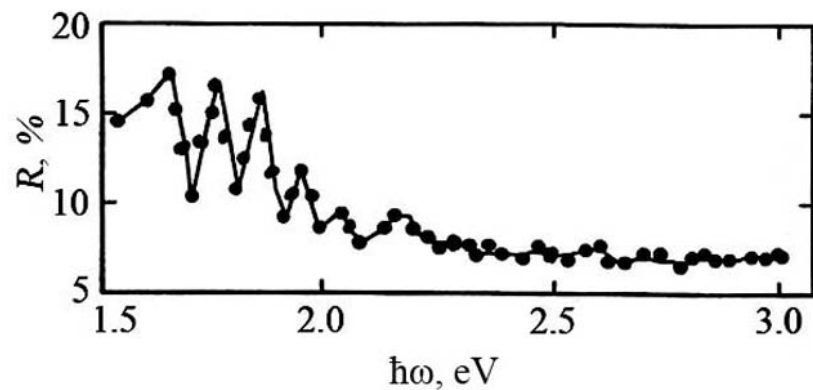
4.2. პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები

ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე დაფენილი პრაზეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელ ფირებზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.2-3.0 ევ და 300 K ტემპერატურაზე გაზომილ იქნა გამჭვირვალობისა და არეკვლის სპექტრები. ფირები მიღებულ იქნა კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით (იხ. III თავი, 3.2.2). გაზომვები ჩატარდა ღია ყვითელი შეფერილობის რვა ფირზე. ფირებს შეესაბამებოდა γ ფორმა - კუბური სინგონია, სტრუქტურული ტიპი Th_3P_4 , სივრცული ჯგუფი $\text{In}3d$, მესრის პარამეტრი $a=8.91 \text{ \AA}$.

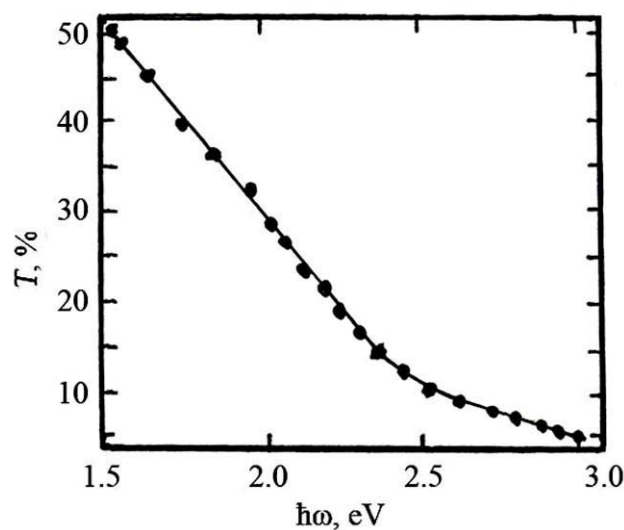


ნახ. 4.3. $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის ფირების არეკვლის (1) და გამჭვირვალობის (2) სპექტრები (ფუძეშრე – ლეიკოსაფირონი, $T_{\text{ფ}}=950\text{K}$, სისქე – 1,8 მკმ)

ნახ.4.3-ზე მოყვანილია $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის თხელი ფირის არეკვლისა და გამჭვირვალობის სპექტრები ინფრაწითელ უბანში ენერგიებზე, რომლებიც გაცილებით ნაკლებია $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის მოცულობითი კრისტალის აკრძალული ზონის სიგანეზე, რომელიც როგორც ცნობილია [65] ტოლია 2.8 ევ. როგორც ნახაზიდან ჩანს, სპექტრის ამ უბანში ყველა სტრუქტურა შეიძლება მიეწეროს ინტერფერენციულ ეფექტებს. ინტერფერენციული ზოლების ენერგეტიკული მდგომარეობების მიხედვით დათვლილ იქნა გარდატეხის კოეფიციენტი $n=2.56\pm 0.05$, ამასთან ტალღის სიგრძის $\lambda=1.5\cdot 10^{-4}$ სმ სიდიდემდე გარდატეხის კოეფიციენტი დამოკიდებული არ არის ტალღის სიგრძეზე. ნახ.4.4-ზე მოცემულია არეკვლის სპექტრალური დამოკიდებულება ხოლო ნახ.4.5-ზე გამჭვირვალობისა.



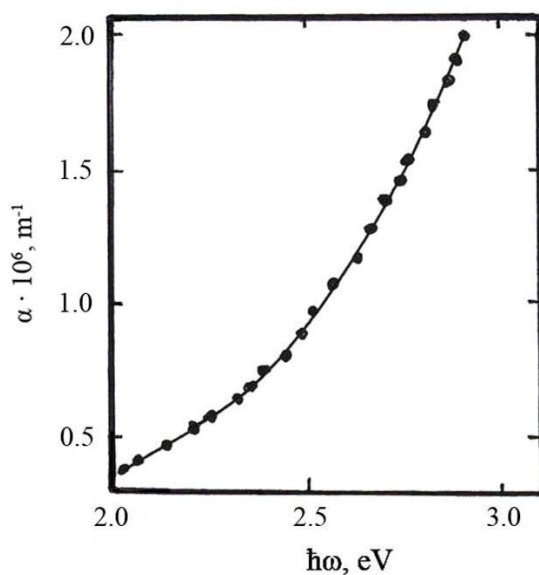
ნახ.4.4. $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ ფირების არეკვლის სპექტრალური დამოკიდებულება შთანთქმის კიდის მახლობლობაში (ფუძემრე-ლეიკოსაფირონი, $T_{\text{ფ}}=950\text{K}$, სისქე – 1,8 მკმ)



ნახ.4.5. $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ ფირების გამჭვირვალობის სპექტრალური დამოკიდებულება შთანთქმის კიდის მახლობლობაში (ფუძემრე – ლეიკოსაფირონი, $T_{\text{ფ}}=950$, სისქე – 1,8 მკმ)

სპექტრალური დამოკიდებულება ფუნდამენტური შთანთქმის კიდის მახლობლობაში.

ნახ.4.6-ზე მოყვანილია შთანთქმის α კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულება შთანთქმის კიდესთან. როგორც ნახაზიდან ჩანს, ფოტონების ენერგიის გაზრდით შთანთქმის კოეფიციენტი მონოტონურად იზრდება. ჩვენს მიერ ჩატარებულმა შთანთქმის კოეფიციენტის სიხშირეზე დამოკიდებულების ანალიზმა აჩვენა, რომ ფოტონების ენერგიის უბანში $\hbar\omega = 2-3$ ევ ექსპერიმენტალური მონაცემები არ ლაგდებიან არც პირდაპირი დაშვებული გადასვლების შესაბამის დამოკიდებულებაზე $\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - \Delta E_{gd})^{1/2}$ და არც არაპირდაპირი გადასვლების შესაბამის დამოკიდებულებაზე. მაგრამ ენერგიათა მთელს უბანში სიხშირული დამოკიდებულება კარგად აღიწერება ფორმულით $\alpha = \alpha_0 \exp(r \hbar\omega)$. ამრიგად, შეიძლება დავასკვნათ, რომ $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის ფირებს შეესაბამება შთანთქმის ექსპონენციალური კიდე. ამ თვალსაზრისით ჩვენს მიერ მიღებული მონაცემები კარგად ეთანხმებიან როგორც მონაცემებს Dy_2S_3 -ის ფირების [17], ასევე მოცულობითი კრისტალებისათვის [53] და როგორც ქვემოთ ვნახავთ $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის ფირებისათვის [60]. [54] ნაშრომის ავტორები ამტკიცებენ, რომ შთანთქმის კოეფიციენტის ექსპონენციალური ზრდა დამახასიათებელია La_2S_3 -ის მონოკრისტალებისათვის



ნახ.4.6 $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ ფირების შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულება

[53] ნაშრომის ავტორების აზრით შთანთქმის კოეფიციენტის ექსპონენციალური კიდე განპირობებულია მასალაში აღმოჩენილი მიკროარაერთგვაროვნებით და ამგვარად, როგორც ისინი თვლიან, α -ს ექსპონენციალური ზრდა გამოწვეულია არა მასალის ბუნებით, არამედ კონკრეტული შესწავლილი ნიმუშის თავისებურებით. [54] ნაშრომის ავტორების აზრით კი აღმოჩენილი სპექტრალური დამოკიდებულება დამახასიათებელია სწორედ La_2S_3 -ის კვაზიამორფულობასთან, რომელიც თავის მხრივ გამოწვეულია კათიონური ვაკანსიების მაღალი კონცენტრაციით. [17] ნაშრომის ავტორი Dy_2S_3 -ის რენტგენოგრაფიული და ელექტრონოგრაფიული კვლევების საფუძველზე ამტკიცებს, რომ შემჩნეული ექსპონენციალური ზრდა დამახასიათებელია მასალისათვის. ჩვენის აზრით, ისევე როგორც Dy_2S_3 -ის და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის ფირებისათვის [17,60], შთანთქმის კოეფიციენტის ექსპონენციალური კიდე $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის ფირებში გამოწვეულია კათიონების ვაკანსიების მაღალი კონცენტრაციებით.

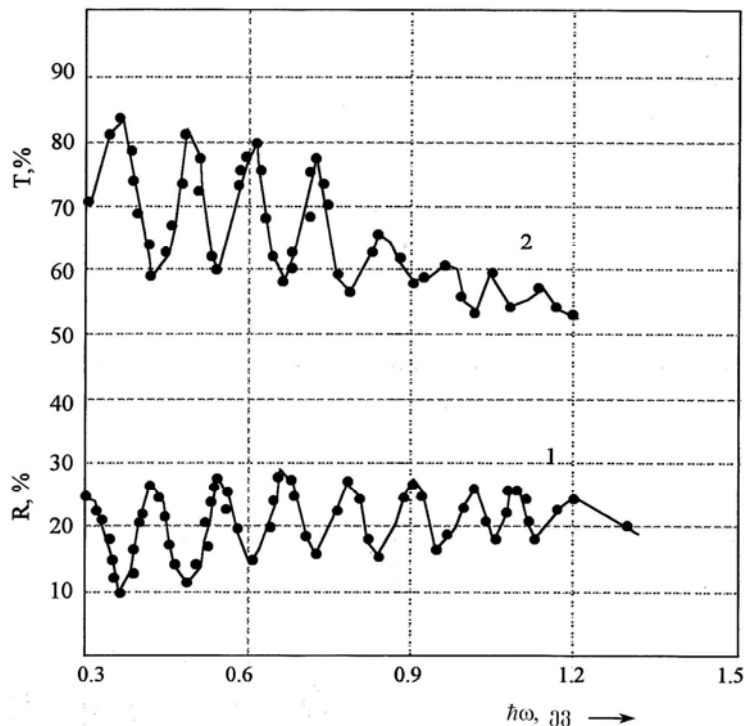
როგორც ცნობილია, შთანთქმის კოეფიციენტის ექსპონენციალური კიდის შემთხვევაში აკრძალული ზონის სიგანის დადგენა შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ცნობილია ამ კოეფიციენტის ცვლილების სახე ექსპონენციალური კიდის ზემოთ [54]. ვინაიდან ჩვენს შემთხვევაში 2.8 ევ ენერგიამდე შთანთქმის კოეფიციენტი აღიწერება ექსპონენციალური კანონით, შეოდლება მხოლოდ ის დავასკვნათ, რომ $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის აკრძალული ზონის სიგანე არანაკლებ 2.8 ევ-ია.

4.3. ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების ოპტიკური თვისებები

ლეიკოსაფირონის ფუძეშრეზე მიღებული ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელ ფირებზე ფოტონების ენერგიათა უბანში 0.2-3.0 ევ და 300 K ტემპერატურაზე გაზომილ იქნა გამჭვირვალობისა და არეკვლის სპექტრები [50]. ფირები პირველად იქნა მიღებული წინასწარ სინთეზირებული შენაერთის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით (იხ. III თავი 3.2.3). გაზომვები ჩატარდა ყვითელი შეფერილობის ხუთ ფირზე. ფირებს

შეესაბამებოდა γ -ფორმა –კუბური სინგონია, Th_3P_4 სტრუქტურული ტიპი, მესრის მუდმივა $a=8.60\text{\AA}$.

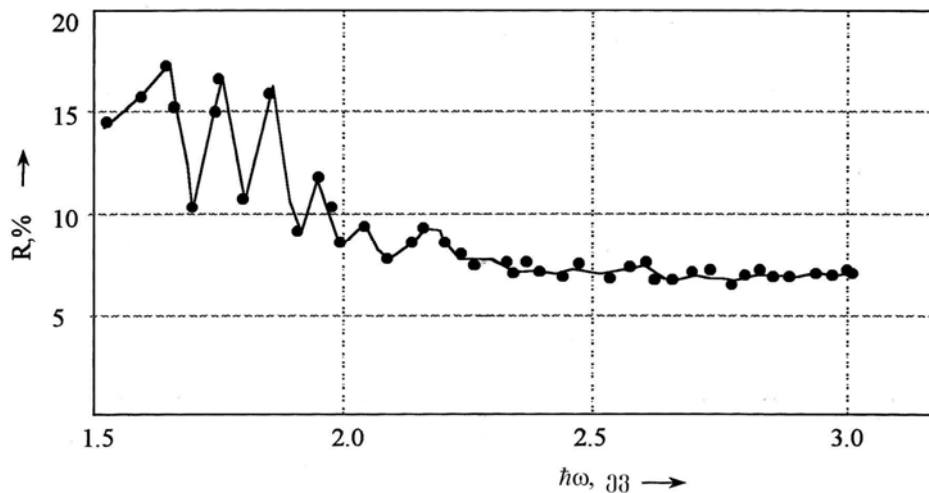
ნახ.4.7-ზე მოცემულია არეკვლისა (1) და გამჭვირვალობის (2) სპექტრალური დამოკიდებულება ენერგიათა უბანში $\hbar\omega < \Delta E_g$, სადაც $\Delta E_g \approx 2.9$ ევ. იმე-ს სხვა ერთნახევრიანი სულფიდების ანალოგიურად (Sm_2S_3 , Yb_2S_3 , Dy_2S_3 , Pr_2S_3) $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის ფირებს ინფრაწითელ უბანში გააჩნიათ მაღალი გამჭვირვალობა. არეკვლა შეადგენდა $\sim 20\%$ -ს.



ნახ. 4.7. $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ თხელი ფირის არეკვლის (1) და გამჭვირვალობის (2) სპექტრალური დამოკიდებულებები ენერგიათა უბანში $\hbar\omega < \Delta E_g$ (ფუძემდებ-ლეიკოსაფირონი, სისქე-2,0 მკმ).

ნახაზიდან ჩანს, რომ ყველა სტრუქტურა ინტერფერენციული ეფექტებითაა გამოწვეული და ინტერფერენციული ზოლების ენერგეტიკული მდგომარეობებით განსაზღვრული გარდატეხის მაჩვენებელი $n=2,58 \pm 0,05$.

ნახ.4.8-ზე ნაჩვენებია გამჭვირვალობის, ნახ. 4.9-ზე კი არეკვლის კოეფიციენტების სპექტრალური დამოკიდებულება ფოტონების ენერგიისთვის, რომლებიც ფუნდამენტური შთანთქმის კიდესთან ახლოსაა, ნახ.4.10-ზე მოცემულია შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრი, აშკარაა, რომ შთანთქმის კოეფიციენტის ზრდა მონოტონური ხასიათისაა ფოტონების ენერგიის ზრდასთან ერთად.



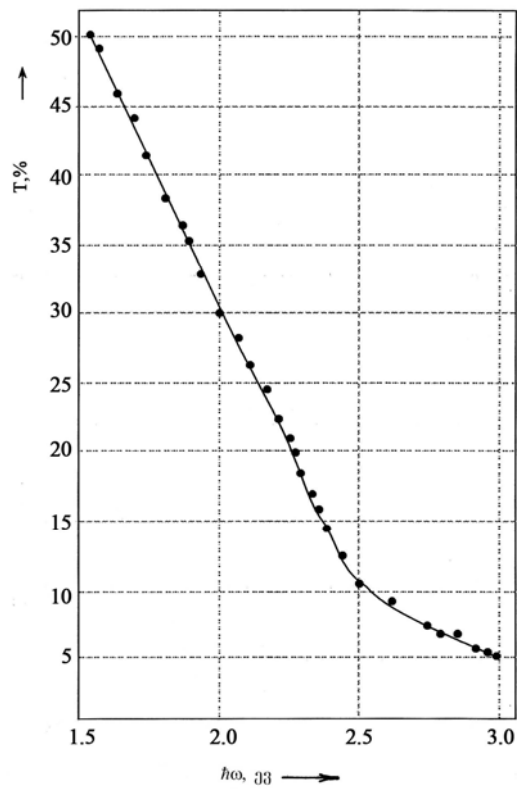
ნახ. 4.8. γ -Nd₂S₃ თხელი ფირის არეკვლის სპექტრალური დამოკიდებულება შთანთქმის კიდესთან (ფუძემრე-ლექიკოსაფირონი, სისქე-2,0 მკმ).

შთანთქმის კოეფიციენტის სისწორული ანალიზი ჩატარებულ იქნა $\hbar\omega=2-3$ ევ უბანში, რომელმაც აჩვენა, რომ როგორც γ -Pr₂S₃-ის შემთხვევაში, ექსპერიმენტის მონაცემები არ შეესაბამება არც პირდაპირი – $\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - \Delta E_g)^{1/2}$ და არც

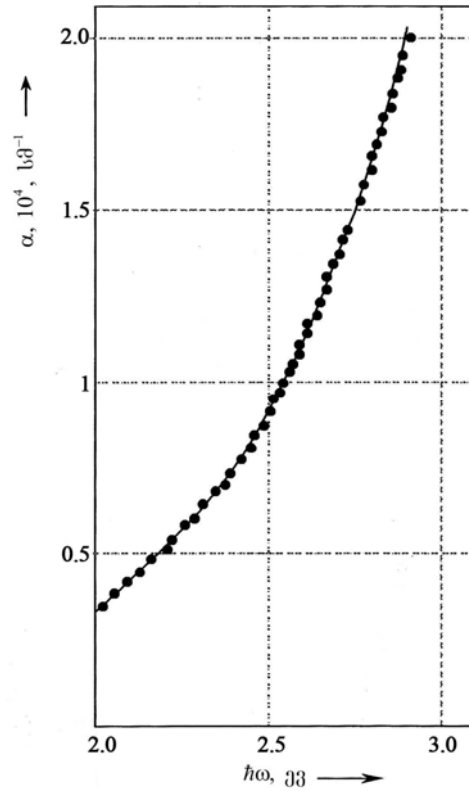
არაპირდაპირი გადასვლების დამოკიდებულებას – $\alpha\hbar\omega \sim (\hbar\omega - \Delta E_g)^2$. სამაგიეროდ სისწორული დამოკიდებულება ენერგიათა მთელს უბანში კარგად აღიწერება ფორმულით $\alpha = \alpha_0 \exp \Gamma \hbar\omega$ და კარგად შეესაბამებიან γ -Nd₂S₃ –ის მოცულობითი კრისტალების კვლევის შედეგებს [53].

γ -Pr₂S₃-ის ფირების კვლევის ზემოთ მოყვანილი შედეგების ანალოგიურად შეიძლება დავასკვნათ, რომ γ -Nd₂S₃ –ის ფირების აკრძალული ზონის სიგანე 2.9 ევ-ია.

უნდა შევნიშნოთ, რომ γ -Pr₂S₃-ისა და γ -Nd₂S₃ –ის ოპტიკური პარამეტრების კვლევის შედეგები ძალიან ახლოს არის ერთმანეთთან. ეს გარემოება ალბათ გამოწვეულია იმით, რომ ამ მასალების კრისტალოგრაფიული მონაცემები – კრისტალური მესრის ფორმა, სინგონია, სტრუქტურული ტიპი, მესრის მუდმივები ძალიან ახლოს არის ერთმანეთთან.



ნახ. 4.9. $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ თხელი ფირის გამჭვირვალობის სპექტრალური დამოკიდებულება შთანთქმის კიდედან (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, სისქე-2,0 მკმ)



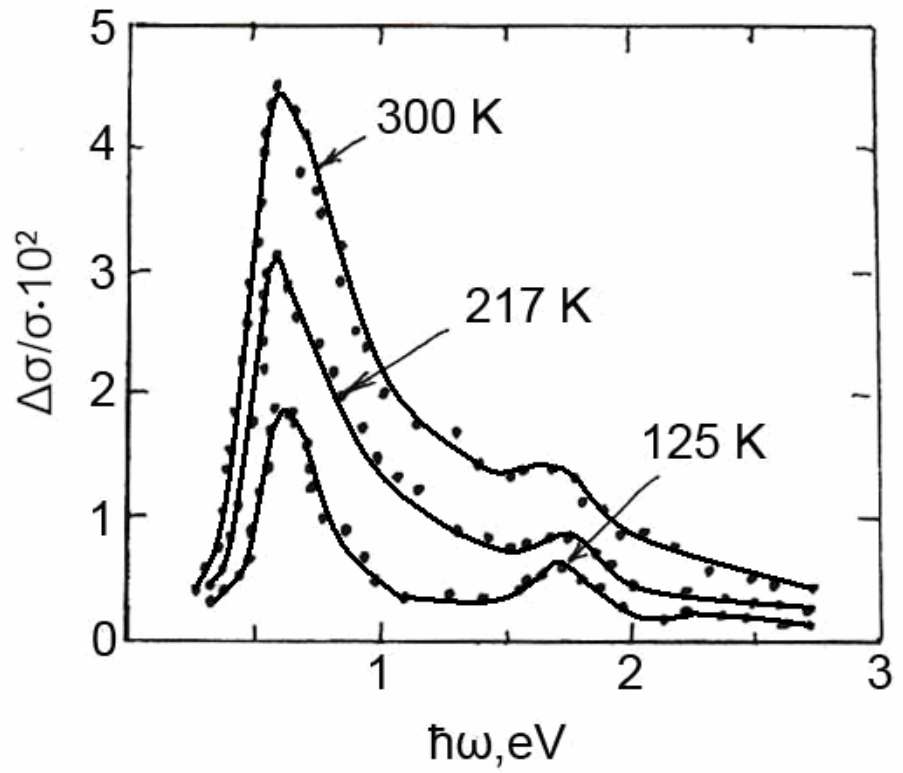
ნახ. 4.10. $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ თხელი ფირის შთანთქმის კოეფიციენტის სპექტრალური დამოკიდებულება (ფუძეშრე-ლეიკოსაფირონი, სისქე-2,0 მკმ).

4.3. კადმიუმითა და ტყვიით ლეგირებული ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელი ფირების ელექტროფიზიკური და ფოტოელექტრული თვისებები

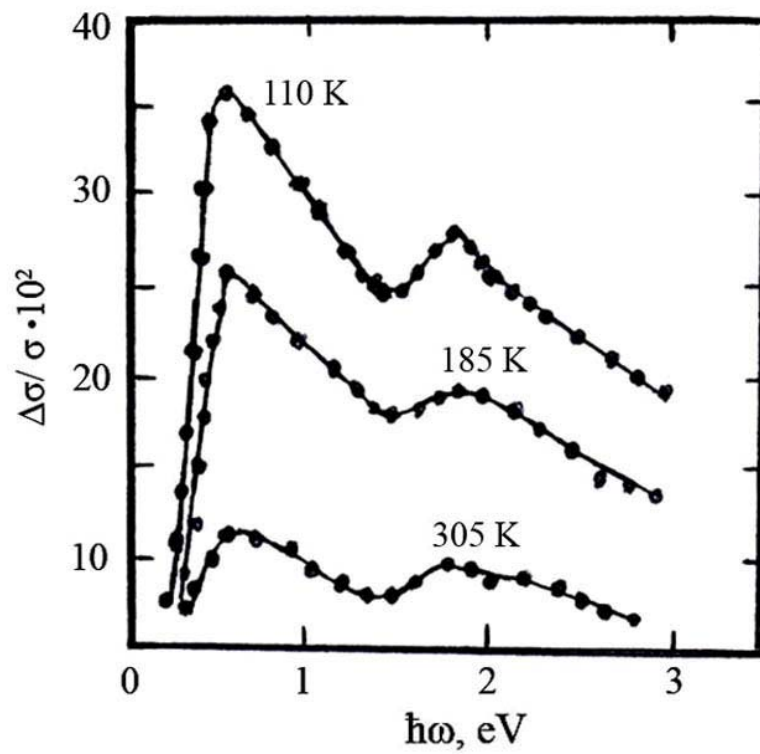
იმისათვის, რომ შევისწავლოთ მალეგირებელი ნივთიერების, კერძოდ კადმიუმის და ტყვიის გავლენა ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ელექტრულ და ფოტოელექტრულ თვისებებზე, ასევე დადგინდეს მინარევის იონიზაციის ენერგია 80-500K ტემპერატურულ ინტერვალში, შესწავლილ იქნა ფოტოგამტარებლობისა და ფოტო ელექტრომამოძრავებელი ძალის სპექტრალური დამოკიდებულება 0,2-3,3 ევ ენერგიათა ინტერვალში, ოთახის ტემპერატურაზე გაზომილ იქნა კუთრი წინაღობა. თერმო ემპ-ს გაზომვით დადგინდა ლეგირებული ფირების გამტარებლობის ტიპი. როგორც კადმიუმით, ისე ტყვიით ლეგირებულ ფირებს გააჩნიათ ელექტრონული გამტარებლობა. კადმიუმით ლეგირება სხვადასხვა ნიმუშებში იწვევს ფირების საწყისი კუთრი წინაღობის შემცირებას 3-9 რიგით, ხოლო ტყვიით ლეგირება 7-8 რიგით.

ფოტოელექტრული პარამეტრების ყველა რიცხობრივი მონაცემი ფოტონების ენერგიათა უბანში 0,2-3,3 ევ და ტემპერატურულ შუალედში 80-500K გაანგარიშებულ იქნა ფოტონების ტოლი რაოდენობებისათვის, რომლებიც შეესაბამებოდნენ დაცემული გამოსხივების 0-13 ვტ/სმ² ინტენსივობას.

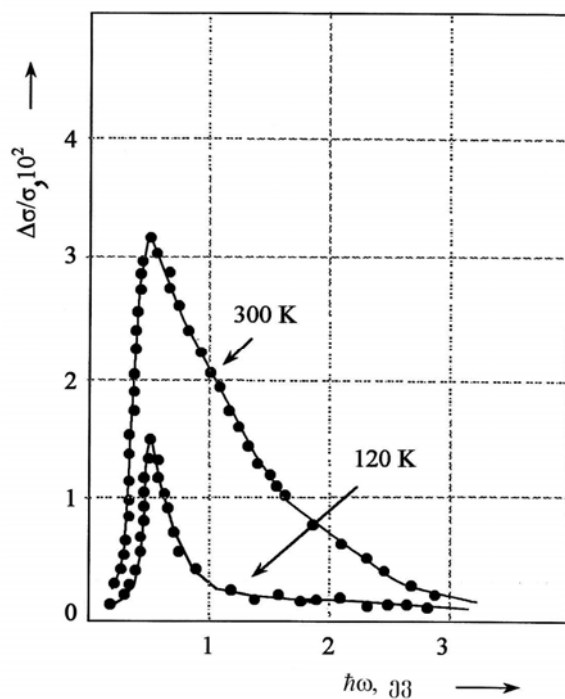
ნახ. 4.11, 4.12 და 4.13 ნაჩვენებია ტყვიით ლეგირებული $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ისა და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის თხელი ფირების ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულებები. როგორც ვხედავთ, თითოეული შენაერისთვის ყველა ტემპერატურაზე შესამჩნევია ენერგიათა მაქსიმუმები შესაბამისად 0,510 ევ, 0,505 ევ და 0,49 ევ ენერგიაზე, რომელიც შეესაბამება ტყვიის ძირითად დონორულ მდგომარეობას.



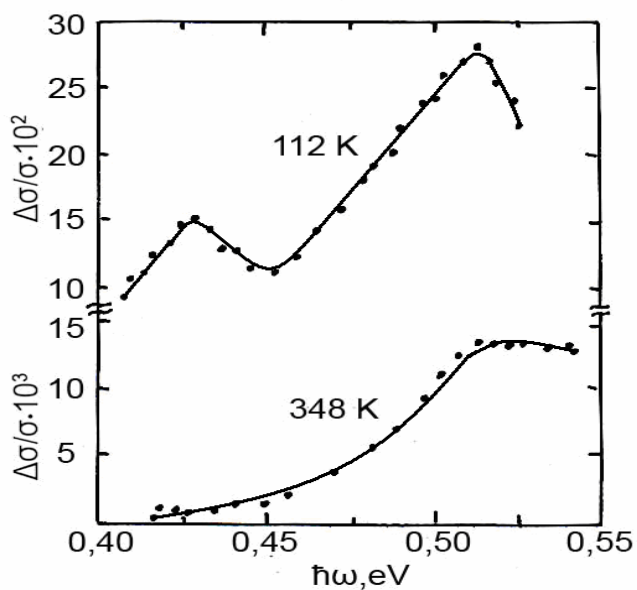
ნახ. 4.11. ფგ-ის სპექტრალური დამოკიდებულება სხვადასხვა ტემპერატურებზე $\text{Tm}_2\text{S}_3\text{:Pb}$ ფირებში



ნახ. 4.12. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულება სხვადასხვა ტემპერატურებზე ტყვიით ლეგირებული $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ ფირისათვის



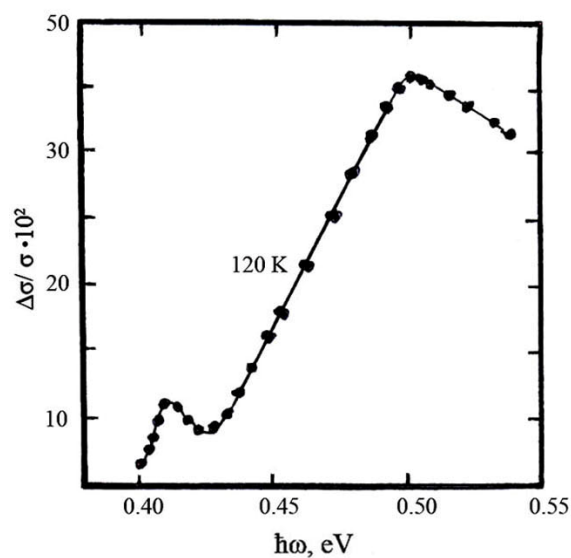
ნახ.4.13. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულებები სხვადასხვა ტემპერატურებზე ტყვიით ლეგირებული γ -Nd₂S₃ თხელი ფირისათვის.



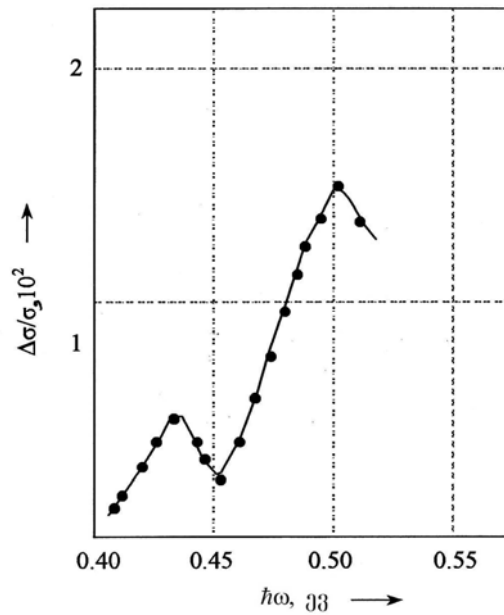
ნახ. 4.14. ნაზი სტრუქტურა ტყვიით ლეგირებული θ -Tm₂S₃-ის ფირის ფგ-ის სპექტრში

გარდა ამისა, 112 K-ზე და $\hbar\omega = 0,435$ ევ ენერგიაზე θ -Tm₂S₃-ისთვის ნახ. 4.14-დან ჩანს, რომ ჩნდება ნაკლები ინტენსივობის მაქსიმუმი, რომელიც თანდათან ქრება ტემპერატურის ზრდით. ანალოგიური ნაზი

სტრუქტურა შეიმჩნევა $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ისათვის $\hbar\omega = 0,420$ ევ ენერგიასა და 120 K-ზე (ნახ. 4.15), ხოლო $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ისათვის 0,43 ევ ენერგიასა და 115 K ტემპერატურაზე (ნახ.4.16). შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ზემოთ ნახსენები სხვადასხვა ფორმებზე დამზერილი პიკები შესაბამისად 0.510 ევ, 0.505 ევ, 0.49 ევ-ზე დაკავშირებული არიან ტყვიის დონორული დონის ადგზნებით და ტყვიის ძირითად და პირველ ადგზნებულ მდგომარეობებს შორის ენერგეტიკული ინტერვალები ტოლია 0.075 ევ - $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -თვის, 0.085 ევ - $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -თვის და 0,06 ევ - $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -თვის.

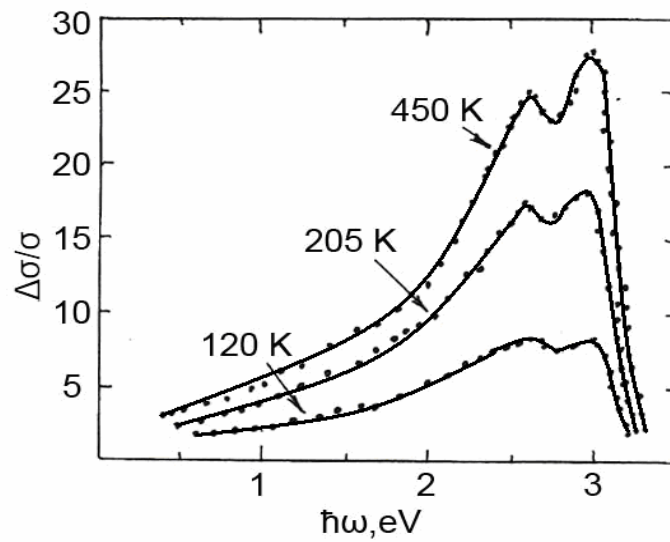


ნახ.4.15. ფგ-ის სპექტრში ნაზი სტრუქტურა $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ის ტყვიით ლეგირებული ფორმისთვის 120 K ტემპერატურისას

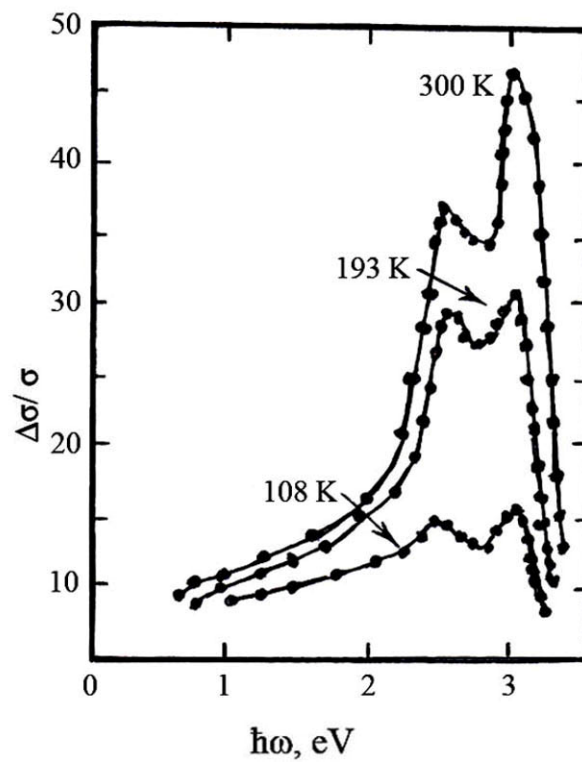


ნახ. 4.16. ნაზი სტრუქტურა ტყვიით ლეგირებული $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ თხელი ფირის ფოტოგამტარებლობის სპექტრში 115 K-ზე.

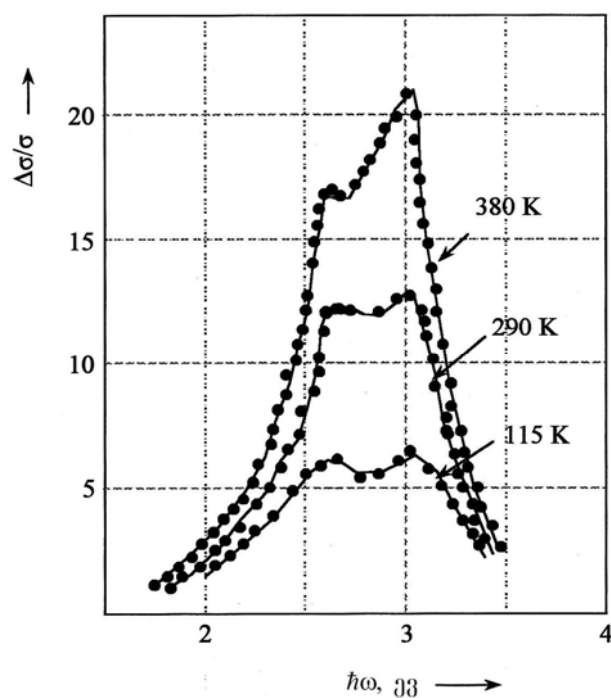
ნახაზებზე 4.17, 4.18 და 4.19 მოყვანილია კადმიუმით ლეგირებული $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ისა და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის თხელი ფირების ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულებები. ფოტომგრძნობიარობის სპექტრალური დამოკიდებულება გრძელტალღოვან კიდესთან მიგვანიშნებს, რომ ამ შენაერთებში შთანთქმის კიდის ფორმირებაში ელექტრონების პირდაპირი ზონათაშორისი გადასვლები მონაწილეობას არ იღებენ. ფოტოგამტარებლობის სიხშირული დამოკიდებულება ექსპონენციალურთან ახლოსაა, რაც კარგად ეთანხმება ოპტიკური პარამეტრების სპექტრალური დამოკიდებულებების კვლევების შედეგებს. თუ გავითვალისწინებთ იმას, რომ ფირებში ტყვიისა და კადმიუმის მინარევების დიფუზიის სიჩქარე საკმაოდ მაღალია და ლეგირების შემდეგ ფირებს გააჩნიათ ელექტრონული გამტარებლობა, გარდა ამისა ფირების გამოწვისას ადგილი აქვს საწყისი მაღალი კუთრი წინაღობის აღდგენას, შეიძლება ვიფიქროთ, რომ როგორც კადმიუმის, ისე ტყვიის მინარეული ატომები ლეგირების შემდეგ განლაგდებიან კრისტალური მესრის კვანძებში.



ნახ.4.17. ფგ-ის სპექტრალური დამოკიდებულება სხვადასხვა ტემპერატურებზე $\text{Tm}_2\text{S}_3:\text{Cd}$ ფირებში.

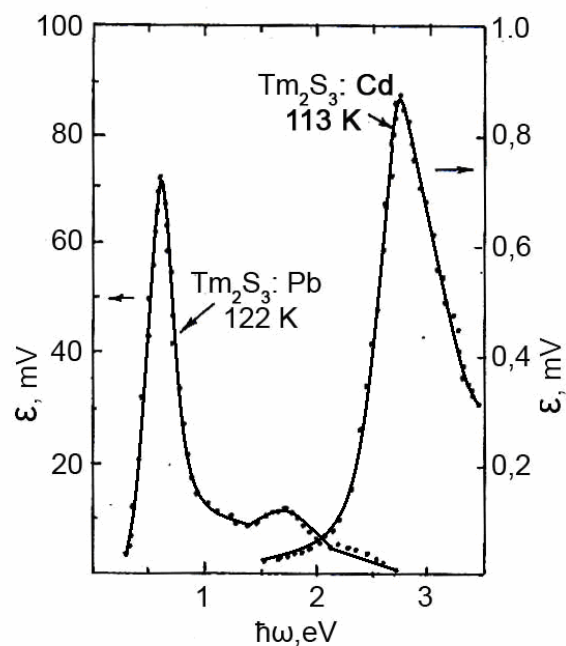


ნახ. 4.18. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულება სხვსდასხვა ტემპერატურებზე კადმიუმით ლეგირებული $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ ფირისათვის



ნახ.4.19. ფოტოგამტარებლობის სპექტრალური დამოკიდებულებები სხვადასხვა ტემპერატურებზე კადმიუმით ლეგირებული $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ თხელი ფირისათვის.

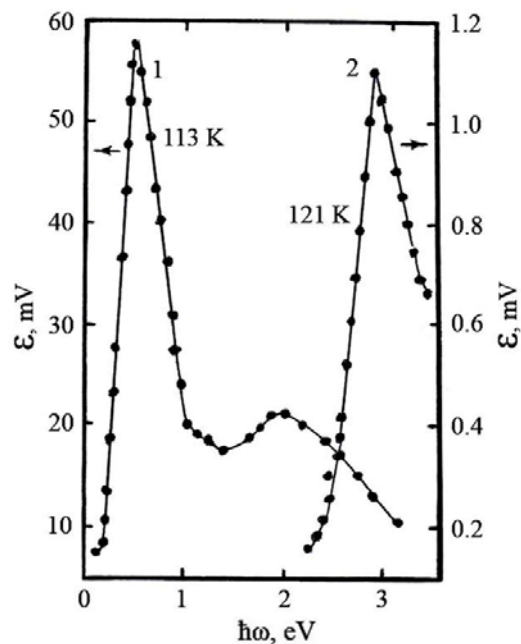
ნახ.4.20-ზე წარმოდგენილია ფოტო ემპ-ს სპექტრალური დამოკიდებულება ტყვიით და კადმიუმით ლეგირებულ Tm_2S_3 ფირებში შესაბამისად 122 K და 113 K ტემპერატურებზე.



ნახ. 4.20. ფოტო-ემპ-ს სპექტრალური დამოკიდებულება $\text{Tm}_2\text{S}_3\text{:Pb}$ და $\text{Tm}_2\text{S}_3\text{:Cd}$ ფირებში შესაბამისად 122 K და 113 K ტემპერატურებზე

ნახ. 4.21-ზე კი იგივე დამოკიდებულება Pr_2S_3 -ის ტყვიითა და კადმიუმით ლეგირებულ ფირებში შესაბამისად 113 K და 121 K ტემპერატურებზე. აღსანიშნავია, რომ განსაკუთრებით კადმიუმით ლეგირებულ ფირებში მაღალი ფოტომგრძნობიარობა შეინიშნება და ეს იმაზე მეტყველებს, რომ იმე-ის ერთნახევრიანი სულფიდები წარმოადგენენ პერსპექტიულ მასალებს ფოტომგრძნობიარე სტრუქტურების შესაქმნელად.

ფგ-ისა და ფოტო-ემმ-ს სპექტრალური დამოკიდებულებები არსებითად განსხვავდება კადმიუმითა და ტყვიით ლეგირებული ფირებისათვის, რაც ალბათ დაკავშირებულია იმასთან, რომ კადმიუმი ქმნის თხელ დონორულ დონეს, რაზეც მიუთითებს ის ფაქტი, რომ რაიმე სტრუქტურის აღმოჩენა სპექტრის გრძელტალღოვან უბანში 0.2 ევ ენერგიამდე ვერ მოხერხდა, რაც იმაზე მეტყველებს, რომ შესაბამისი მაქსიმუმი ძვეს ღრმა ინფრაწითელ უბანში და ამდენად შეიძლება დავუშვათ, რომ დაბალ ტემპერატურებზეც კი ადგილი აქვს კადმიუმის დონორული მდგომარეობის იონიზაციას და მისი ძირითადი როლი ფოტოპროცესებში მდგომარეობს აქცეპტორების კომპენსაციაში, ე.ი. ფოტომატარებლების სიცოცხლის ხანგრძლივობის გაზრდასა და ფოტომგრძნობიარობის გაზრდაში საკუთარი სპექტრის უბანში, როგორც ეს კარგად ჩანს ექსპერიმენტალური მონაცემებიდან.



ნახ. 4.21. ტყვიით (1) და კადმიუმით (2) ლეგირებულ ფირებში ფოტო-ემმ-ს სპექტრალური დამოკიდებულება

შესწავლილ იქნა ფგ და ფოტო-ემ-ზე ტემპერატურის გავლენა ნიმუშზე დაცემული გამოსხივების ფიქსირებული ტალღის სიგრძის დროს სპექტრის როგორც მინარეულ, ისე საკუთარ უბანში. აღსანიშნავია, რომ ყველა ფირისათვის აღვილი ჰქონდა ტემპერატურისაგან ფოტომგრძნობიარობის ჩვეულებრივ, ექსპონენციალურთან მიახლოებულ დამოკიდებულებას.

4.5. ხანგრძლივი რელაქსაცია კადმიუმით ლეგირებულ ტულიუმის ერთნახევრიანი სულფიდის თხელ ფირებში

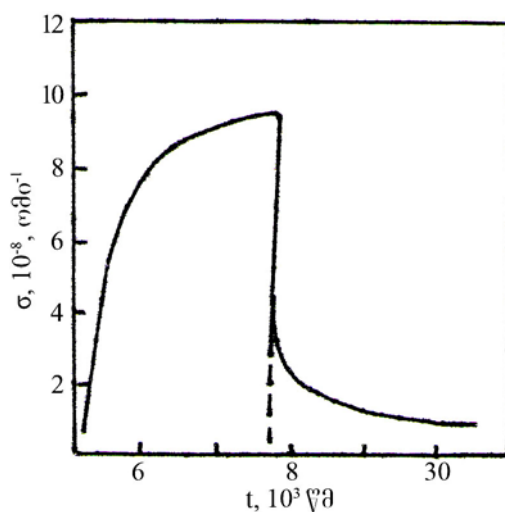
მაღალომიანი, ფართოზონიანი ნახევარგამტარები, რომელთა რიცხვსაც მიეკუთვნება იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდები, წარმოადგენენ საინტერესო მასალებს ოპტოელექტრონული ტექნიკისთვის [61]. ამ შენაერთებში აღმოჩენილია რიგი საინტერესო ეფექტებისა [27,28,62], მათ შორის ფოტოგამტარებლობის ეგერეთ წოდებული ხანგრძლივი რელაქსაცია (ხრ). მიჩნეულია, რომ ხრ-ის მიზეზს წარმოადგენს ნიმუშში პოტენციური ბარიერების არსებობა, რაც დაკავშირებულია გარკვეულ არაერთგვაროვნებასთან. როგორც ცნობილია იმე-ის ერთნახევრიანი სულფიდები ხასიათდებიან კათიონურ ქვემესერში საკუთარი სტატისტიკურად განაწილებული სტრუქტურული დეფექტების არსებობით. ამ მხრივ ისინი უდაო ინტერესს იმსახურებენ.

ჩვენს მიერ შესწავლილ იქნა ფგ-ის ხრ-ის ზოგიერთი კანონზომიერებები კადმიუმით ლეგირებულ $\Theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ ფირებში.

III თავში აღწერილი მეთოდით მიღებული ფირების კუთრი წინაღობა ლეგირებამდე შეადგენდა $\sim 10^{10}$ ომი.მ, ლეგირების შემდეგ კი კუთრი წინაღობა ტოლი იყო 40 ომი.მ.

წინააღობის ტემპერატურული, სპექტრალური, დროითი და ლუქსამპერული დამოკიდებულებების შესწავლა სწარმოებდა მიკრო ეგმ-ით აღჭურვილ KCBY-23 დანადგარზე. ეგმ-ით სწარმოებდა ექსპერიმენტის მართვა და მიღებული შედეგების დამუშავება.

როგორც კადმიუმით ლეგირებული $\Theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის ფგ-ს შესწავლამ აჩვენა, (ნახ.4.22) ხანგრძლივდროიანი პროცესები დაიმზირება როგორც მონოქრომატული განათების გამორთვის, ისე ჩართვის დროს.



ნახ. 4.22. ფგ-ის კინეტიკა $T=110$ დროს ($\lambda=470$ ნმ, $J=150$ მგ/სმ²)
(პუნქტური შეესაბამება განათების შეწყვეტას)

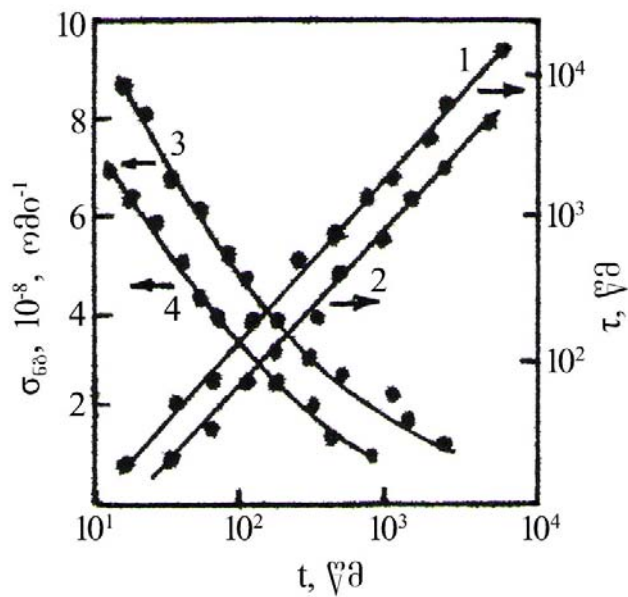
როგორც ცნობილია, ხრ-ს საფუძვლად უდევს მუხტის არაწონასწორული მატარებლების სივრცული განცალკევება მასალის არაერთგვაროვნებით გამოწვეული ელექტრული ველებით. აქედან გამომდინარე, ბუნებრივია, რომ რეკომბინაცია დაკავშირებულია პოტენციური E_p ბარიერის გადალახვასთან და მუხტის არაწონასწორული მატარებლების სივრცული ხანგრძლივობა გამოითვლება ფორმულით

$$\tau = \tau_0 \exp(E_p/kT) \quad (4.2)$$

ხოლო სტაციონარული კონცენტრაცია ფორმულით –

$$\Delta n = \alpha \beta J \tau \quad (4.3)$$

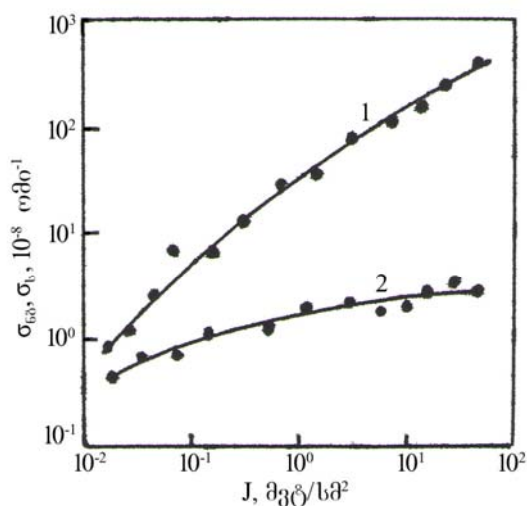
სადაც α - შთანთქმის კოეფიციენტი, β - ქვანტური გამოსავალი, J - სინათლის ინტენსივობა. ცხადია, მუხტის მატარებელთა განცალკევება იწვევს ელექტრული ველების გაჩენას, რომლებიც აკომპენსირებენ მასალის არაერთგვაროვნებებს, რის გამოც E_p Δn ზრდასთან ერთად შემცირდება. ამიტომ რელაქსაციის მეისიერი დროები უნდა იზრდებოდნენ წრფივად დროის მიხედვით [64]. რელაქსაციის მეისიერი დროები ჩვენს მიერ განსაზღვრულ იქნა რელაქსაციის მრუდების მხებების დახრის კუთხეების მეშვეობით (ნახ.4.23).



ნახ. 4.23. რელაქსაციის (1) და ფგ-ის სტაციონარული მნიშვნელობის დადგენის (2) მახასიათებლები. ნგ-ის რელაქსაციური მრუდები $T=115$ K (3), $T=125$ K (4)

როგორც ნახაზიდან ჩანს, ამ ორი პროცესის მახასიათებელ მყისიერ დროებს გააჩნიათ ერთმანეთთან ახლოს მყოფი მნიშვნელობები. τ -ს მაღალი მნიშვნელობა ($\tau > 10^5$ წმ-ს) იწვევს იმას, რომ სინათლის წყაროს გამორთვიდან რამოდენიმე წამში ფირის გამტარებლობა პრაქტიკულად წყვეტს ცვლილებას, რჩება რა არსებითად მეტი მის ბნელურ მნიშვნელობაზე. ეს მოვლენა [7]-ში ($\sigma^* > \sigma_0$) განხილულია, როგორც ნარჩენი გამტარებლობა (ნგ) ან როგორც სპექტრალური მეხსიერება (ვინაიდან σ^* სიდიდე დამოკიდებულია გამოსხივებული ტალღის სიგრძეზე).

ნახ.4.24-ზე ნაჩვენებია $Tm_2S_3: Cd$ -ის ფირის ფგ-ისა და ნგ-ის ლუქს-ამპერული მახასიათებლები. თეორიის მიხედვით [64] განათების მცირე ინტენსივობების შემთხვევაში ფგ და ნგ წრფივად იზრდება, ხოლო დიდი განათებისას (როცა Δn მნიშვნელოვნად ცვლის E_F -ს), ფგ-ის სტაციონარული მნიშვნელობა ავლენს სუბწრფივ ხასიათს, ხოლო ნგ – მიისწრაფვის გაჯერებისაკენ.



ნახ.4.24. ფგ (1) და ნგ (2) დამოკიდებულება გამოსხივების ინტენსივობაზე 110 K დროს ($\lambda = 470$ ნმ)

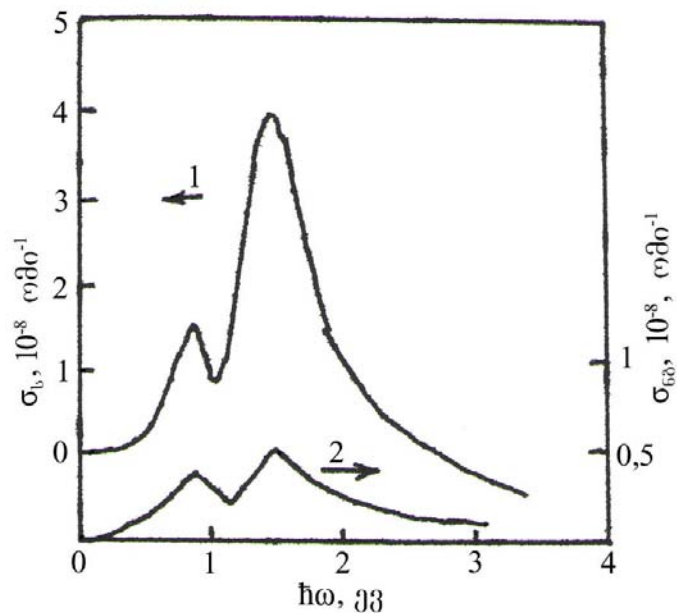
სხვადასხვა ტემპერატურებზე გაზომილი ნგ-ის რელაქსაციური მრუდების ანალიზით შესაძლებელი რელაქსაციური ბარიერის სიდიდის შეფასება

$$E_p = [T_1 T_2 k \ln \tau_1 / \tau_2] : [T_2 - T_1] \quad (4.4)$$

რელაქსაციის პროცესში ის იღებს მნიშვნელობებს 0,12–0,28 ევ. ცხადია, რომ E_p -ს ბნელური მნიშვნელობა კიდევ უფრო მაღალია.

$Tm_2S_3: Cd$ -ის ფგ და ნგ გაზომვები ჩატარდა ფოტონების ენერგიათა 0,6–6 ევ ინტერვალში 110 K ტემპერატურაზე (ნახ.4.25). ფოტოგამოძახილზე მაღალი ფონი შეიმჩნევა $h\nu > 1,6$ ევ-დან. მთელს სპექტრში შეიმჩნევა ფგ-ის და ნგ-ს ერთნაირი ჯერადობა.

ფგ-ის გრძელტალღოვან კიდეს ჩვენ ვუკავშირებთ ელექტრონების გადასვლას კომპენსირებული ღრმა აქცეპტორული დონეებიდან მინარეულ ზონაში. ფგ-ის პიკი 2,65 ევ-ზე, როგორც ჩანს, გამოწვეულია მუხტის მატარებელთა ადგზნებით სავალენტო ზონიდან დონორულ ზონაში. ამ გადასვლის და ფოტომგრძნობიარობის წითელი საზღვრის ენერგეტიკული მდგომარეობის ანალიზით შეფასებულ იქნა ტულიუმის ვაკანსიებით შექმნილი აქცეპტორული დონეების იონიზაციის ენერგია. ის ტოლი აღმოჩნდა $\sim 0,9$ ევ-ის.



ნახ. 4.25. ფე-ის (1) და ნი-ის (2) სპექტრი 120 K ტემპერატურაზე (ფე ნირმირებულია ფოტონების ერთიდაიგივე რაოდენობაზე $J=0,065$ მკტ/სმ²)

სტრუქტურა 2.95 ევ-ზე განპირობებულია ელექტრონების ზონათაშორის გადასვლებით და ენერგეტიკული მდგომარეობით კარგად ეთანხმება ოპტიკური კვლევის შედეგებს [48].

4.6. IV თავის დასკვნები

ამ თავში აღწერილი იმე-ის ერთნახევრიანი სულფიდების ოპტიკური, ფოტოელექტრული და ელექტროფიზიკური თვისებების კვლევის შედეგად შეიძლება გავაკეთოთ შემდეგი დასკვნები:

1. პირველად შესწავლილია θ - Tm_2S_3 -ის, γ - Pr_2S_3 -ისა და γ - Nd_2S_3 -ის არეკვლისა და შთანთქმის სპექტრები 0,2–5,2 ევ ენერგიათა უბანში.

ნაჩვენებია, რომ θ - Tm_2S_3 ფირების შთანთქმის კიდის ფორმირებაში მონაწილეობას იღებენ ელექტრონების პირდაპირი და არაპირდაპირი ზონათაშორისი გადასვლები შესაბამისად 1.2 ევ და 2.5 ევ ენერგიებზე.

γ - Pr_2S_3 -ისა და γ - Nd_2S_3 -ის ფირების შთანთქმის კოეფიციენტების სიხშირული ანალიზით შეფასებულია მათი აკრძალული ზონის სიგანე – შესაბამისად 2.8 ევ და 2.9 ევ.

2. პირველად შესწავლილია θ - Tm_2S_3 -ის, γ - Pr_2S_3 -ისა და γ - Nd_2S_3 -ის კადმიუმით და ტყვიით ლეგირებული ფირების ფოტოგამტარებლობისა და ფოტო ემძ-ს სპექტრალური და ტემპერატურული დამოკიდებულებები. ნაჩვენებია, რომ ფოტომგრძნობიარობაში ძირითად როლს თამაშობენ აქცეპტორული დონეები, რომლებიც წარმოიქმნებიან კათიონურ ქვემესერში მათი კომპენსაციით კადმიუმის ან ტყვიის მინარევის შეყვანის დროს.

3. კადმიუმით ლეგირებულ θ - Tm_2S_3 -ის ფირებში შესწავლილია ფოტოგამტარებლობის ხანგრძლივდროიანი რელაქსაცია. შეფასებულია რელაქსაციური ბარიერის სიდიდე – 0.12-0.28 ევ. დადგენილია ტულიუმის ვაკანსიით შექმნილი აქცეპტორული დონის იონიზაციის ენერგია.

V თავი

ტულიუმის, პრაზეოდიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიანი სულფიდების თხელი ფირების ზარღობითი მექანიკური სიმტკიცე

თხელი ფირების ოპტიკური და ელექტრული თვისებებისადმი ინტერესის პარალელურად დიდია დაინტერესება მათი მექანიკური თვისებების მიმართაც.

ფირების მექანიკური თვისებების შესასწავლად აუცილებლად შესწავლილ უნდა იქნეს კვლევის შედეგების კავშირი ფირების სტრუქტურასთან. ცნობილია, რომ ფირის ადგეზიის მახასიათებლები დამოკიდებულია ფირის ზრდის საწყის ეტაპზე მიმდინარე პროცესებზე. ამიტომ საინტერესოა ჩანასახის წარმოქმნის მექანიკური შესწავლა, რათა უკეთ იყოს გააზრებული ფირის შემდგომი ზრდის პროცესი. დანარჩენი მექანიკური თვისებები ძირითადად ფირის ზრდის შემდგომ პროცესებში განისაზღვრება – ამორფულობა, პოლიკრისტალურობა თუ მონოკრისტალურობა, რაც დიდადაა დამოკიდებული ფირის მიღების მეთოდებზე.

ფირების ადგეზიის შესწავლის ორი მეთოდი შეიძლება განვიხილოთ: მექანიკური და ჩანასახის წარმოქმნის.

ადგეზიის მექანიკური მეთოდის (ცხრ.5.1) შესწავლისას [67] ეს უკანასკნელი განიხილება როგორც მთელი ფირის მექანიკური თვისება, მაგრამ ფირის მოშორება ფუძეშრიდან დაკავშირებულია სუძეშრისა და ფირის ცალკეული ატომების დაცილებასთან, აქედან გამომდინარე მიკროადგეზია შეიძლება აიხსნას ცალკეული ატომების ატომურ ძალთა ჯამური მოქმედებით. შესაბამისად შესაძლოა მოიძებნოს ფუძეშრის ცალკეული ატომების აღსორბციულ ენერგიასა და ფირის საერთო ადგეზიას შორის ურთიერთკავშირი, ამავე დროს კი ცალკეული ატომების

აღსორბციის ენერგია ერთდროულად განსაზღვრავს ფუძემდებ კონდენსირებული ატომების ქცევას, მასზეა დამოკიდებული ის დროის ინტერვალი, რომელშიც აღსორბირებული ატომი ზედაპირიდან აორთქლდება და აკონტროლებს ჩანასახის წარმოქმნას ფუძემდებზე.

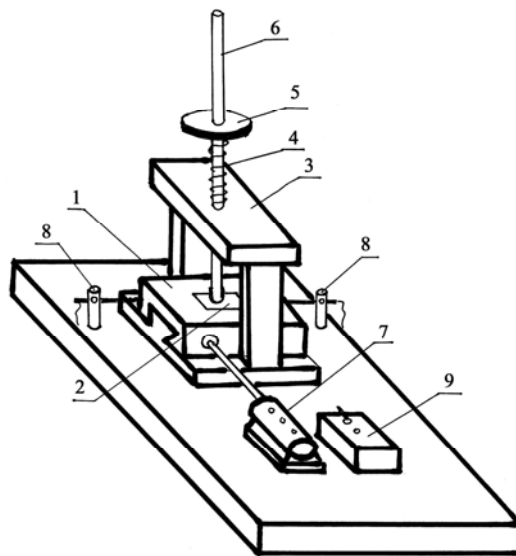
ცხრილი 5.1.

თხელი ფირების ადგეზიის გაზომვის მექანიკური მეთოდები

მეთოდი	პრინციპი
1	2
გადაღუნვა	ფუძემდეს გადაღუნავენ ფირის მოშორებამდე
შეკუმშვა	ფუძემდეს კუმშავენ ფირის მოშორებამდე
გახეხვა	ფირს ხეხავენ მის სრულ მოშორებამდე ფუძემდისაგან
გახურება და მოშვება	გახურება შემდგომი მოშვებით შესაძლებლობას იძლევა ფირი მოშორდეს ფუძემდეს წარმოქმნილი თერმული დაძაბულობების გამო
გაკაწვრა	ზონდით კაწრავენ ფირს. პარალელურ არხებს შორის მანძილს ამცირებენ მანამ სანამ ფირი არ მოშორდება ფუძემდეს
დარტყმა	დარტყმით ტეხავენ ფუძემდეს და აშორებენ ფირს
ჩაზნექვა	ფუძემდეს ჩაზნექავენ ფირის საწინააღმდეგო მხარეს. ჩაზნექისას ფირი იბზარება და შეიძლება ის მოშორდეს ფუძემდეს
აშრევა	ფირს მოწვევტენ ფუძემდისაგან სპეციალური ადგეზიური ლენტით
გადატვირთვა	ფირს ფუძემდესთან ერთად ანიჭებენ დიდ აჩქარებას, ამ დროს ადგილი აქვს გადატვირთვებს რაც იწვევს ფირის აძრობას
ამობერვის გაჩენა	ფირს აფენენ ფუძემდებზე ისე, რომ გარკვეულ უბნებზე ადგილი არ ჰქონდეს ადგეზიას, შემდეგ ამ უბნებში შეყავთ პაერი და ზომავენ იმ წნევას, რომლის დროსაც ადგილი აქვს ფირის აძრობას

ადსორბციის ენერგიის სიდიდე შესაძლოა მიღებულ იქნეს ჩანასახის წარმოქმნის საწყის სტადიაზე ზრდის პროცესზე ელექტრონული მიკროსკოპული დაკვირვებით. ჩანასახის წარმოქმნის მეთოდი საკმაოდ რთული განსახორციელებელია, რადგან საჭიროებს ელექტრონული მიკროსკოპის ქვეშ კუნძულების სიმკვრივის დათვლას, რაც გულისხმობს ფუძეშიდან კუნძულების მოცილების შესაძლებლობას მათი ერთმანეთისადმი წანაცვლების საშიშროების გარეშე.

ჩვენს ნაშრომში ადგეზიის შესასწავლად სამარტივისათვის შერჩეულ იქნა მექანიკური – სრული გახეხვის მეთოდი. ფირების მექანიკური სიმტკიცესა და მათი ფუძეში მდებარე მიკრობადობის ხარისხზე შეიძლება ვიმსჯელოთ იმ სამუშაოს მიხედვით, რაც აუცილებელია დაიხარჯოს, რათა ფუძეშიდან მოღიანად გადაიხეხოს მასზე დაფენილი ფირი. მეთოდის განსახორციელებლად ჩვენს მიერ აწყობილ იქნა დანადგარი (ნახ.5.1) რომელიც ანალოგიურია [68].

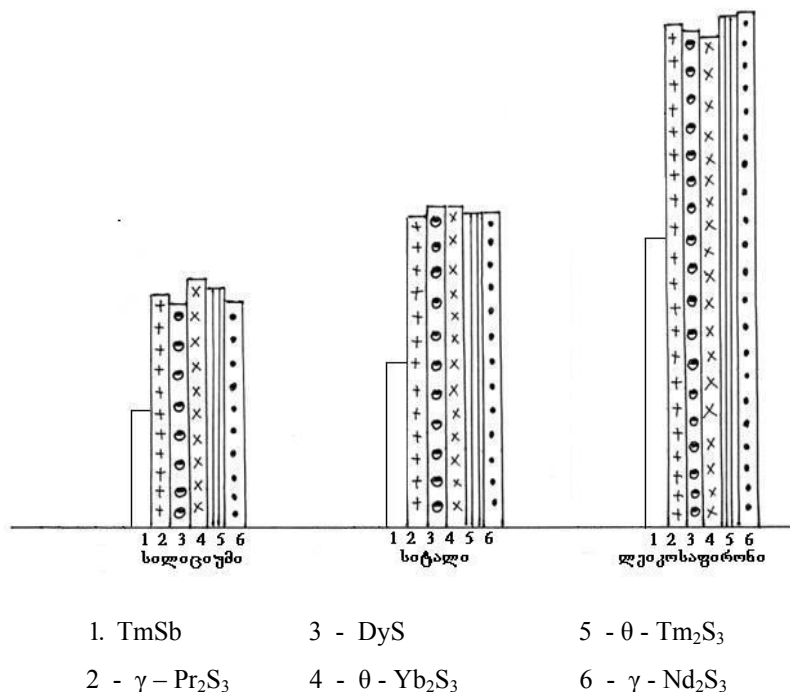


ნახ. 5.1 ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის გასაზომი დანადგარის სქემა

მასიური ფილა (1), რომელზეც მაგრდება საკვლევი ნიმუში (2) ელექტრომოტორით (7), ნელა მოძრაობს წინ და უკან. ფილის შუა ნაწილში II-ს მაგვარ (3) სადგარში გადაადგილდება (6) ღერო, რომლის ქვედა

ნაწილზე დამაგრებულია ფირზე მოხაზუნე ხელსაწყო მუშა უბანი, ხოლო ზედაზე (5) დისკი, რომელზეც თავსდება საჭირო წონის ტვირთი. დისკსა და სადგარს შორის ჩამაგრებულია ზამბარა (4), რომელიც ისეა შერჩეული, რომ ღერო ეხება ფირის ზედაპირს, მაგრამ არ აწვება მას. (8) ელექტროსაცეცებია, რომელთანაც შეხებისას ფილა იცვლის მიძრაობის მიმართულებას. (9) ყუთში ჩამონტაჟებულია ხელსაწყო ელექტრული კვების სქემა. (6) ღერძის ქვედა ბოლოზე დამაგრებულია ზამშის რამოდენიმე ფენა სისქით არაუმეტეს 1 მმ. ზამშის ფენა ასრულებს წამშლელი ფენის როლს, რომელსაც პერიოდულად, რამოდენიმე გასმის შემდეგ წაესმება სპეციალური პასტა. დატვირთვა ღეროზე შეირჩევა ისე, რომ არამტკიცე ფირიც კი წაიშლება რამოდენიმე ათეული გასმის შემდეგ, რადგან გასმის ძალიან დიდი რიცხვის შემთხვევაში, გაზომვის ცდომილება ცხადია მცირდება.

ფირის სიმტკიცე ხელსაწყო მოხაზუნე ზედაპირზე გასმათა რიცხვის დათვლით იზომება. ეს ფირის სრული წაშლისთვისაა საჭირო. იმის გამო, რომ ამ მეთოდში მთავარ როლს ფირის სისქე თამაშობს, ყველა ჩვენს მიერ გამოკვლეული ფირი ერთიდაიგივე სისქისაა 0.8 მკმ.



ნახ.5.2. სილიციუმის, სიტალისა და ლეიკოსაფირონის ფუძეშერეზე მიღებული ზოგიერთი იმე-ს ანთიმონიდებისა და სულფიდების თხელი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე.

ნახ.5.2-ზე ნაჩვენებია სილიციუმის, სიტალის და ლეიკოსაფირონის ფუძეშრებზე მიღებული ზოგიერთი იმე-ს ანთიმონიდისა და სულფიდების თხელი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის ამსახველი დიაგრამა. ფირების სისქე 0.8 მკმ, ხოლო დატვირთვა ღეროზე 0.5 კგ. შესამჩნევია, რომ მიუხედავად დაფენილი მასალისა, დაბალი ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცით გამოირჩევა სილიციუმის ფუძეშრებზე დაფენილი ფირები. ყველაზე მაღალი მექანიკური სიმტკიცით კი გამოირჩევა ლეიკოსაფირონი, რაც შესაძლოა განპირობებულია ფირების მასალების სითბური გაფართოების კოეფიციენტის მიახლოებით ფუძეშრების მასალების სკკ-თან (ცხრ.5.1).

ცხრილი 5.2.

ზოგიერთი იშვიათმიწა ელემენტის სულფიდების ფუძეშრის მასალის (სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) სითბური გაფართოების კოეფიციენტები

შენაერთი	სითბური გაფართოების კოეფიციენტი, $\alpha \cdot 10^6$, გრად ⁻¹	საშუალო მნიშვნელობა ტემპერატურათა ინტერვალისათვის, K	ლიტერატურა
1	2	3	4
LaS	11,62	300-1350	[69]
CeS	12,37	"	"
PrS	14,3	"	"
NdS	15,35	"	"
EuS	14,2	"	[70]
Tm ₂ S ₃	9,8	"	[69]
Ce ₂ S ₃	13,2	"	"
Pr ₂ S ₃	12,09	"	"
Nd ₂ S ₃	12,9	"	"
Sm ₂ S ₃	11,8	300-800	[71]
სილიციუმი	2,54-4,75	300-1050	[72]
სიტალი	4-6	298-573	[73]
ლეიკოსაფირონი	7-10	298-573	"

მაშასადამე, ტულიუმისა და ნეოდიუმის ერთნახევრიან სულფიდების თხელი ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცის წრფივად ზრდა განპირობებულია ფირების მომზადების პროცესში ფუძეშრის ტემპერატურის ზრდით. ყველა შესწავლული ფირისთვის ეს პარამეტრი დამოკიდებულია ფუძეშრის მასალაზე და იზრდება სილიციუმი-სიტალი-ლეიკოსაფირონი მიმდევრობით.

5.1. V თავის დასკვნა

1. სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია θ - Tm_2S_3 -ის, γ - Pr_2S_3 -ისა და γ - Nd_2S_3 -ის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ ფირების მიღების პროცესში ფუძეშრის ტემპერატურეს გაზრდა იწვევს მექანიკური სიმტკიცის ზრდას. დადგენილია, რომ გამოყენებული ფუძეშრის მასალა (სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) არსებით გავლენას ახდენს დაფენილი ფირების ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეზე.

ნაშრომში ჩატარებული სამუშაოს შედეგები შეიძლება ჩამოვაყალიბოთ შემდეგი დასკვნების სახით:

დასკვნები

1. ჩატარებულია EYBH 75P3 და BУП-5 მარკის ვაკუუმური დანადგარების მოდერნიზაცია კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან და დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით იშვიათმიწა ელემენტების სულფიდებისა თხელი ფირების მისაღებად. შექმნილია ორიგინალური კონსტრუქციის ფუძეშრის გამახურებელი და კომპონენტების ამაორთქლებლები ჯოულის სითბოთი და ელექტრონულ-სხივური გახურებით.

2. პირველად დამუშავებულია θ ფორმის (კუბური სინგონია, სტრუქტურული ტიპი Ti_2O_3) Tm_2S_3 და γ ფორმის (კუბური სინგონია, სტრუქტურული ტიპი Th_3P_4) Pr_2S_3 თხელი ფირების მიღების ტექნოლოგია

კომპონენტების ორი დამოუკიდებელი წყაროდან ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით და γ ფორმის Nd_2S_3 თხელი ფირის მიღების ტექნოლოგია წინასწარ სინთეზირებული შენაერთის დისკრეტული ვაკუუმურ-თერმული აორთქლების მეთოდით.

3. პირველად ჩატარებულია $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ისა და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის ფირების ლეგირება კადმიუმისა ატომებით ორთქლის ფაზიდან და ტყვიის ატომებით მყარი ფაზიდან.

4. რენტგენოდიფრაქციული და ელექტრონოგრაფიული მეთოდებით ჩატარებულია მიღებული ფირების ფაზური შემადგენლობისა და მესრის კრისტალური სრულყოფის კონტროლი. გათვლილია მესრის პარამეტრის მნიშვნელობები, რენტგენული მიკროანალიზით დადგენილია ფირების ქიმიური შემადგენლობა, რომელმაც აჩვენა, რომ ისინი შეესაბამება სტეკიომეტრიას. რენტგენის სხივებში შესწავლილია იმე-ს და გოგირდის ზედაპირული განაწილება და ნაჩვენებია, რომ კომპონენტები ფირების ზედაპირზე განაწილებულია თანაბრად.

6. შესწავლილია $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ისა და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის არეკვლის, შთანთქმისა და გამჭვირვალობის სპექტრები. ნაჩვენებია, რომ $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ ფირების შთანთქმის კილის ფორმირებაში მონაწილეობას იღებენ ელექტრონების პირდაპირი და არაპირდაპირი ზონათაშორისი გადასვლები შესაბამისად 1.2 ევ და 2.5 ევ ენერგიებზე, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ისა და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის შთანთქმის კოეფიციენტების სისწორული ანალიზით შეფასებულია მათი აკრძალული ზონის სიგანე შესაბამისად არანაკლებ 2.8 ევ და არანაკლებ 2.9 ევ.

7. პირველად შესწავლილია $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ისა და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის კადმიუმით და ტყვიით ლეგირებული ფირების ფოტოგამტარებლობისა და ფოტო ემპ-ს სპექტრალური და ტემპერატურული დამოკიდებულებები. ნაჩვენებია, რომ ფოტომგრძნობიარობაში ძირითად როლ თამაშობენ აქცეპტორული დონეები, რომლებიც წარმოიქმნებიან კათიონურ ქვემესერში მათი კომპენსაციით კადმიუმია ან ტყვიის მინარევის შეყვანის დროს.

8. კადმიუმით ლეგირებულ $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის ფირებში შესწავლილია ფოტოგამტარებლობის ხანგრძლივდროიანი რელაქსაცია. შეფასებულია რელაქსაციური ბარიერის სიდიდე – 0.12-0.28 ევ, დადგენილია ტულიუმის ვაკანსიით შექმნილი აქცეპტორული დონის იონიზაციის ენერგია.

9. სრული გახეხვის მეთოდით შესწავლილია $\theta\text{-Tm}_2\text{S}_3$ -ის, $\gamma\text{-Pr}_2\text{S}_3$ -ისა

და $\gamma\text{-Nd}_2\text{S}_3$ -ის ფირების ფარდობითი მექანიკური სიმტკიცე. ნაჩვენებია, რომ ფირების მიღების პროცესში ფუძეშრის ტემპერატურეს გაზრდა იწვევს მექანიკური სიმტკიცის ზრდას. დადგენილია, რომ გამოყენებული ფუძეშრის მასალა (სილიციუმი, სიტალი, ლეიკოსაფირონი) არსებით გავლენას ახდენს დაფენილი ფირების ფარდობით მექანიკურ სიმტკიცეზე და იზრდება თანმიმდევრობით სილიციუმი–სიტალი–ლეიკოსაფირონი.

სამეცნიერო ლიტერატურაში არსებული მონაცემებისა და მოცემულ ნაშრომში შესრულებული სამუშაოს შედეგების ანალიზი საშუალებას იძლევა დაისახოს იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდების პრაქტიკული გამოყენების პერსპექტივები. იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდები წარმოადგენენ დიელექტრიკებს მაღალი ოპტიკური გამჭვირვალობის უბნით. მათი ლეგირება განსაკუთრებით კადმიუმით მნიშვნელოვნად ზრდის ამ მასალების ფოტომგრძნობიარობას და პერსპექტიულს ხდის მათ გამოყენებას შესაბამისი ფოტომგრძნობიარე ხელსაწყოების შესაქმნელად. იმე-ს ერთნახევრიანი სულფიდები ასევე პერსპექტიული თერმოელექტრული მასალებია. ისინი ხასიათდებიან მაღალი თერმოელექტრული ეფექტურობით.

ნაშრომში მიღებული შედეგები უთუოდ ხელს შეუწყობს იმე-ის შენაერთების შესწავლას და მყარი ტანის ფიზიკის მრავალი საკითხის ახლებურ გააზრებას.

სამუშაოს ძირითადი შედეგები გამოქვეყნებულია შემდეგ პუბლიკაციებში:

1. 3. 3.U. Джабуа, Т.С. Лочошвили, М.Г. Тетелашвили, К.Д. Давитадзе, Г.А. Мазмишвили, Л.Н. Глурджидзе. Приготовление тонких пленок полуторного сульфида тулия. Сообщения АН Грузии, т. 150, №1, с. 106-107, 1994.
2. A.V.Gigineishvili, Z.U.Dzhabua, K.D.Davitadze, L.N.Glurdzhidze. Optical properties of Tm_2S_3 thin films. Thin Solid Films, 261, 1995, p.248-250.
3. Z. Jabua, T. Dadiani, K. Davitadze, M. Stamateli. Mechanical strength of some rare earth sulphide and antimonide thin films. GEN, Novel Materials, p.26-30, 2006.

4. З.У.Джабуа, Т.О.Дадияни, А.В.Гигинеишвили, М.Ю.Стаматели, К.Д.Давитадзе, Г.Н.Илуридзе. Оптические и фотоэлектрические свойства нелегированных и легированных кадмием и свинцом тонких пленок полуторного сульфида неодима. ФТТ, т.48, вып.8, с.1397-1400, 2006.
5. K. Davitadze. Photoelectrical properties of cadmium- and lead-doped thulium sesquisulfide thin films. Internacional conference "Spin electronics: Novel physical phenomenon and materials" Georgia, 2007.
6. К.Д. Давитадзе, Л.И. Лучков, З.У.Джабуа. Долговременная релаксация фотопроводимости в легированных кадмием пленках Tm_2S_3 . В печати.

შ ი ტ ე რ ა ტ უ რ ა

1. Жузе В.П. Оптические свойства редкоземельных полупроводников. ЖВХО им. Д.И. Менделеева. 1981, т. XXVI, №6, с.95-102
2. Миронов К.Е., Камарзин А.А., Соколов В.В., Васильева И.Г., Попова Е.Д. Сульфиды редкоземельных металлов. В кн. Редкоземельные полупроводники. Баку, ЭЛМ, 1981, с.52-92
3. Голубков А.В., Гончарев Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л., Наука, 1973, 260 с.
4. Голубков А.В., Сергеева В.М. О существовании областей гомогенности монокхалькогенидов редкоземельных элементов. ЖВХО им. Д.И. Менделеева, 1981, т. XXVI, №6, с.45-53
5. Ярембаш Е.И., Елисеев А.А. Халькогениды редкоземельных элементов. Синтез и кристаллизация. М., Наука, 1975, с.258.
6. Елисеев А.А., Кузьмичева Г.М., Линде С.А. Синтез и рентгенографические исследования сульфидов иттербия. Труды МИТХТ им. М.В. Ломоносова, 1973, №3, вып.1, с.35-42.
7. Didchenko R., Gortsema F.P. Some electric and magnetic properties of rare earth monosulfides and nitrides. J. Phys. Chem. Solids. Pergamon press. 1963, v.24, p. 863-870.
8. Parapodits C., Suryanarayanan R. Preparation of rare earth chalcogenide thin films by the co-evaporation technique. J. Cryst. Growth., 1972, 13/14, p. 389-392.
9. Paparodits C. Preparation of rare earth chalcogenide thin films. J. Cryst. Growth., 1972, 13/14, p.106-109.
10. Suryanarayanan R., Ferre J., Briat B. Low-temperature optical absorption and magnetic circular dichroism of YbTe thin films. Phys. Rev (b), v.9, p.554-557.

11. Francillon M., Jerome A., Achard J.C., Melfait G. Pesistivitet proprietates optiques sous pression normale resistivite sous haut pression de monochalkogenures d'ytterbium divalent. J.de Phys., 1970, t.31, p.709-717.
12. Guittard M., Chimie minerale-Domains d'homogenete de type NaCl formes les monosulfures des terres rares. Compt. rend. ac. sci. Paris, 1995, t261, p. 2109-2114.
13. Радзиковская С.В., Марченко В.Н. Сульфиды редкоземельных металлов и актинидов. Киев. Наукова Думка, ИПМ АН УССР, 1966, с.140-145.
14. Гризик А.А., Елисеев А.А., Толстова В.А., Шмидт Е.В. Синтез и рентгенографические исследования сульфидов диспрозия. ЖНХ, 1992, т.17, с. 11-15.
15. Васильцев В.К., Камарзин А.А., Дорощенко Н.А. Способ приготовления полупроводников РЗЭ. Авторское свидетельство №167498, бюлл.№2, 1965.
16. Suryanarayanan R., Brun G. A compact multi-source multi-substrate evaporator for thin films studies of rare earth sulfides. Thin Solid films, 1976, v.35, p. 263-271.
17. Кехайов Т.Д. Приготовление тонких пленок моносulfида иттербия, диспрозия и полупроводникового сульфидов самария, иттербия и диспрозия и исследование их некоторых физических свойств. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Тбилиси, 1980, 192с.
18. Иванченко Л.А. Исследование некоторых оптических характеристик халькогенидов РЗЭ. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук. Киев, 1972, с.28.
19. Садовская О.А., Елисеев А.А., Павлов А.В. Получение пленок моносulfидов европия и иттербия и полупроводникового сульфидов гадолиния. Тезисы докладов III Всесоюзной конференции по физике и химии редкоземельных полупроводников. Тезисы докладов. Тбилиси, 1983 г., с.111.
20. S. Harai, K. Suzuki, K. Shimakage, S. Nishimura, Y. Uemura, M. Mitomo. Preparation of $\text{-Pr}_2\text{S}_3$ and $\text{-Nd}_2\text{S}_3$ powders by sulfurization of Pr_6O_{11} and Nd_2O_3 powders using CS_2 gas, and their sintezing. J.Japan Inst.Metals. **67**, N1, (2003), p.15-21.
21. Н.В. Лугуева. Теплопроводность поликристаллов соединений A^2B^6 и сульфидов РЗЭ. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физ.-мат. наук. Махачкала, 2006г.
22. Самсонов Т.В. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов с неметаллами. М., Металлургия, 1964, 244с.
23. Батиров Т.М., Верховская К.А., Карамзин А.А., Маливицкий Ю.М., Лисован В.И., Фридкин В.М. Объемный фотовольтаический эффект и фотопроводимость в сульфидов редкоземельных металлов. ФТТ. 1992, т.24, с.1313-1317
24. Шапшиева Н.Л., Кузьмичева Г.Л., Исканова Т.Г., Елисеев А.А. Термоэлектрические свойства сульфидов иттербия. Изв.АН СССР. Неорг.мат., 1978, т.14, с.21-26.
25. Борисов С.В., Подберезская Н.В., Первухина Н.В., агарилл С.А. Особенности кристаллического строения полиморфных модификации Tm_2S_3 и близких по составу соединений. ЖСХ, 1998, т.39, №4, с.669-675.

26. Лугуев С.М., Лугуева Н.В., Соколов В.В. Теплопроводность с избыточным содержанием гадолиния. ФТТ, 2000, т.42, вып.6.
27. Ebisu S., Iijima Y., Iwasa T., Nagata S. Antiferromagnetic transition and electric conductivity in α -Gd₂S₃. J.Physics and Chemistry of solids, 2003, v65, N6, p.1113-1120.
28. Кричевцов Б.Б. Анизотропия линейного и квадратного по магнитному полю двупреломления света в редкоземельных полупроводниках γ -Ln₂S₃ (Ln =Dy, Pr, Gd, La). ЖЭТФ, 2001, т.119, вып.5, с.954.
29. Кертман А.В. Оптическая сульфидная керамика. СОЖ (Соросовский – Образовательный Журнал), 2000, №2, с.93-98
30. Suryanarayanan R. Valence related optical and other studies of Sm and Tm chalcogenides. Phys.Stat.Sol.(b), 1978, v.85, p.9-25.
31. Глурджидзе Л.Н., Гигинеишвили А.В., Бжалава Т.Л., Санадзе В.В. Оптические свойства тонких пленок полупрозрачного сульфида иттербия у края фундаментального поглощения. ФТТ, 1982, т.24, с.1844-1848.
32. Жузе В.П., Калинин М.Г., Сидоров К.К., Старцев Г.П., Шелых А.И. Оптические свойства и электронная структура моносulfида самария. ФТТ, 1978, т.20, с.3049-3054.
33. Гигинеишвили А.В., Кехайов Т.Д., Глурджидзе Л.Н., Санадзе В.В. Спектры отражения и прозрачности тонких пленок полупрозрачного сульфида диспрозия. Тезисы докладов XI республиканской научно-методической конференции физиков высших учю зав. ГССР. Тбилиси, 1980, с.84
34. Henderson J.R., Muramoto, Loh E., Gruber J.B. Electronic structure of rare sesquisulfides crystals. J.Chem.Phys., 1967, v.47, p.3347-3356.
35. Henderson J.R., Muramoto, John B., Gruber J.B., Menzel R. Optical spectrum of crystals Nd₂S₃. J.Chem.Phys. 1970, v.52, p.2311-2314.
36. Марченко В.И., Сердюк В.Д. Получение и исследование свойств соединений РЗМ. Сборник трудов под редакцией Г.В.Самсонова. Киев, 1975, с.38-64.
37. Kurnik S.W., Mayer C. Optical spectrum of Ce₂S₃. J.Phys. and Chem. Solids, 1964, v.25, p.15-19.
38. В.В.Слущкая. Тонкие пленки в технике СВЧ. М., Советское радио, 1967, 456 с.
39. Рид С. Электронно-зондовый микроанализ. М., Мир, 1987, 423с.
40. Методы анализа поверхностей. Под ред. А.Зандерна, М., Мир, 1979, 240с.
41. გიგინეიშვილი ა.ვ. ზოგიერთი იშვიათი ელემენტების ოპტიკური თვისებები და ზონური სტრუქტურის პარამეტრები. დისერტაცია ფიზიკა-მათემატიკის მეცნიერებათა დოქტორის სამეცნიერო ხარისხის მოსაპოვებლად. თბილისი, 1997წ, გვ.34-38.
42. Кордона М. Модуляционная спектроскопия. Пер. с английского языка под редакцией Н.А.Коплянского. М., Мир, 1972, 416 с.

43. Уханов Ю.Н. Оптические свойства полупроводников. М., Наука, 1977, 336 с.
44. Хирс Д., Паунд Г. Испарение и конденсация. Пер.с англ. М., Металлургия, 1966.
45. Холломон Д., Тарнбалл Д. Образование зародышей при фазовых превращениях. Успехи физики металлов. Пер.с англ., М., Металлургия, 1959, т.1, 304с.
46. Набока Н.М., Палатник Л.С., Шевченко В.Я. Структура и свойства тонких пленок на основе соединений РЗЭ. ЖВХО им. Д.И.Менделеева. т. XXVI, №6, 1981, с.31-39.
47. Джабуа З.У., Лочшвили Т.С., Тетелашвили М.Г., Давитадзе К.Д., Мазмишвили Г.А., Глурджидзе Л.Н. Приготовление тонких пленок полуторного сульфида тулия. Сообщ.АН ГССР, 1994, т.150, с.107.
48. Gigineishvili A.V., Dzhabua Z.U., Davitadze K.D., Glurdzhidze L.N. Optical properties of Tm_2S_3 thin films. Thin Solid Films, 1995, v.261, p.148-150.
49. Кузмичева Г.М., Старина Е.И., Хлюстова С.Ю., Чернышев В.В. Кристаллическая структура $\Theta-Tm_2S_3$. Журнал неорганической химии, 1990, т.35, вып.4, С.869-873.
50. Jabua Z.U., Davitadze K.D., Dadiani T.O., Gigineishvili A.V., Stamateli M.I. Preparation, alloying, optical and photoelectric properties of Neodium sesquisulphides. GEN, 2004, N3, p.27-35.
51. Flahaut J., Guittard M., Patrie M. Les polisulfures des elements des terres rare. Bull. Soc. Chim. France. 1959, N11-12, p.1917-1920
52. Елисеев А.А., Успенская С.Н., Федоров А.А. О кристаллической структуре полуторных сульфидов РЗЭ. ЖСХ, 1972, т.13, с.77-80.
53. Жузе В.П., Камарзин А.А., Карин М.Г., Сидоркин К.К., Шелых А.Н. Оптические свойства и электронная структура сесквисульфатов редкоземельных металлов в области фундаментального поглощения. ФТТ, 1999, т.21, с.3410-3425.
54. Константинов В.Л., Скорняков Г.П., Камарзин А.А., Соколов В.В. Оптические свойства монокристаллов La_2S_3 . Изд. АН СССР, Неорг.мат., 1978, т.14, с.843-851.
55. Глурджидзе Л.Н., Кехайов Т.Д., Бжалава Т.Л., Джабуа З.У., Санадзе В.В. Оптические свойства тонких пленок полуторного сульфида свмврия. ФТТ, 1979, т.21, №11, с.3496-3499.
56. Glurdjidze L.N., Kechaiov T.D., Gzirishvili D.G., Bzalava T.L., Sanadze V.V. Phys.Stat.Sol. (Russ), 1980, 22, 3, p.660.
57. Gzirishvili D.G., Tsvitsivadze D.M., Sanadze V.V., Glurdjidze L.N. Bull.Acad.Sci.Georgia, 1981, 104, 1, p.37.
58. Biub R. Fotoconductivity of status solidi (IL, Moscow, 1962).
59. Glurdjidze L.N., Gzirishvili D.G., Koshoridze S.I., Jabua Z.U., Sanadze V.V. Phys.Stat.Sol.(Russ.), 1982, 24, 5, p.1403.

60. Jabua Z.U., Dadiani T.O., Gigineishvili A.V., Stamateli M.I., Davitadze K.D., Iluridze G.N. Phys.Stat.Sol. (Russ.), 2006, 48, 6, p.1397.
61. Смирнов Н.А. Редкоземельные полупроводники – перспективные развития и применение. Журнал Всесоюзного химического общества им.Д.И.Менделеева, 1981, т.26, №6, с.602-611.
62. Жузе В.П., Камарзин А.А., Соколов В.В., Моловицкая Ю.Н., Бульченко В.П., Смирнов И.А., Шелых А.Н. Пьезоэлектрический эффект в Ln_2S_3 . Письма в ЖЭТФ. 1980, т.6, №23, с.1431-1432.
63. Джабуа З.У., Глурджидзе Л.Н., Дадани Т.О., Санадзе В.В. Легирование тонких пленок полутормного сульфида кадмием. Сообщения АН ГССР, 1981, Т.104, №3, с.669-671.
64. Шенкман Б.К., Шик А.Я. Долговременные релаксации и щсфеочная проводимость в полупроводниках. Физика и технология полупроводников, 1976, т.10, №2, с.209-2033.
65. Физические свойства чфькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973).
66. Глурджидзе Л.Н., Пзиришвиди Д.Г., Вжфбуа З.У., Санадзе В.В. ФЭЕ, 25, 3, С.935 (1983).
67. Кембелл Д. Механические свойства тонких пленок. В кн.: Технология тонких пленок. т.2, М., «Советское радио», 1977, с.255-261.
68. Синельников К.Д., Шкляровская Н.Н. Зависимость механической прочности алюминиевых покрытий от температуры стекло-подложки. Труды физического отделения физико-математического факультета Харьковского Государственного Университета им. А.М.Горького, 1950, т.2, с.9-15.
69. Марченко В.Н., Самсонов Г.В. Тепловое расширение некоторых сульфидов РЗМ. ФТТ, 1963, т.15, с.631-635.
70. Лашкарев Т.В., Дудкин Е.М., Падерно Ю.Б. Сб.:Химическая связь в полупроводниках и термодинамика. Минск, Наука и Техника, 1966, с.281-302.
71. Тауц Я. Оптические свойства полупроводников. М., Наука, 1977, с.366.
72. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. М., Наука, 1974, с.158,
73. Технология тонких пленок. т.1. Под Редакцией Л.Майселла, Р.Гленга. Перевод с английского под редакцией М.И.Елинсова, Г.Г.Смолка, М., Сов.радио, 1977, с.37-49.
74. Логинов Г.М., Сергеева В.М., Брыжина М.Ф. Антиферромагнетизм моносульфидов Gd, Dy и Er, ЖЭТФ, 1996, т.59, с.1948-1951.
75. Bader S.D., Phillips N.E., Machan D.B. Heat capacity and receptivity of metallic SmS at high pressure. Phys. rev. B., 1973, v.7, p.4686-4689.
76. Brixner L.H. Structure and electrical properties of some new rare earth arsenides, antimonides and tellurides. J.Inorg.Nucl.Chem., 2000, v.15, p.199-201.
77. Flahaut J., Domange L., Guittard M., Lories J. Les sulfures d'ytterbium. Bull Societe

Chim. France, 1962, t. 241, p. 102-105.

78. Eatough N. L., Webb W. A., Hall H. T. High pressure, Th_3P_4 type polymorphs of rare earth sesquichalcogenides. J. Inorg. Nucl. Chem. 1969. v. 8. p. 2069-2071.